ISSN: En trámite

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 10, número 10, enero-diciembre 2024

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

Publicación Anual

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

CBIA

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA Año 10, Número 10, enero-diciembre de 2024, 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: Dr. Gerardo Chávez Esquivel, Dirección electrónica: gce@azc.uam.mx, Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título No. 04-2022- 090716580800-102, ISSN en trámite mediante el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: Dr. Gerardo Chávez Esquivel, Presidente del Comité Editorial, Departamento de Ciencias Básicas, Unidad Azcapotzalco. Fecha de la última modificación: 31 de diciembre de 2024. Tamaño del archivo 41.6 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

Dra. Yadira Zavala Osorio
RECTORA DE UNIDAD

Mtro. Salvador Ulises Islas Barajas
SECRETARIO DE UNIDAD

...

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Dr. Rafael Escalera Pérez
DIRECTOR DE LA DIVISIÓN

Dra. Maricela Claudia Bravo Contreras
SECRETARIA ACADÉMICA

Dr. Ricardo Teodoro Páez Hernández
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Ernesto Rodrigo Vázquez Cerón
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA

M. en C. Carlos Rogelio Tapia Medina
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Dr. Luciano Roberto Fernández Sola
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Dr. Leonardo Daniel Sánchez Martínez
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE SISTEMAS

DIRECTORIO EDITORIAL

Dr. Gerardo Chávez Esquivel
PRESIDENTE DEL COMITÉ EDITORIAL

M. en C. Hermilo Benito Goñi Cedeño
SECRETARIO

M. en C. Margarita Chávez Martínez
COORDINADORA EDITORIAL

Dr. Gerardo Chávez Esquivel
M. en C. Hermilo Benito Goñi Cedeño
M. en C. Margarita Chávez Martínez
M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
M. en C. Erasmo Flores Valverde
Dra. Marisol Espinoza Castañeda
M. en C. Felix Antonio Naranjo Castañeda
M. en C. Gumercinda Corona Álvarez
Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Dra. Johanna Patricia Camacho González
COMITÉ EDITORIAL

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

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

Lic. Juan Ramírez Godínez
Lic. Nicolas Pérez Diego
REPOSITORIO INSTITUCIONAL ZALOAMATI

EDITORIAL

La *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, una publicación anual de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), presenta con orgullo su décima edición correspondiente al año 2024. Este número incluye un total de 115 artículos distribuidos en 5 artículos de divulgación, y 110 de investigación. Los artículos de investigación están organizados en cinco temáticas principales: Un artículo de Ciencias Afines, cinco artículos de Educación Química, 19 artículos de Química Ambiental, 70 artículos de Química de Materiales y 15 artículos de Química de la Vida. Todos los artículos fueron rigurosamente evaluados por pares externos, integrantes de nuestro Comité Científico Evaluador, asegurando la calidad y relevancia de los contenidos. Algunos de los artículos más destacados por temática se encuentran en Educación Química el trabajo intitulado *"Recursos visuales para el aprendizaje de la Química como estrategia de enseñanza"*, desarrollado por investigadores de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, donde se explora cómo los recursos visuales pueden mejorar significativamente el aprendizaje en química. En Química Ambiental el trabajo de *"Escalamiento piloto en el tratamiento de un agua residual textil mediante un proceso foto-Fenton"*, realizado por investigadores del Instituto Tecnológico de Toluca evaluaron el tratamiento de efluentes textiles utilizando el proceso foto-Fenton, considerando las variaciones estacionales de las muestras analizadas. En Química de Materiales el trabajo de *"Hidrogenación de ácido levulínico con ácido fórmico catalizada por un óxido mixto de rutenio"*, realizado por científicos de la UAM-Iztapalapa, analiza la actividad catalítica de un óxido mixto de rutenio en la producción de γ-valerolactona mediante la hidrogenación de ácido levulínico con ácido fórmico como fuente alternativa de hidrógeno. En Química de la Vida con el trabajo *" Efecto de la albahaca (Ocimum basilicum.) en embriones de pollo tratados con extracto de ruda (Ruta chalepensis)"*, desarrollado por investigadores de Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Biología, FES Iztacala, donde demuestran la existencia de moléculas capaces de alterar el desarrollo embrionario de mamíferos o aves. Agradecemos profundamente a todos los autores y coautores por confiar en esta revista como plataforma para difundir sus resultados e investigaciones. Su valiosa contribución nos permite seguir fomentando el avance del conocimiento en el ámbito de la química.

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR

No.	Nombre	Institución	País
1	Acevedo Ramírez Perla María del Carmen	Universidad Nacional Autónoma de México	México
2	Agacino Valdés Esther	Universidad Nacional Autónoma de México	México
3	Alfaro Fuentes Ricardo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
4	Aguirre Suárez José Florentino	Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.S. de C.V.	México
5	Alpízar Ramos María del Socorro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
6	Álvarez Pérez José Raziel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
7	Ávila Córdoba Liliana Ivette	Universidad Autónoma del Estado de México	México
8	Avilés Flores Martha	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua	México
9	Ayala Márquez Rubén Darío	GBC Scientific Equipment de México, S.A. de C.V.	México
10	Bencomo Trejo Daniel Gerardo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, Chihuahua	México
11	Bermudez García Eva Patricia	Universidad Nacional Autónoma de México	México
12	Bernabé Pineda Margarita	Universidad de la Cañada, Oaxaca	México
13	Camacho Dávila Alejandro Alberto	Universidad Autónoma de Chihuahua	México
14	Camacho Díaz Brenda Hildeliza	Instituto Politécnico Nacional	México
15	Camacho González Johanna Patricia	Universidad de Chile	Chile
16	Campos Vidal Yrvinn	Instituto Politécnico Nacional	México
17	Castilla Hernández Patricia	Universidad Autónoma Metropolitana	México
18	Colmenares Landín Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
19	Contreras Bello Olga	GBC Scientific Equipment de México, S.A. de C.V.	México
20	Cordero Vargas Alejandro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
21	Corona Álvarez Gumercinda	Instituto Politécnico Nacional	México
22	Corona Becerril David	Universidad Nacional Autónoma de México	
23	Cosio Castañeda Carlos	Universidad Autónoma del Estado de México	México
24	Crisóstomo Lucas Carmela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
25	Cruz Olivares Julián	Universidad Nacional Autónoma de México	México
26	Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio	Universidad de los Andes	Venezuela

27	Ezeta Mejía Araceli	Instituto Politécnico Nacional	México
28	Flores Álamo Marcos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
29	Fresán Orozco María Cristina	Universidad Autónoma Metropolitana	México
30	Galán Vidal Carlos Andrés	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
31	Galindo Pérez Moisés Job	Universidad Nacional Autónoma de México	México
32	García Bassoco David	Universidad Nacional Autónoma de México	México
33	García García Wendy Ivone	Universidad Nacional Autónoma de México	México
34	García Márquez Alfonso Ramón	Universidad Nacional Autónoma de México	México
35	García Mejía Tania Ariadna	Universidad Nacional Autónoma de México	México
36	García Orozco Iván	Universidad Autónoma del Estado de México	México
37	García Ortega Héctor	Universidad Nacional Autónoma de México	México
38	García Ramos Juan Carlos	Universidad Autónoma de Baja California	México
39	Gerlach Barrera Luis Ernesto	Universidad de Sonora	México
40	Gómez García José Francisco	Universidad Nacional Autónoma de México	México
41	González Chávez José Luz	Universidad Nacional Autónoma de México	México
42	Guillén Guillén Marilia	Universidad de Los Andes	Venezuela
43	Gutiérrez Aguilar Manuel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
44	Gutiérrez Amador María del Pilar	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
45	Hernández Vázquez Liliana	Universidad Autónoma Metropolitana	México
46	Leal Lozano Libertad	Universidad Autónoma de Nuevo León	México
47	Leal Silva Rosalba	Universidad Autónoma del Estado de México	México
48	León Cedeño Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
49	López Balbiaux Nayeli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
50	Maldonado Hermenegildo Ana Laura	Universidad Nacional Autónoma de México	México
51	Márquez López José Alfredo Rutilio	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
52	Martínez Silva Ana Valeria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
53	Mendoza Ruiz Carlos Ignacio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
54	Miranda Hernández Margarita	Universidad Nacional Autónoma de México	México
55	Morales Morales Jimmy Alexander	Universidad Santiago de Cali	Colombia
56	Morgado Moreno Jorge	Universidad Nacional Autónoma de México	México
57	Palacios Espinosa Juan Francisco	Universidad Autónoma Metropolitana	México
58	Palma Tirado Ana María	Instituto Tecnológico de Celaya	México
59	Pavón Romero Sergio Humberto	Universidad Autónoma del Estado de México	México

60	Pérez Camacho Mariano	Universidad Nacional Autónoma de México	México
61	Poisot Vázquez Martha Emilia	Universidad del Papaloapan	México
62	Radilla Chávez Juan	Universidad Politécnica del Valle de México	México
63	Ramírez Serrano Armando	Universidad Autónoma del Estado de México	México
64	Raviolo Andrés	Universidad Nacional de Río Negro, Bariloche	Argentina
65	Reyes Cruz Víctor Esteban	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
66	Reyes Trejo Lino Joel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
67	Robinson Fuentes Virginia Ángeles	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo	México
68	Rodríguez García Tomás	Instituto Politécnico Nacional	México
69	Salas Reyes Antonio Enrique	Universidad Nacional Autónoma de México	México
70	Sandoval Flores Lidia	Universidad Autónoma del Estado de México	México
71	Sánchez Pérez Ana Lilia	Universidad Autónoma Metropolitana	México
72	Soledad Farré Andrea	Universidad Nacional de Río Negro	Argentina
73	Shimizu Durán César	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán	México
74	Silva León Isabel del Socorro	Universidad Autónoma De Campeche	México
75	Suárez García María Andrea	Universidad Nacional Autónoma de México	México
76	Tavizón Alvarado Gustavo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
77	Torres Hernández Ana Elizabeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
78	Vega Zavala Abraham	Universidad Nacional Autónoma de México	México
79	Velásquez García Ruth	Universidad Pedagógica Nacional	México
80	Zacahua Tlacuatl Gregorio	Instituto Politécnico Nacional	México
81	Zamora Rodea Emigdio Gregorio	Universidad Autónoma Metropolitana	México
82	Zumalacárregui Lourdes M.	Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echevarría	Cuba

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Artículos de Divulgación

Sección 2. Ciencias Afines

Otras Ciencias

Sección 3. Educación Química

Ambientes de Aprendizaje
Estrategias de Enseñanza Aprendizaje
Procesos de Evaluación Educativa

Sección 4. Química Ambiental

Legislación Ambiental
Química del Aire
Química del Agua
Química Verde
Residuos Peligrosos
Residuos de Manejo Especial

Sección 5. Química de Materiales

Catálisis
Cerámicos
Electroquímica
Fisicoquímica
Ingeniería Química
Metalurgia
Microscopía
Mineralogía
Nanoquímica
Polímeros
Química Inorgánica
Química Orgánica
Química de Superficies
Química Teórica

Sección 5. Química de la Vida

Bioquímica
Biotecnología
Microbiología
Química de Medicamentos y Salud
Química de Productos Naturales

Contenido

DIRECTORIO ... iii
DIRECTORIO EDITORIAL ... iv
EDITORIAL ... v
COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR ... vi
SECCIONES POR TEMÁTICA ... ix
ARTÍCULOS DE DIVULGACIÓN ... 15
¿Quién es el influencer más reconocido en el mundo de la investigación? ... 16
ABP en la química: una mirada a los elementos críticos ... 22
Comportamiento del campo magnético generado por la intensidad de corriente eléctrica como función de la geometría del conductor ... 31
Determinación del número de electrones transferidos en la reducción del agua ... 36
Recursos visuales para el aprendizaje de la Química ... 41
ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN ... 47
CIENCIAS AFINES ... 48
Otras Ciencias ... 49
Análisis de ciclo de vida de baterías alcalinas y baterías recargables de ion litio ... 50
EDUCACIÓN QUÍMICA ... 56
Ambientes de Aprendizaje ... 57
Representación social del concepto de aprendizaje de la química en los alumnos de ESIQIE IPN ... 58
Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje ... 65
Importancia de la incertidumbre en el estudio de caída libre empleando dos sistemas de medición ... 66
Uso del celular y una aplicación graficadora en el reforzamiento de conceptos básicos de funciones en la materia de precálculo. Caso ESIQIE – IPN – México ... 71
Procesos de Evaluación Educativa ... 83
Retos y logros en la implementación de exámenes parciales en línea de matemáticas, para alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN ... 84
Caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica de la ESIQIE IPN ... 96
QUÍMICA AMBIENTAL ... 104
Legislación Ambiental ... 105
Empleo de tablas dinámicas para sistematizar la categorización de los residuos químicos gestionados en la Facultad de Química, UNAM ... 106
Química del Aire ... 111
Evaluación de los perfiles de emisión de COVs de vehículos a gasolina y su impacto en la formación de ozono troposférico en la Ciudad de México ... 112
Dinámica de fluidos de nanopartículas en un reactor de oxidación atmosférica cilíndrico anular ... 116
Química del Agua ... 122
Propuesta de coagulante sintetizado a partir de *Moringa oleífera* para remover turbidez del río Magdalena, Ciudad de México ... 123
Escalamiento piloto en el tratamiento de un agua residual textil mediante un proceso foto-Fenton ... 132
Inactivación de Huevos de Helminto en aguas residuales municipales con oxidación avanzada (Método Fenton) ... 141

Determinación de derivados nitrogenados en un humedal sub-superficial en la UAM Azcapotzalco y su eficiencia en el tratamiento de estos compuestos 144
Identificación de los parámetros críticos del agua del Lago Tláhuac-Xico para su uso en riego 153
Studying heavy metals occurrence in groundwater in El Paso Texas, USA 161
Remoción de Cobalto (II) en medio acuoso empleando el hidróxido doble laminar HDL-Mg/Fe 167
SBA-15 como material sostenible para la eliminación de contaminantes presentes en agua 173
Análisis teórico de los mecanismos de degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales hidroxilo en medio acuoso 179

Química Verde 188
Innovación en terapias antidepresivas: complejo de β-ciclodextrina/eriocitrina producido en CO_2 supercrítico 189
Acondicionamiento de un reactor batch para su uso en la hidrólisis de lignocelulosa 194
Hidrólisis ácida y básica de bagazo de caña de azúcar y agave para la producción de biocombustibles 201
Gasificación de mezclas de residuos lignocelulósicos: estequiometría de la producción de gas de síntesis 206
Influencia de la relación agua/alcóxido y del ultrasonido en la síntesis sol-gel del TiO_2 212

Residuos Peligrosos 216
Neutralización de gases de óxido de nitrógeno, mediante reducción catalítica 217

Residuos de Manejo Especial 222
Diseño de una técnica electroquímica para recuperar platino y cobre a partir de residuos automotrices 223

QUÍMICA DE MATERIALES 232

Catálisis 233
Hidróxidos dobles laminares ZnAlNi con aplicación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol 234
Evaluación de un catalizador de Ag-Pt/Al_2O_3-WOx soportado sobre monolitos de cordierita en el sistema de SCR-NO con H_2-C_3H_8 241
Síntesis y caracterización de HTL'c MgAl-Zr1% para la captura y degradación del herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D), mediante el método de coprecipitación 246
Activación de O_2 sobre el catalizador Au_4Ag_2/MgO (100) 253
Estudio comparativo de los sólidos ácidos Al-MCM-41-SO_3H y MCM-41-PSSA 262
Prototipo de un sistema fotocatalítico de bajo costo utilizando TiO_2 para el tratamiento de contaminantes en un sistema acuoso 271
Síntesis sonoquímica y caracterización avanzada de óxido de zinc dopado con óxido de manganeso para aplicaciones en fotocatálisis 276
Degradación de Azul de metileno mediante la reacción tipo Fenton 283
Hidrogenación de ácido levulínico con ácido fórmico catalizada por un óxido mixto de rutenio 289
Producción de biodiesel empleando catalizadores de CaO dopados con Sr-Fe provenientes de cascarón de huevo 295

Cerámicos 303
Recubrimiento de SBA-15 funcionalizado como inhibidor de la corrosión del acero AISI 1018 304
Síntesis y estudio de propiedades eléctricas en $SrTiO_3$ dopado con magnesio 313

Electroquímica 324
Evaluación de inhibición a la corrosión del acero API 5L X52 en presencia de IRGAMET 42 en H_2SO_4 0.5M 325
Aplicación del quitosano en el diseño de recubrimientos protectores contra la corrosión 333
Evaluación electroquímica del *Tamarindus Indica* como inhibidor de la corrosión para un acero AISI de bajo carbono en H_2SO_4 344
Electroreducción de CO_2 con nanoestructuras de Ag@Sn y Ag@Bi obtenidas por nucleación y crecimiento de semilla 351
Efecto del catalizador $Ni_{0.1}$/Cu_2O-ZnO/C en la reducción electroquímica de CO_2 357
Evaluación electroquímica de una lactona bicíclica para la inhibición de la corrosión de un acero API 5L X52 en medio salino 364
Inhibición de la corrosión de un acero API 5L X70 de bases púricas en medio dulce 370
Inhibición de la corrosión con tierras raras de un acero API 5L X70 en medio salino 374

Síntesis y electrocatálisis de la nanoestructura core-shell Au-Rh con núcleo trisoctaédrico de Au en la reacción de reducción de oxígeno 380

Efecto del crecimiento de nanopartículas de Co en nanoestructuras core-shell Co-Pd en la reacción de oxidación de ácido fórmico 387

Evaluación antimicrobiana de recubrimientos activos comestibles de almidón-quitosano con encapsulados de aceites de romero y orégano 396

Caracterización de las propiedades electroquímicas del óxido de bismuto semiconductor mediante electrodos de pasta de carbono 403

Influencia de aditivos en la síntesis de cátodos de Co-Ni para la generación de H_2 en una celda seca 408

Fisicoquímica 413

Medición por láser de femtosegundos de las propiedades ópticas de materiales en película delgada: aplicaciones a conversión y transferencia de energía 414

Ingeniería Química 422

Acondicionamiento de zeolita natural para la adsorción de iones amonio 423

Evaluación de tanques agitados equipados con deflectores tubulares mediante PIV y modelos numéricos 429

Análisis estadístico para la preparación de adsorbente a base de cáscara de pistache amargo 438

Microscopía 443

Síntesis sonoquímica de nanoestructuras de TiO_2–Ni y su aplicación en la remoción de Cr(VI) 444

Metalurgía 450

Caracterización mecánica y microestructural de un acero AISI/SAE 1045 sometido a temple intercrítico 451

Mineralogía 456

Minerales autigénicos en rocas volcánicas del municipio de Tenango de Doria, Hidalgo, México 457

Pruebas físicas y caracterización de arcilla San Andrés, Zacatecas, México 470

Nanoquímica 480

Desarrollo de un sistema de medición de turbidez para el análisis de nanoemulsiones termosensibles 481

Caracterización óptica y biológica de nanopartículas de plata elaboradas por síntesis verde después del almacenamiento 488

Impacto de la incorporación de titanio en películas delgadas de Zn-BTC: síntesis, caracterización y aplicaciones potenciales 495

Evaluación de materiales híbridos y biohíbridos a base de hidróxidos dobles laminares ZnAl para la liberación de un antioxidante 500

Estudio *in-vitro* del híbrido ZnAl-NO_3 intercalado con ácido lipoico 505

Encapsulamiento de colorantes empleando óxidos dobles laminares 512

Síntesis, caracterización y evaluación antifúngica de recubrimientos comestibles de zinc/quitosano-goma guar usados para la preservación de aguacate Hass 519

Polímeros 528

Obtención de un material compuesto con cascarilla de arroz 529

Desarrollo de andamios poliméricos para ingeniería de tejidos por medio de métodos de fabricación avanzados 536

Nanofibras poliméricas con propiedades superhidrofóbicas 541

Estudios de la evaluación de diversos soportes poliméricos para la elaboración de una membrana polimérica de inclusión (PIM) 545

Propiedades físico-químicas y térmicas de biopelículas de alginato-pectina con refuerzo lignocelulósico obtenidas por vaciado en placa 552

Desarrollo y caracterización de una membrana nanoestructurada de quitina/poli(alcohol vinílico) por electrohilado 558

Síntesis y caracterización del polímero diacetilénico- cinámico como cadena principal y grupo cromóforo tolánico en cadena lateral con propiedades optoeléctronicas 563

Efecto del dispersante en la viscosidad de la pasta de compuesto de moldeo en lámina 570

Química Inorgánica 576

Síntesis y estudio de hexamolibdocromato(III) de piperidinio 577

Síntesis y estudio de dodecatungstofosfato y dodecatungstosilicato de ácido cianúrico protonado 581

Química Orgánica 586

Estudio de la reacción de heterociclización [3+2] en la síntesis de 6-metilbenzo[d]-nafto[1,2-b]furan-5,9-diol 587
Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de *S*-bencilmercapto-bencimidazoles como posibles agentes antidiabéticos 590
Síntesis de glucosil-1,2,3-triazoles derivados de 2-mercaptobenzimidazol como potenciales inhibidores de la enzima α-glucosidasa 597
Síntesis *S*-alenilbencimidazoles en medio acuoso empleando dodecilsulfato de sodio 605
Síntesis de un triazol derivado de glucofuranosa y bencil-2-mercaptobencimidazol 613
Obtención de un triazol derivado del carbohidrato glucosa y 2-mercaptobencimidazol bencilado 620
Obtención de un glicoconjugado, alofuranosatriazol estradiol 627
Síntesis del glicoconjugado derivado de alofuranosa-4-feniltriazol 633
Derivatización del α-D-glucofuranosatriazolestrona 638
Síntesis de glicoconjugado feniltriazol-xilofuranosa derivado de α-D-glucofuranosa 643
Síntesis del péptido cíclico MT-II metilado y acoplado a un heteroátomo de pirazol con posible actividad antitumoral 648

Química de Superficies 654

Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno y fósforo 655
Remoción de arsénico en sistema de columna por material híbrido adsorbente 660
Captura de CO_2 proveniente de un proceso de postcombustión utilizando estructuras metal orgánicas (MOF´S) 667
Acondicionamiento de una zeolita natural con nanohematita 673

Química Teórica 678

Estudio *in silico* de análogos de monastrol como agentes anticancerígenos inhibidores del receptor Eg5 679
Cálculo de la energía de adsorción del sulfuro de hidrógeno sobre la estructura Metal-Orgánica MFM-300(Sc) 683
Degradación de la Avermectina B_{1a} mediante la abstracción de hidrógeno a través del radical hidroxilo 689
Estudio teórico de las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$, $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$ 696
Estudio teórico empleando DFT de la adición de radicales hidroxilo, como evidencia de la degradación del colorante reactivo Black 5 702

QUÍMICA DE LA VIDA 710

Bioquímica 711

Estudio de las interacciones de compuestos fenólicos con lisozima en la formación de fibras amiloides 712
Identificación de una hidrofobina clase I a partir de *Agaricus bisporus*: producción de diferentes fibras tipo amiloide 719
Efecto de inhibidores químicos sobre la proteína fusionada G6PD::6PGL del parásito *Trichomonas vaginalis* 725
Caracterización cinética e inhibición de la enzima bifuncional G6PD::6PGL de *Giardia lamblia* 737

Biotecnología 754

Fitorremediación como una alternativa biotecnológica para la remediación del suelo agrícola contaminado por atrazina 755
Determinación de la capacidad de la especie *Helianthus annuus* para remover cromo hexavalente en suelo 763
Biosorción de triclosán en biomasa oleaginosa inactiva del hongo filamentoso *Rhizopus oryzae* CDBB–H–1187 769
Síntesis de (R)-2-cloromandelonitrilo utilizando hidroxinitrilo liasa de mamey 776
Adición de HCN a benzaldehído utilizando HNL de *Pouteria sapota* inmovilizada y reciclado 783
Aislamiento e identificación de levaduras silvestres involucradas en la producción de mezcal artesanal 790
Efecto de la temperatura en la sorción de sulfametoxazol por biomasa inactiva de *Rhizopus oryzae* CDBB–H–1877 797
Toxicidad en bacterias de nanopartículas de hierro dopadas con metales y de un agua residual tratada por fotocatálisis 804

Microbiología 810

Determinación de arsénico, fluoruro y coliformes en agua de pozo sometida a destilación solar 811

Química de Medicamentos y Salud 819

Extracción y evaluación de citotoxicidad in vitro del 5, 7, 4'-trihidroxi-3, 6, 3, 5'-tetrametoxiflavona (Flav1) a partir de *Tillandsia usneoides* 820

Química de Productos Naturales 827

Efecto de la albahaca (*Ocimum basilicum*) en embriones de pollo tratados con extracto de ruda (*Ruta chalepensis*) 828

ARTÍCULOS DE DIVULGACIÓN

¿Quién es el influencer más reconocido en el mundo de la investigación?

González Torres Julio César[1]*, Domínguez Soria Víctor Daniel[2], Cruz García Raúl[1], Poulain García Enrique Gabriel[1], Olvera Neria Óscar [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. 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/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Fotoceldas,
Michael Grätzel,
h-index

Keywords:
Photocells,
Michael Grätzel,
h-index

RESUMEN

En la actualidad, la evaluación de la influencia se ha vuelto relevante tanto en redes sociales como en el ámbito académico. Mientras que las redes sociales miden la influencia con likes, en la academia se utilizan otros indicadores como: el número de citas y el *h-index.* El Profesor Michael Grätzel destaca por su impactante *h-index* de 264, reflejando su relevante contribución a la ciencia con un total de 345,061 citas. Sus trabajos en el estudio de las fotoceldas han abierto un nuevo campo en la generación de energía sostenible, inspirando avances importantes en la ciencia con el desarrollo de estos materiales fotosensibles.

ABSTRACT

Currently, influence evaluation has become relevant in both social networks and academia. While social networks measure influence with likes and followers, in academia the number of citations and the *h-index* are used as the main indicators to evaluate the success. Professor Michael Grätzel stands out in the research world for his impressive *h-index* of 264, reflecting his outstanding scientific contribution, and influence, with 345,061 citations at the present. His research on solar photocells has offered a promising alternative for sustainable energy generation, inspiring advances in materials science and solar energy and paving the way towards a more sustainable and energy-independent future.

Introducción

¿Cómo se mide la influencia?

En las redes sociales el mecanismo para juzgar la influencia de las personas es a través de indicadores de involucramiento como: la cantidad de likes, visualizaciones y suscripciones al contenido publicado por el creador. A pesar de que no existe un consenso para determinar los parámetros para llamar a una persona influencer, podemos decir que principalmente depende de la cantidad de seguidores y las reacciones a su contenido. La influencia de estas personas llega al público en general debido a que casi cualquiera tiene acceso —con el teléfono móvil— a distintas plataformas.

Paralelamente, existe una red social más reducida con atributos peculiares a la que llamaremos la comunidad investigadora. Esta se encuentra formada por personas calificadas a través de sus grados académicos, que se dedican a la generación de conocimiento en diversas instituciones, como universidades y centros de investigación financiados de manera pública, privada o mixta. Estas instituciones cuentan a su vez con las credenciales para formar parte de esta comunidad. Por ejemplo, la Universidad Autónoma Metropolitana es una universidad financiada principalmente con recursos públicos, que además de impartir clases, fomenta y realiza investigación.

Al igual que en las redes sociales, *la comunidad investigadora* cuenta con mecanismos específicos para medir la influencia. El análogo al contenido de las redes sociales, en este mundo conformado por investigadoras e investigadores, es la publicación en plataformas altamente reguladas. Las más comunes son las revistas internacionales, sujetas a estrictos procesos de revisión, donde estas personas publican sus trabajos. A diferencia de las plataformas comunes de las redes sociales, donde es posible publicar cualquier contenido desde cualquier cuenta sin verificación, la publicación en estas revistas lleva un proceso de revisión exhaustivo que verifica: *(i)* que el contenido de los escritos esté enmarcado en una rama del conocimiento; *(ii)* que el contenido se base en el conjunto de conocimientos de dicha rama; *(iii)* en el caso de las ciencias exactas, que los resultados sean reproducibles y *(iv)* que además, la publicación aumente el conjunto de conocimientos de la disciplina. En otras palabras, que el contenido del artículo sea nuevo y que esté basado en la rama de la ciencia al que pertenece, además de ser reproducible. Las revistas realizan una revisión por pares. La publicación, que en la jerga de investigación se conoce como el artículo, es revisado por personas que se dedican a la misma área de estudio. Esta revisión se hace a ciegas: la editorial de la revista envía sus trabajos a un comité de expertos sin dar a conocer la identidad de los autores.

Ellos juzgan la pertinencia del artículo, ya sea que este se apruebe para su publicación —con o sin modificaciones—, o que éste sea rechazado. De igual manera, los autores no conocen la identidad de los árbitros. Una vez aprobado, el artículo se publica en una base de datos global, donde se lleva un registro del número de visitas, descargas y algo muy importante: el número de citas al artículo.

Una vez que el artículo se encuentra disponible en la base de datos, *la comunidad investigadora* puede acceder a éste, virtualmente desde cualquier parte del mundo. Existen diversos factores que hacen que el artículo cobre relevancia como el número de veces que se consulta y se descarga, pero, hay dos muy importantes: el renombre de la revista y la calidad del contenido del artículo. Revistas como *Nature* o *Cell* tienen un gran renombre, por lo que son la primera fuente de información de la comunidad, sin embargo, existen otras revistas que son lo que podríamos llamar de *nicho*: no existe gran audiencia porque los temas son muy particulares, no obstante, estas pueden ser de mucho renombre (Pacchioni G., 2018). Ejemplos de estas son las revistas de las editoriales del *American Physical Society* o la *Royal Society of Chemistry*.

La selección de la revista y la solidez de la investigación son factores clave para el alcance y el impacto del artículo. Sin embargo, el tema de investigación juega un rol igualmente crítico. A lo largo de la historia, los intereses por ciertos temas de investigación han reflejado los desafíos contemporáneos de la humanidad. Por ejemplo, la *termodinámica* ganó popularidad durante la revolución industrial, y la catálisis heterogénea cobró importancia con el desarrollo de tecnologías para la producción de gasolina a partir del petróleo. Hoy en día, el foco está en el desarrollo de energías limpias, subrayando la respuesta de la comunidad científica ante los problemas globales actuales. Cuando un artículo aborda un tema de amplio interés general, como el cambio climático, y se publica en una revista de renombre, no solo tiene altas probabilidades de ser consultado y citado, sino que también puede inspirar nuevas líneas de investigación. Otras personas se basarán en este trabajo para desarrollar sus propias investigaciones, citando el artículo original como parte fundamental de su marco teórico. De esta manera las personas no generan conocimiento de la nada, los investigadores deben reportar de manera específica en cuáles otros artículos se basaron para sus argumentaciones; este reporte genera las citas a los artículos previos. Esta es la moneda de cambio en la comunidad investigadora, las citas. La cita es el indicativo por excelencia de la relevancia de la investigación.

Desarrollo

¿Quién es la persona más influyente en la investigación científica?

En el vasto universo de la investigación académica, las bases de datos desempeñan un papel crucial al registrar y monitorear las citas de los trabajos científicos. Elsevier, una entidad líder en el ámbito de la publicación académica, ha desarrollado una base de datos que identifica a las y los investigadores más citados a nivel mundial, proporcionando así una valiosa perspectiva sobre quienes lideran el campo de la investigación. La versión más actualizada cuenta con todas las citas reportadas desde 1996 hasta 2022, y tiene información de las 100,000 personas más citadas que representan el 2% de toda la comunidad c. Esta selección se fundamenta en datos de Scopus hasta finales de 2022, analizados por Elsevier y el Laboratorio del Centro Internacional para el Estudio de la Investigación (ICSR Lab).

Por segundo año consecutivo, el Profesor Michael Grätzel emerge como la personalidad más influyente a nivel global, según Ioannidis J. P. A. (2022). Grätzel, cuyas credenciales académicas incluyen un grado en Química por la Universidad Libre de Berlín y un Doctorado en Ciencias Naturales en Fisicoquímica por la Universidad Técnica de Berlín, se desempeña en el Instituto de Tecnología Federal Suizo en Lausana, donde lidera el Laboratorio de Fotónica e Interfaces.

El Profesor Grätzel tiene un total de 345,061 citas, que, para poner en perspectiva, haremos uso de otras dos herramientas de medición: el *h-index* el cual mide, grosso modo, la relación entre el número de trabajos publicados respecto de las citas que estos generan; y el *c-score* que es un puntaje compuesto que toma en cuenta el número de citas, el *h-index* y papel que desempeña el autor en el artículo —tomado a través del orden de los autores—. El profesor Grätzel tiene un *h-index* de 264 y el *c-score* más alto como muestra la Tabla 1. ¿Pero, qué refleja el *h-index*? Según Hirsch J. E. (2005) —el creador de este índice—, una persona que después de veinte años de investigación alcanza un *h-index* de 20 habla de una buena actividad, con uno de 40 se habla de una persona con actividad destacada y alguien con un *h-index* mayor a 60 se refiere a un investigador único. Esto nos permite dimensionar que el *h-index* del Profesor Grätzel está muy por encima de la media general de toda la comunidad, lo cual lo convierte en el influencer académico por excelencia.

Tabla 1. Personas más influyentes en el ámbito de la investigación científica, (Ioannidis, J. P.A., 2023).

Nombre	*c-score*	Citas	*h-index*
Grätzel, Michael	5.5927	345,061	264
Wang, Zhong Lin	5.5090	241,481	233
Willett, Walter C.	5.4977	326,685	297
Kresse, Georg	5.4555	265,530	106
Kessler, Ronald C.	5.4506	247,805	232
Friston, Karl	5.4322	175,921	193
McEwen, Bruce S.	5.4086	145,945	184
Altman, Douglas G.	5.4081	504,556	239
Whitesides, George.	5.4058	234,624	218
Witten, Edward	5.4018	96,858	136

¿Cuál es su tema de investigación?

El tema de investigación del Profesor Grätzel es considerado, junto con los temas relacionados con la salud, uno de los más importantes para la humanidad: la generación de energía eléctrica a través de energía solar, la fotovoltaica.

Los dispositivos fotovoltaicos convierten la energía luminosa del sol en electricidad, habilitando una manera prometedora de mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Esto debido a que más del 90% de la energía eléctrica que utilizamos hoy en día proviene de la quema de hidrocarburos, lo que resulta en la liberación de grandes cantidades de CO_2, el principal responsable del cambio climático (Naciones Unidas, 2019).

A pesar de los esfuerzos internacionales como los protocolos de Kioto (Naciones Unidas, 2005) y el acuerdo de París (Naciones Unidas, 2018), destinados a limitar el calentamiento global a menos de 2°C para el 2032, ningún país ha cumplido plenamente con estos compromisos (Allen M. R. et al., 2022). En este contexto, la investigación de Grätzel se ha basado en los materiales utilizados en las celdas fotovoltaicas para aumentar su eficiencia de conversión de luz a electricidad.

Las celdas fotovoltaicas, o fotoceldas, constan de cuatro partes fundamentales como se muestra en la Figura 1: (i) los contactos, donde la carga eléctrica se conduce hacia la red; (ii) una capa antirreflejante para maximizar la captación de la luz solar, que además protege a la celda del medio ambiente; (iii) la capa cosechadora que es la generadora de electrones, y debido a su espesor (iv) una capa reflejante que mejora la eficiencia de conversión.

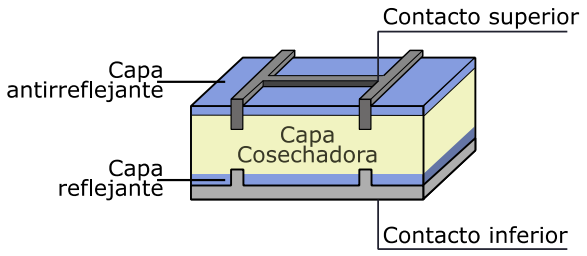


Figura 1. Esquema de una celda fotovoltáica.

La capa cosechadora de la fotocelda es crucial, ya que es donde la luz solar incide sobre los cristales semiconductores, excitando sus electrones. ¿Pero qué es un semiconductor? En contraste con los metales altamente conductores y los aislantes que prácticamente no conducen electricidad, los semiconductores ocupan un lugar intermedio. Su capacidad para conducir la carga depende de la energía con la que se les excite, un concepto representado en la teoría de bandas electrónicas. Podemos asociar las bandas como un conjunto de orbitales de los átomos que conforman un material cristalino, donde los electrones de los átomos se encuentran en la banda de valencia mientras que la banda de conducción se encuentra vacía.

En los metales, la banda de conducción y la banda de valencia se superponen permitiendo que los electrones se muevan con facilidad sin requerir una gran cantidad de energía. En contraste, en los aislantes hay una brecha significativa entre estas bandas, por lo que la transferencia de electrones entre éstas requiere de una gran cantidad de energía. En los semiconductores esta brecha es intermedia, por lo que se necesita una energía moderada para que los electrones "brinquen" de una banda a otra. Podemos visualizar esta situación como dos edificios cercanos: si la distancia es corta, un simple paso bastará para cruzar, pero si la separación es amplia, se necesitará un esfuerzo considerable para realizar el salto.

La luz visible, como la irradiada por el sol, está conformada por diferentes colores, que al descomponerse generan el arcoíris, como muestra la Figura 2. A cada color le corresponde una onda electromagnética con una frecuencia ν específica, que a su vez está relacionada con un valor de energía de la siguiente forma,

$$E = h\nu, \qquad (1)$$

donde h es la constante de Planck.

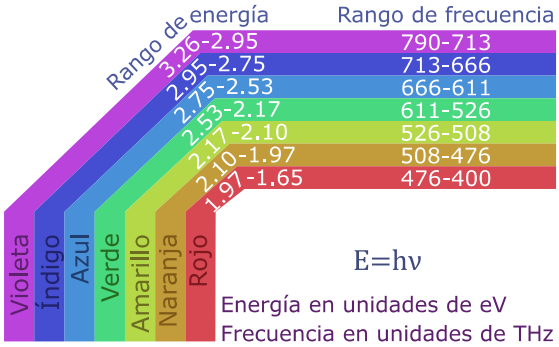


Figura 2. Esquema de los colores del arcoíris con el rango de frecuencias [THz] y el rango de energías [eV] para cada uno.

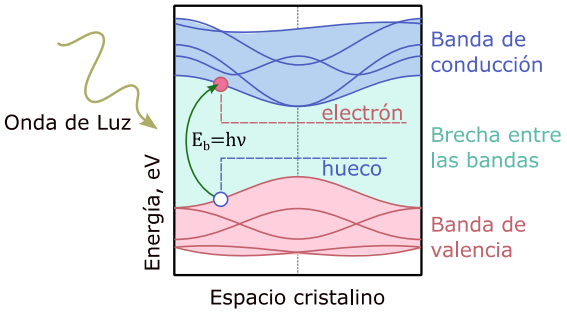


Figura 3. Esquema de la estrutura de bandas electrónicas en un semiconductor.

Si la energía de la luz solar que incide en el semiconductor es igual a la brecha energética entre las bandas (E_b), entonces los electrones, al abandonar la banda de valencia generarán en esta un hueco —la falta de un electrón—, como se ilustra en la Figura 3.

De esta forma, los portadores de carga, electrones y huecos se dirigen hacia los contactos —que son regularmente aleaciones de plata— generando la corriente eléctrica.

El desarrollo de las fotoceldas es genial ya que produce energía eléctrica a partir de la luz del sol. Sin embargo, el desafío principal de las fotoceldas radica en alcanzar una alta eficiencia energética y al mismo tiempo garantizar su estabilidad a largo plazo, con una vida útil superior a treinta años.

Pero no se puede tener todo, los semiconductores que exhiben una alta eficiencia con la mayor parte de la luz solar son inestables ya que se descomponen fácilmente con la humedad.

Por otro lado, los semiconductores más estables solo generan corriente eléctrica con luz ultravioleta, la cual está presente en cantidades limitadas. En las primeras celdas fotoeléctricas comerciales la capa cosechadora está compuesta de un semiconductor de óxido de silicio (SiO_2), sin embargo, para lograr una eficiencia rentable, este óxido debe alcanzar una pureza muy elevada, lo que aumenta significativamente los costos tanto ambientales como económicos de su producción.

Al investigar este fenómeno, Grätzel se enfrentó al desafío de desarrollar un material estable y eficiente para mejorar las fotoceldas. Al profundizar en la estructura electrónica de diversos materiales, ideó una solución innovadora al combinar un material que suministrara electrones a la banda de conducción con otro que garantizara la estabilidad y separación de los portadores de carga.

Esta nueva capa cosechadora, compuesta por moléculas colorantes disueltas en una solución iónica (electrolito) y un semiconductor, permite la absorción selectiva de fotones y la transferencia eficiente de electrones a la banda desocupada (Grätzel, 2003).

Los colorantes requieren de menor energía para excitar sus electrones que son transportados a la banda de conducción del semiconductor, por otro lado, los huecos generados se difunden a través de la solución iónica hasta la banda de valencia, alcanzando de esta manera los contactos, como se ilustra en la figura 4.

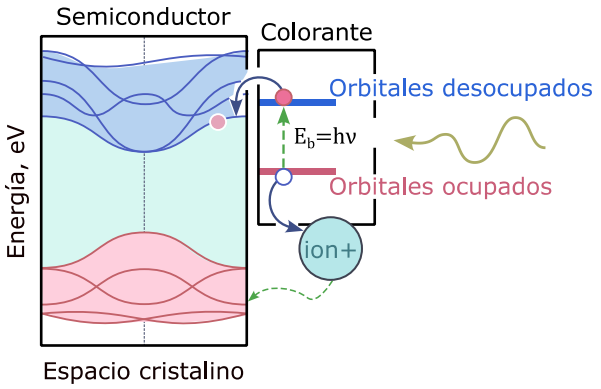


Figura 4. Esquema de la alineación de los estados electrónicos del semiconductor y el colorante en la celda de Grätzel.

Aunque la eficiencia de estos dispositivos aún está por debajo de las fotoceldas comerciales, su versatilidad ha permitido utilizarlos en recubrimientos para ventanas que generan electricidad y reducen el calor, entre otros usos.

La investigación de Grätzel ha sido reconocida con el Premio a la Tecnología del Milenio (Dye-sensitized solar cell, 2010), no solo por sus aplicaciones prácticas, sino también por su contribución al desarrollo de una nueva generación de fotoceldas más eficientes y estables. Su legado continúa inspirando avances en la ciencia de los materiales y la energía solar, allanando el camino hacia un futuro más sostenible y energéticamente independiente.

Conclusiones

En la era digital, la evaluación de la influencia ha adquirido un papel destacado en las redes sociales, impulsando la figura de los influencers. Sin embargo, en el ámbito académico, la medición de la influencia sigue otros parámetros, principalmente a través del número de citas que recibe la investigación de un científico. Una herramienta crucial en este contexto es el *h-index*, que ofrece una visión cuantitativa del impacto de la investigación.

El Profesor Michael Grätzel sobresale como uno de los investigadores más influyentes, como lo demuestra su impresionante *h-index* de 264. Este indicador refleja que ha publicado al menos 264 artículos, cada uno de los cuales ha sido citado al menos 264 veces, un logro extraordinario. Este nivel de reconocimiento no sorprende, dado que sus investigaciones acumularon hasta el año 2022 un total de 345,061 citas.

La línea de investigación generada por el Profesor Michael Grätzel en el campo de las fotoceldas es vital, ya que ofrece una alternativa prometedora para la generación de energía eléctrica a partir de la luz solar. Su enfoque innovador, que combina materiales para mejorar la eficiencia y estabilidad de las fotoceldas, ha sido fundamental en el desarrollo de tecnologías más sostenibles y económicamente viables.

El reconocimiento mundial de Grätzel como el investigador más influyente hace evidente el impacto de su revolucionario trabajo, estableciendo un estándar de excelencia en la investigación científica. Su legado inspira avances en la ciencia de los materiales y la energía solar. Especulativamente, su prominencia en el campo aumenta las posibilidades de que sea considerado para recibir el Premio Nobel en Química en los años por venir.

Referencias

Allen, M. R., Friedlingstein P, Girardin Cécile A. J., Jenkins S., Malhi Y., Mitch-ell-Larson E., Peters G. P., & Rajamani L (2022). Net Zero: Science, Origins, and Implications. Annu Rev Environ Resour.

Baas, J., Boyack, K., Ioannidis, J. P.A. (2021). August 2021 data update for "Updated science-wide author databases of standardized citation indicators". *Elsevier Data Repository*, V3.

Dye-sensitised solar cells. Millennium Technology Prize. (2022, November 15). https://millenniumprize.org/winners/dye-sensitised-solar-cells/

Gianfranco Pacchioni. (2018). The Overproduction of Truth. Oxford University Press (pp. 83-84).

Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4(2), 145–153.

Ioannidis, J. P.A. (2022). September 2022 data-update for "Updated science-wide author databases of standardized citation indicators". *Elsevier Data Repository,* V4, https://doi.org/10.17632/btchxktzyw.4

Ioannidis, J. P.A. (2023), October 2023 data-update for "Updated science-wide author databases of standardized citation indicators". *Elsevier Data Repository,* V6, https://doi.org/10.17632/btchxktzyw.6

Journals Royal Society. (n.d.). Royalsociety.org. https://royalsocietypublishing.org/rsta/about

United Nations Environment Programme, COP 21 (2018). Paris Agreement url: https://wedocs.unep.org/20.500.11822/20830

United Nations Environment Programme and Climate Analytics. (2019). The Production Gap: The discrepancy between countries planned fossil fuel production and global production levels consistent with limiting warming to 1.5°C or 2°C. http://productiongap.org/

United Nations Framework Convention on Climate Change (2005). Protocolo de Kioto. https://treaties.un.org/doc/Publication/UNTS/Volume%20303/v2303.pdf

ABP en la química: una mirada a los elementos críticos

Alonso Espinoza Valeria Noemí[1], Alvarado Alvarado Daniel[2], Ortiz Gómez Iosune Galilea[1], Hernández Aldama Carol[1], Mancilla Ramos Liz Belén[1], Sánchez Monroy Ma. Beatriz[1]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias. Departamento de Ecología y Recursos Naturales. Ciudad Universitaria. Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias Químicas, Unidad de Posgrado Edificio D Piso 1. Oficina D-102 Zona Cultural de CU, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: beatriz.sanchez@ciencias.unam.mx ORCID *: 0000-0002-4679-9896

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
ABP,
elementos,
críticos

Keywords:
PBL,
elements,
critical

RESUMEN

El aprendizaje basado en proyectos (ABP) se implementó como una estrategia de aprendizaje activo para abordar la problemática de los elementos críticos. El ABP se desarrolló en tres fases: planeación, ejecución y presentación; con evaluación y retroalimentación a lo largo de las tres etapas del proyecto. La planeación consistió en definir el escenario de aprendizaje, los objetivos, metodología, productos tangibles e intangibles, requerimientos y programación de actividades. La ejecución involucró la investigación bibliográfica mediante palabras clave y operadores booleanos, con el fin de analizar información sobre los factores causales del agotamiento de los elementos químicos en estado crítico, su impacto a nivel ambiental, económico y social, así como las posibles estrategias para su preservación. Finalmente, la presentación se realizó en plenaria con los resultados de la investigación bibliográfica y un juego didáctico que se construyó como parte del proyecto al que se denominó "Lotería Mexicana de los Elementos Críticos" como herramienta para dar a conocer la importancia de incluir los elementos críticos en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la química en las diferentes áreas del conocimiento para el desarrollo sostenible.

ABSTRACT

Project-based learning (PBL) was implemented as an active learning strategy to address the critical elements issue. PBL was developed in three phases: planning, execution and presentation; with evaluation and feedback throughout the three stages of the project. Planning consisted of defining the learning scenary, objectives, methodology, tangible and intangible products, requirements and scheduling of activities. Execution involved bibliographic research using keywords and Boolean operators, in order to analyze information on the causal factors of the depletion of chemical elements in a critical state, their environmental, economic and social impact, as well as possible strategies for their preservation. Finally, the presentation was made in plenary with the results of the bibliographic research and a didactic game that was built as part of the project which it called "Mexican Lottery of Critical Elements" as a tool to make known the importance of including the critical elements in the teaching-learning process of chemistry in the different areas of knowledge for sustainable development.

Introducción

La tabla periódica más reciente publicada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada reporta un total de 118 elementos químicos (IUPAC, 2022) e incluye elementos naturales y sintéticos. Los elementos químicos son la forma más simple de materia que existe en el universo, constituyen la base de la vida y de todos los recursos disponibles en la tierra; sin embargo, son recursos finitos y no renovables. (Supanchaiyamat, N. & Hunt, A. J., 2019; Matlin et al., 2019, Furze & Harrison, 2021;). Se prevé que, a la tasa de consumo actual, las reservas conocidas y explotables de al menos 38 elementos naturales podrían agotarse en el transcurso de este siglo (Figura 1). (Supanchaiyamat, N. & Hunt, A. J., 2019). A estos elementos se les denomina *críticos*, dado que su escasez podría repercutir significativamente en la economía mundial (Clark et al., 2015; Supanchaiyamat, N. & Hunt, A. J., 2019).

El sector educativo puede contribuir significativamente a la visibilización y concientización de la situación de los elementos críticos. Algunos esfuerzos han logrado incidir desde la educación química, un ejemplo representativo es la tabla periódica propuesta por la Sociedad Química Europea y que fue distribuida en el sistema educativo de ese continente. En este esquema se representa la abundancia de los 90 elementos químicos naturales y la dificultad para conseguirlos en los próximos cien años. (European Chemical Society [ECS], 2021). No obstante, es necesario incluir el tema "elementos críticos" en los cursos de química que se imparten en las diferentes áreas del conocimiento, con el objetivo de que las futuras generaciones de profesionales conozcan la problemática y contribuyan a desarrollar alternativas para mitigar los riesgos de agotamiento de dichos recursos naturales (Figura 1).

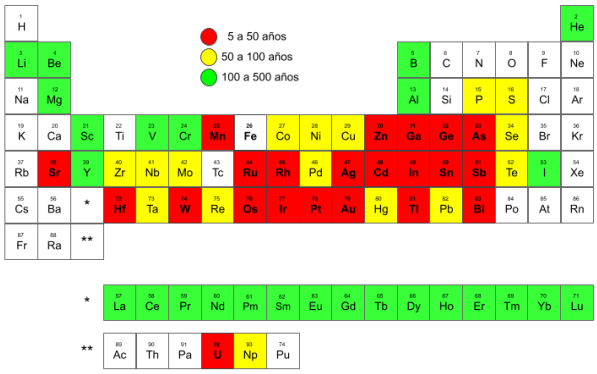


Figura 1. Elementos críticos y tiempo en que se agotarán sus reservas según la tasa de consumo actual (Datos adaptados de Supanchaiyamat, N. & Hunt, A. J., 2019). Se omiten los elementos de origen sintético.

El objetivo de este artículo es plantear de manera general la problemática de los elementos críticos. Este escenario de aprendizaje es clave para que el estudiantado relacione los contenidos de la asignatura con tópicos de desarrollo sostenible, en particular, la preservación de los elementos críticos que es preciso abordar en el tema de clasificación de la materia y propiedades periódicas.

Desarrollo

Aprendizaje basado en proyectos (ABP)

Para el desarrollo de este proyecto se implementó la estrategia ABP, para el aprendizaje activo en la enseñanza de la química específicamente en la asignatura Química (1104), la cual es de naturaleza obligatoria en el plan de estudios 1997 de la Licenciatura en Biología de la Facultad de Ciencias, UNAM. El proyecto se llevó a cabo en tres fases durante el semestre 2024-2.

Fase 1. Diseño y planeación

Esta fase se planteó de acuerdo con los 10 pilares del ABP (Pérez de Albeniz, 2021). Consistió en presentar al estudiantado información previa sobre la problemática analizando la pertinencia y viabilidad de realizar el proyecto a través del programa de la asignatura. Los elementos preparados y presentados en la plenaria fueron:

Guía práctica para el proyecto: es un documento breve donde se describen los objetivos de aprendizaje, los escenarios de aprendizaje, las preguntas guía, las fases del proyecto, las fechas importantes y el método de seguimiento.

Preguntas guía: ¿Cuáles son los elementos químicos en estado crítico?; ¿Por qué estas formas de materia se encuentran amenazadas?; ¿Cómo y a quién afecta el problema?, ¿Cuál podría ser una posible solución?

Temario de la asignatura: disponible en el plan de estudios 1997 de la Licenciatura en Biología.

Rúbrica de evaluación: el instrumento de evaluación fue diseñado con los rubros específicos para evaluar cada una de las tres fases del proyecto.

Así la evaluación y retroalimentación se realizaron a lo largo de las fases 1 a 3.

Fase 2. Ejecución

En esta fase se desarrolló la investigación-acción.

Investigación bibliográfica

La estrategia empleada se resume en la figura 2. En el paso 1 se realizó una búsqueda electrónica simple a través del buscador Google con la frase "elementos en peligro de extinción". A continuación, se revisaron las fuentes obtenidas en esta etapa. Finalmente, se usaron operadores booleanos en Google Scholar, Web of Science y SCOPUS.

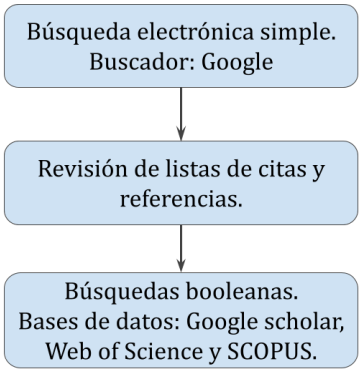


Figura 2. Estrategia de búsqueda bibliográfica.

Fase 3. Presentación

La evaluación del proyecto se realizó de acuerdo con la rúbrica presentada en la Fase 1, es decir, de forma continua durante las tres etapas y en la fase de presentación, además se evaluaron los productos tangibles que incluyeron la creación de un cartel científico y un juego didáctico llamado "Lotería Mexicana sobre Elementos Críticos" que consta de 44 fichas, sobre los 44 elementos críticos y 10 cartas en tres niveles de riesgo. Los productos intangibles estuvieron relacionados con las habilidades y aprendizajes logrados y evaluados a través de la rúbrica diseñada para este fin.

Los elementos críticos

En la actualidad, se considera que ciertos elementos químicos experimentan un proceso de disminución creciente. A estos elementos se les conoce como elementos críticos, minerales críticos, o elementos en peligro de extinción (Supanchaiyamat, N. & Hunt, A. J., 2019; American Chemical Society, [ACS] (2019); McNulty & Jowitt, (2021). El término minerales críticos incluye elementos metálicos y metaloides, pero excluye elementos no metálicos considerados en estado crítico por algunas investigaciones (p.ej. helio, fósforo), (British Geologycal Survey [BGS], 2011).

Por otro lado, el término elementos en peligro de extinción puede referirse a: i) elementos que una vez que se desechan se vuelven inaccesibles a menos que se sometan a procedimientos de reciclaje (Supanchaiyamat & Hunt, 2019); o ii) elementos que se combinan de forma irreversible con otras formas de materia de manera que no se pueden recuperar en su estado puro (Khartik et al. 2022). Sin embargo, este término es ambiguo pues sugiere que los elementos pueden desaparecer tal como ocurre con algunas especies de animales.

Sin embargo, con excepción de los elementos radiactivos el resto de ellos no se destruyen, sino que se combinan con otras sustancias y terminan como residuos en el ambiente (Supanchaiyamat & Hunt, 2019). En este documento se usará el término elementos críticos, que incluyen metales, no metales y metaloides y se refiere a elementos que podrían volverse *inaccesibles* para el ser humano sin que necesariamente implique su desaparición.

En general, se designa como elementos críticos a aquellos que se encuentran en riesgo de suministro (Clark et al., 2013; Supanchaiyamat & Hunt, 2019 McNulty & Jowitt, 2021; Le et al., 2022). En otras palabras, caen bajo esta definición aquellos para los cuales la demanda podría superar su oferta comercial, lo cual afectaría significativamente la economía mundial (Clark et al., 2013). Esta definición se enfoca en su importancia económica, aunque algunos autores como Graedel et al. definen la criticidad de esos elementos en términos no sólo de los riesgos en el suministro sino también de las implicaciones ambientales de su uso (Graedel et al., 2015).

Debido a la heterogeneidad en la literatura consultada, no existe una lista definitiva de los elementos críticos. Sin embargo, Clark et al., realizaron un análisis de distintas fuentes publicadas por organizaciones como las Naciones Unidas y la Unión Europea, y países como los Estados Unidos de América, Japón y Reino Unido. En este análisis se consideran elementos de importancia mundial a aquellos que aparecen en tres o más de estas listas, y si aparecen en más de una son considerados de importancia multinacional (Clark et al., 2013.).

La figura 3 muestra los elementos de importancia mundial y multinacional. Nótese que en la mayoría de éstos sus reservas podrían agotarse durante el siglo XXI. Estos elementos se usan ampliamente en aplicaciones industriales (p.ej. automotriz, petroquímica y metalúrgica); (Castro et al., 2006, Matlin et al., 2019) tecnológicas (p.ej. dispositivos inteligentes, lámparas, celdas fotovoltaicas), (Matlin et al., 2019; Le et al. 2022) médicas (p.ej. detección de tumores por resonancia magnética) (Le et al. 2022) y de defensa nacional (p. ej.

ciberseguridad) (McNulty & Jowitt, 2021). Además, desempeñan un papel fundamental en la transición hacia el uso de energías verdes y tecnologías de baja emisión de dióxido de carbono (CO_2) p.ej. turbinas eólicas, paneles solares, vehículos eléctricos y baterías. (Pérez 2020; McNulty & Jowitt, 2021; Furze & Harrison, 2021; Le et al. 2022).

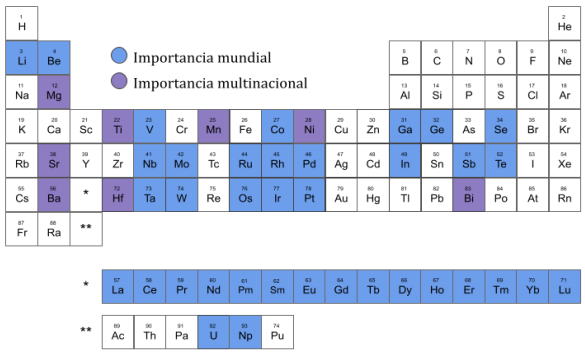


Figura 3. Elementos críticos de importancia mundial. (Datos adaptados de Hunt et al. 2013). Se omiten los elementos de origen sintético.

El diseño de la figura 3 puede modificarse tomando como base la tabla periódica publicada en 1869 por el químico ruso Dmitri Mendeleiev, quien dejó *huecos* para aquellos elementos que en su época no se conocían pero que según sus predicciones debían existir (p.ej. el galio). Casi dos siglos después, es posible representar la tabla periódica moderna con *huecos* para aquellos elementos que actualmente se encuentran en estado crítico y que podrían volverse inaccesibles para los seres humanos en los próximos años (Figura 4). Esta representación gráfica podría utilizarse en el sector educativo para concientizar a la comunidad respecto a la importancia de los elementos críticos en la vida cotidiana, dado que mucha de la tecnología que se usa de forma cotidiana depende de los elementos críticos.

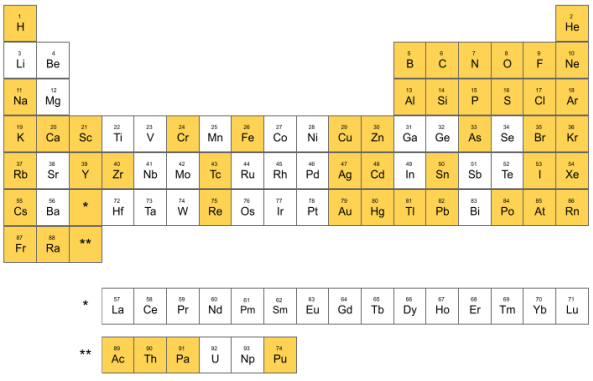


Figura 4. Tabla periódica con elementos críticos que podrían agotarse durante este siglo indicados con *huecos* blancos. (Datos adaptados de Hunt et. al. 2013, Supanchaiyamat, N. & Hunt, A. J., 2019;). Se omiten los elementos de origen sintético.

La problemática de los elementos críticos en este trabajo se discute desde tres ejes principales: los factores causales, el impacto a diferentes niveles y las estrategias de preservación.

Factores causales

Los elementos químicos pueden volverse menos aprovechables o incluso prácticamente inaccesibles debido a un conjunto de factores que abarcan desde el uso desproporcionado de los recursos hasta las condiciones políticas y sociales de las regiones donde se encuentran ubicadas las reservas naturales de los mismos. En 2012, el Servicio Geológico Británico (BGS) publicó una lista actualizada con el índice de riesgo relativo de suministro de elementos con valor económico, considerando estos aspectos. Como principales factores causales se identifican la extracción compleja, nociva para la salud y ambientalmente peligrosa, así como la baja abundancia natural y la obtención como subproducto.

Extracción compleja

Parte de los elementos que actualmente se consideran amenazados son metales adquiridos mediante la extracción y el procesamiento de minerales (Furze & Harrison, 2021). Un caso destacado son las tierras raras, que comprenden un grupo de 17 metales de transición de la serie de los lantánidos, además del escandio (Sc) y el itrio (Y) (IUPAC, 2005). En realidad, esta denominación (tierras raras) no hace referencia a su abundancia natural, dado que se encuentran en concentraciones relativamente altas en múltiples minerales, sino que alude a la dificultad que implica el separar y aislar estos elementos en su forma pura (Dutta et al., 2016). Dadas las limitaciones técnicas y económicas que supone la obtención de estos elementos, sumada a su alta demanda para el desarrollo de tecnologías de energía renovable y en la fabricación de dispositivos electrónicos portátiles, los elementos pertenecientes a las tierras raras tienen el índice de riesgo relativo de suministro más alto (9.5) de acuerdo con la Encuesta Geológica Británica (BGS, 2015).

Extracción nociva para la salud

La extracción y procesamiento de minerales representa un riesgo para la integridad física del personal involucrado en el desarrollo de estas actividades. Por ejemplo: la monacita, un-mineral valioso-constituido por lantano (La), elemento altamente usado en la fabricación de baterías para automóviles híbridos (Sun et. al., 2018). También contiene elementos radiactivos como torio (Th) y uranio (U), lo que convierte la extracción de monacita en una práctica intrínsecamente riesgosa para la salud humana y de los ecosistemas.

Aunado a que, el almacenamiento, transporte y eliminación de los materiales de desecho generados durante este proceso suponen un gasto adicional (Furze & Harrison, 2021).

Extracción ambientalmente peligrosa

La extracción de elementos a partir de minerales a menudo tiene un impacto ecológico y social negativo, dado que no solamente implica la generación de grandes cantidades de desechos líquidos, sólidos y gaseosos, sino que exige un uso extensivo de terreno que conlleva la eliminación de vegetación, la erosión de las rocas y, con frecuencia, el desplazamiento de comunidades locales (Delgado, 2010).

Baja abundancia natural

Ejemplo de un elemento escasamente presente en la tierra es el helio (He) cuyo índice de riesgo relativo de suministro es 6.5 (BGS, 2011). En términos de abundancia, el helio ocupa el segundo lugar en el universo visible: junto con el hidrógeno, constituye más del 98% de la materia conocida (Wheeler & Sears, 2015) dado que se ha generado en las estrellas gracias a procesos de fusión termonuclear durante miles de millones de años (Danziger, 1970).

Sin embargo, es considerado un caso representativo de un elemento naturalmente escaso en la tierra debido a su baja densidad y su naturaleza inerte, que dan como resultado una disminución de las reservas disponibles (Furze & Harrison, 2021).

Obtención como subproducto

Se entiende por subproductos a aquellos productos incidentales generados durante la fundición, refinación u otras técnicas utilizadas en el procesamiento de la materia prima durante la extracción de los productos principales o coproductos (actividades que generalmente ocurren fuera del entorno minero). Los metales obtenidos como subproductos están presentes en niveles de concentración traza en los minerales de los metales anfitriones y a menudo se consideran “impurezas” (McNulty & Jowitt, 2021).

Por ejemplo: el galio (Ga), cuya concentración en los minerales es muy baja y se obtiene como subproducto de la fundición de aluminio (Al) y zinc (Zn). Dicho elemento se utiliza para la fabricación de semiconductores, que tienen numerosas aplicaciones en la fabricación de múltiples dispositivos electrónicos (Furze & Harrison, 2021), de tal forma que su índice de riesgo relativo de suministro es de 8.4 (BGS, 2015).

Impacto a diferentes niveles

Ambiental

Las actividades mineras y de procesamiento tienen un impacto ambiental significativo debido a que su desarrollo requiere la excavación o extracción de grandes cantidades de suelo y roca, lo que resulta en la generación de escombros y degradación del ecosistema. Aunado a esto, el procesamiento de la materia prima genera residuos que pueden ocasionar contaminación química y representar un peligro potencial para los trabajadores que se exponen a estos desechos. (Le et al. 2022). Agotar los recursos a un ritmo insostenible conduce a la degradación de los ecosistemas y la pérdida de la biodiversidad. Esto, a su vez, amenaza la capacidad de la tierra para proporcionar servicios vitales como la purificación del agua, la polinización de cultivos y la absorción de carbono.

Económico

Las fuentes de los elementos críticos se encuentran distribuidas desigualmente en diferentes países, concentrando las reservas en unos pocos. Esto implica que los procesos de obtención y manipulación de la materia prima se vean restringidos a ciertas áreas del mundo. Dicha situación puede tener implicaciones importantes en cuanto a la disponibilidad de estos recursos, que puede verse afectada por distintos factores como el nacionalismo o el control geopolítico. La inaccesibilidad a dichos-suministros también podría ser resultado de condiciones de trabajo inadecuadas, p. ej. deficiencia en cuanto a la regulación al efectuar técnicas de extracción peligrosas (Furze & Harrison, 2021). La mayoría de los mercados están sujetos a la disponibilidad y precio de estos elementos, a medida que la demanda de metales y minerales aumenta, con una relación inherente al crecimiento de las economías, por lo que, el agotamiento de los elementos críticos puede dar lugar a desequilibrios socioeconómicos. Así como la escasez y el aumento de sus precios también pueden desencadenar conflictos y tensiones internacionales (Supanchaiyamat & Hunt, 2019).

Social

En la actualidad, abundan los desafíos y repercusiones relacionados con el consumo desmedido de los recursos naturales, lo que impacta en la explotación excesiva de la naturaleza en todas sus manifestaciones. Como consecuencia de estas problemáticas, prevalentes a escala mundial, han surgido efectos colaterales vinculados a complicaciones y enfermedades que repercuten en el ser humano.

La extracción de los elementos críticos de sus fuentes naturales conlleva la exposición a contaminantes físicos, químicos y biológicos que no solo comprometen la salud física, sino que, según investigaciones, también han dado lugar a efectos sobre la salud mental. Algunos de estos efectos son directamente causados por la exposición ocupacional o por la propagación sucesiva de los contaminantes químicos (biomagnificación) a través de los diferentes eslabones de la cadena trófica, mientras que otros están asociados al impacto psicológico de enfermedades derivadas de diversos tipos de contaminantes. Los efectos adversos causados por la contaminación, tanto en la salud física como en la mental tienen un impacto significativo en la calidad de vida de las personas (Abarca, 2022).

Estrategias de preservación

La problemática que representa la limitada disponibilidad de los diversos elementos críticos conlleva trascendentales repercusiones en el ámbito social, económico, ecológico y político. En consecuencia, resulta imperativo el desarrollo de métodos enfocados en la conservación de estas formas de materia. Entre las estrategias propuestas para mitigar la escasez de los elementos en el futuro se encuentran: reducir su consumo, reciclar, reutilizar, sustituir, mejorar su fabricación, o bien, encontrar nuevos materiales con características fisicoquímicas equivalentes (Furze & Harrison, 2021).

Reducción

El término “consumismo" hace referencia a una cultura que fomenta la adquisición constante de bienes y servicios, a menudo impulsada por la publicidad y la presión social. En el contexto de la tecnología, esto se traduce en la búsqueda constante de los últimos dispositivos electrónicos, incluso cuando los existentes aún son plenamente funcionales. El reemplazo constante y el desecho regular de aparatos electrónicos tiene implicaciones importantes en el ambiente, por lo que es imprescindible la adopción de prácticas de consumo responsable entre los usuarios.

Por otro lado, es necesario señalar que la responsabilidad no recae completamente sobre el consumidor; pues la obsolescencia programada es una estrategia de fabricación que limita deliberadamente la vida útil de los productos, induciendo a los consumidores a actualizar o reemplazar sus equipos electrónicos con mayor frecuencia. Esta práctica se observa en productos electrónicos, donde nuevas características o cambios de diseño hacen que los anteriores sean menos atractivos o incluso incompatibles con las últimas tecnologías.

Por lo que, es necesario que tanto la academia, la industria, el gobierno y la sociedad en conjunto contribuyan a la implementación de prácticas de fabricación y consumo sostenibles.

Recuperación

Es posible recuperar una gran cantidad de elementos metálicos presentes en los desechos electrónicos que han demostrado ser excelentes electrocatalizadores, p. ej. los metales níquel (Ni) y molibdeno (Mo) (ambos considerados elementos críticos), además de ser excelentes electrocatalizadores; se usan en la industria electrónica, por lo que es necesario recuperarlos de los desechos electrónicos (Khartik et al., 2022).

Reciclaje

El reciclaje consiste en la recolección, procesamiento y transformación de materiales y objetos usados en nuevos productos. Al reciclar, se evita la extracción de materias primas adicionales y se reduce la cantidad de residuos que terminan en vertederos o en el medio ambiente. Las prácticas de reciclaje sostenible aumentan la obtención de metales críticos al mismo tiempo que permiten gestionar los problemas ambientales relacionados con la generación de desechos y las emisiones peligrosas (Tesfaye, et al., 2017).

A menudo se defiende el reciclaje de recursos no renovables como una solución a la problemática que representan los suministros potencialmente restringidos. Lamentablemente, y a pesar de su valor potencial, los productos industriales y de consumo que contienen estos recursos suelen considerarse material de desecho (Graedel et al., 2011). Los teléfonos móviles viejos son un ejemplo de un producto al final de su vida útil, no suele ser reciclado, pese a contener alrededor de 70 elementos químicos en su composición (Supanchaiyamat & Hunt, 2019), entre los que se incluyen varios elementos pertenecientes a las tierras raras en pequeñas cantidades (Brunning, 2014).

Según su composición química, los desechos electrónicos se componen de diversos metales, metaloides, metales preciosos, compuestos halogenados y elementos radiactivos. Los metales y metaloides presentes en los desechos electrónicos incluyen aluminio (Al), arsénico (As), antimonio (Sb), bario (Ba), berilio (Be), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), europio (Eu), plomo (Pb), litio (Li), hierro (Fe), manganeso (Mn), mercurio (Hg), níquel (Ni), selenio (Se), silicio (Si), estaño (Sn), itrio (Y), zinc (Zn), además de metales preciosos como el oro (Au), indio (In), plata (Ag), paladio (Pd) y platino (Pt).

Desde la perspectiva de la utilización de recursos, tanto las composiciones metálicas como no metálicas contenidas en los desechos electrónicos son altamente reciclables (Shailesh et al., 2016). Particularmente, los metales se distinguen de otros materiales dado que es posible recolectarlos y someterlos a procesos de reciclaje, no obstante, las tasas de recuperación al final de su vida útil son muy bajas. Para algunos metales como el niobio, plomo y rutenio es superior al 50%, mientras que, para dieciocho metales (aluminio, cobalto, cromo, cobre, oro, hierro, plomo, manganeso, niobio, níquel, paladio, platino, renio, rodio, plata, estaño, titanio y zinc) las tasas de reciclaje al final de su vida útil alcanzan el 50%, aunque dieciséis metales alcanzan sólo el 25 al 50% (Graedel et al., 2011). La adopción de prácticas encaminadas al reciclaje de los desechos electrónicos podría permitir a los países mitigar su demanda material de forma segura y sostenible (Forti, et. al., 2020). En este sentido, se necesitan enfoques multidisciplinarios para desarrollar métodos de recuperación eficientes. (Supanchaiyamat & Hunt, 2019).

Reemplazo

Esta estrategia de preservación se basa en la sustitución de productos o tecnologías menos sostenibles por alternativas más ecológicas y eficientes. Muchos elementos pertenecientes a las tierras raras tienen usos especializados que son difíciles de reemplazar. Por ejemplo, el neodimio (Nd), un material esencial utilizado en los imanes de neodimio-hierro-boro (NdFeB), los imanes permanentes más potentes disponibles en el mercado, utilizados para vehículos eléctricos y turbinas eólicas (Smith & Eggert, 2016). En estudios realizados en el Centro Común de Investigación (JRC, por sus siglas en inglés), se llegó a la conclusión de que, a mediano y largo plazo, la producción de múltiples fuentes de energía podría enfrentar riesgos debido a posibles limitaciones en el suministro de determinadas materias primas. Entre estas tecnologías, la energía eólica es motivo de especial preocupación dada su dependencia de las tierras raras críticas (Nd, Pr, Dy y Tb) (Pavel et al., 2017).

Dado que cada componente es elegido con base en sus propiedades fisicoquímicas para permitir el rendimiento óptimo del producto final, la sustitución de un material por otro no siempre resulta viable. En estos casos, es probable que el reemplazo por un material distinto disminuya el rendimiento del producto y/o aumente el precio de éste, volviéndolo vulnerable a riesgos de suministro resultantes de desastres socialmente construidos, disturbios políticos en regiones mineras cruciales, restricciones energéticas o barreras comerciales, entre otras causas (Graedel et al., 2013). Existen otras opciones, además del reemplazo de un material por otro, tales como, la introducción de una nueva tecnología, alteraciones en la composición o calidad de los bienes finales y de cambios en la combinación de los múltiples factores utilizados en la producción de estos bienes. (Tilton, 1984).

Durante mucho tiempo ha sido un principio de la economía de recursos que, si el precio de un material aumenta como resultado de la escasez o cualquier otro factor, entonces se estimulará el desarrollo tecnológico de un sustituto adecuado. Por ejemplo, entre 1977 y 1979 se produjo un incremento significativo en el precio del cobalto (Co), como resultado de una guerra civil en Zaire; esta situación impulsó el desarrollo de excelentes imanes que no utilizaban cobalto.

En este caso, no se sustituyó “material por material”, sino que se desarrolló un material alternativo (Graedel, et al., 2013).

Conclusiones

La evidencia científica analizada permite reflexionar sobre las causas que dan origen al agotamiento de los elementos críticos en su forma pura, así como el impacto que tiene esta problemática a nivel ambiental, económico y social, a la vez que se identifican las posibles estrategias para la preservación de estas sustancias. Además, se propone una estrategia de aprendizaje activo para incluir los elementos críticos como un tema de desarrollo sostenible en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la química. En este trabajo los estudiantes que participaron lograron apropiarse del tema, así como socializar con la comunidad sus conocimientos a través de la “Lotería mexicana de los elementos críticos”.

Referencias

Abarca, E. (2022). La contaminación del medio ambiente y sus implicaciones negativas en la salud mental y en la calidad de vida. *Con Texto Humano,* 1:1. 17–22.

American Chemical Society. (2019). Endangered Elements. Recuperado el 22 de julio del 2024. https://www.acs.org/greenchemistry/research-innovation/endangered-elements.html

British Geological Survey. (2011). *Risk list 2012.* MineralsUK. Recuperado el 20 de marzo del 2024. https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/17409/1/BGSRiskList2011[1].pdf

British Geological Survey. (2012). *Risk list 2012.* MineralsUK. UK. Recuperado 20 de marzo del 2024. https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/statistics/risk_list_2012.pdf

British Geological Survey. (2015). *Risk list 2015.* MineralsUK. UK. Recuperado el 15 de abril del 2024. https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/riskList.html

Brunning, A. (2023). The Chemical Elements of a Smartphone. Compound Interest. Recuperado el 23 de julio del 2024. https://www.compoundchem.com/2014/02/19/the-chemical-elements-of-a-smartphone/

Castro S.B. & Hedrick, J.B. (2006). Rare Earth Elements. *Industrial Minerals.* 7. 769-792.

Congressional Budget Office (1982). Cobalt: Policy Options for a Strategic Mineral. Congress of the United States. Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office.

Coordinación de Universidad Abierta, Innovación Educativa y Educación a Distancia de la UNAM (s.f.). Elementos Químicos: símbolos y su abundancia. Unidades de Apoyo Para el Aprendizaje. Recuperado el 21 de noviembre del 2024. http://uapas2.bunam.unam.mx/ciencias/simbolos_de_los_elementos/

Danziger, I. J. (1970). The Cosmic Abundance of Helium. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics,* 8(1), 161–178.

Delgado, G. (2010). La gran minería en América Latina, impactos e implicaciones. *Acta Sociológica*, 54, 20.

Dolores M. (2019). En riesgo de desaparición, 44 elementos químicos. Foro consultivo científico y tecnológico, AC. Recuperado noviembre 21 del 2024. https://www.foroconsultivo.org.mx/FCCyT/boletines-de-prensa/en-riesgo-de-desaparici%C3%B3n-44-elementos-qu%C3%ADmicos

Dutta, T., Kim, K.-H., Uchimiya, M., Kwon, E. E., Jeon, B.-H., Deep, A., & Yun, S.-T. (2016). Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research.* 150. 182–190.

European Chemical Society. (2023). The 90 Elements that make up everything: Support notes to the updated EuChemS Periodic Table (2023). Recuperado el 21 de noviembre del 2024. https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/

Foro Química y Sociedad. (2019). El ABC de la tabla periódica. Recuperado el 21 de noviembre del 2024. https://www.quimicaysociedad.org/tabla-periodica-de-los-elementos-quimica/

Forti, V., Baldé, C., Kuehr, R. & Bel, G. (2020). The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows, and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR). SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA).

Furze, J. y Harrison, T. (2021). Elements in danger *Science in School. The European journal for science teachers.* 54.

Goosey, M. (2012). The materials of WEEE. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook, 123–144. https://doi.org/10.1533/9780857096333.2.123

Graedel, T.E., Allwood, J., Birat, J.-P., Reck, B.K,; Sibley, S.F., Sonnemann, G., Buchert, M. & Hagelüken, C. (2011). Recycling rates of metals. A status report. United Nations Environment Programme. International Resource Panel, Working Group on the Global Metal Flows.

Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., & Reck, B. K. (2013). On the materials basis of modern society. *Proceedings of the National Academy of Sciences,* 112(20), 1–5.

Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., Nuss, P., & Reck, B. K. (2015). Criticality of metals and metalloids. *Proceedings of the National Academy of Sciences,* 112(14), 1–6.

Hunt, A. J., Farmer, T. J. & Clark, J. H. (2013). Chapter 1: Elemental Sustainability and the Importance of Scarce Element Recovery in Andrew Hunt. Element Recovery and Sustainability. pp. 1-28. RSC Publishing.

International Union of Pure and Applied Chemistry. (2005). Nomenclatura de Química Inorgánica. División de Nomenclatura Química y Representación.

International Union of Pure and Applied Chemistry. (2022). Periodic table of elements. Recuperado el 22 de noviembre del 2024. https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/

Karthik, P. E., Rajan, H., Jothi, V. R., Sang, B.-I., & Yi, S. C. (2022). Electronic wastes: A near inexhaustible and an unimaginably wealthy resource for water splitting electrocatalysts. *Journal of Hazardous Materials,* 421, 126687.

Le, T., Tran, Q., Tran, N., Priest, C., Skinner, W., Goodsite, M., Spandler, C., Cook, N. y Hessel, V. (2022). Critical Elements: Opportunities for Microfluidic Processing and Potential for ESG-Powered Mining Investments. *Química verde*. 23, 8879-8898.

Matlin, S., A., Mehta, G., Hopf, H. y Krief, A. (2019). The Periodic Table of the Chemical Elements and Sustainable Development. European Chemical Societies Publishing. https://chemistry-europe-onlinelibrary-wiley-com.pbidi.unam.mx:2443/doi/10.1002/ejic.201801409

McNutly, B.A., & Jowitt, S.M. (2021). Barriers to and uncertainties in understanding and quantifying global critical mineral and element supply. *Science.* 24(7).

Mosqueira, S. (2020): Introducción a la química y el ambiente. Grupo Editorial Patria.

Ramírez, E. (2020). Desarrollo de un electrodo catalítico compuesto de Ni 2 P-MoS 2 /MWCNT para la evolución de hidrógeno. [Tesis de Doctorado en Ciencias, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California]. https://cicese.repositorio institucional.mx/

Royal Society of Chemistry. (2019). Elements in Danger. https://www.rsc.org/news-events/opinions/2019/jan /elements-in-danger

Pavel, C., Lacal-Arántegui, R., Marmier, A., Schüler, D., Tzimas, E., Buchert, M., & Blagoeva, D. (2017). Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines. *Resources Policy.* 52. 349–357.

Pérez de Albeniz Iturriaga, A., & Cols. (2021). Iniciación al Aprendizaje Basado en Proyectos: Claves para su implementación. Universidad de la Rioja.

Shailesh, D., Monal, S. & Devayani, T. (2016). E-waste: metal pollution threat or metal resource. *Journal of Advanced Research in Biotechnology.* 1(2), 14.

Smith, B. J., & Eggert, R. G. (2016). Multifaceted Material Substitution: The Case of NdFeB Magnets, 2010–2015. *JOM,* 68(7).

Supanchaiyamat, N., & Hunt, A. J. (2019). Conservation of Critical Elements of the Periodic Table. *ChemSusChem.* 12,1–8.

Sun, Y., Guan, P., Liu, Y., Xu, H., Li, S., & Chu, D. (2018). Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte towards All Solid-State Lithium-Ion Secondary Battery. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences,* 44(4), 265–282.

Tesfaye, F., Lindberg, D., Hamuyuni, J., Taskinen, P. & Hupa, L. (2017). Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. *Minerals Engineering.* 111, 209-221.

Tilton, J. (1984). Material substitution: Lessons from the tin-using industries. International Institute for Applied Systems Analysis.

Wheeler M. & "Bo" Sears, Jr. (2015). Helium: The Disappearing Element. Weil Group Resources LLC.

Comportamiento del campo magnético generado por la intensidad de corriente eléctrica como función de la geometría del conductor

Cosio Castañeda Carlos[1*], Arévalo López Eugenia Paola[2], Alfaro Fuentes Ricardo[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: carloscosioc@quimica.unam.mx ORCID: 0009-0004-4269-1476

Recibido:
23/abril/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Campo magnético, Biot-Savart, experimentación

Keywords:
Magnetic field, Biot-Savart, experimentation

RESUMEN

En la formación de los profesionistas de la ciencia es indispensable el conocimiento, teórico y experimental, del electromagnetismo clásico, siendo la ley de Biot-Savart un contenido inevitable. Esta ley permite analizar la dependencia de la posición relativa entre el punto del espacio en el que se genera la perturbación de campo magnético y el elemento que transporta la intensidad de corriente eléctrica como función de la geometría del conductor. En este sentido, este trabajo se enfoca en la medición experimental y el análisis del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica, así también la configuración espacial del conductor por el cual también fluye intensidad de corriente eléctrica. El principal resultado es la dependencia lineal entre las variables experimentales (intensidad de corriente y campo magnético) que se modifican, en sus parámetros principales (ajustados mediante el método de mínimos cuadrados), como función de las características eléctricas y espaciales del conductor.

ABSTRACT

The education of scientific professionals, theoretical and experimental knowledge of classical electromagnetism is essential, with the Biot-Savart law being an essential content. This law allows us to analyze the dependence of the relative position between the point in space where the magnetic field disturbance is generated and the element that transports the electric current intensity as a function of the geometry of the conductor. Therefore, this work focuses on experimental measurement and analysis of the magnetic field as a function of the electric current intensity, as well as the spatial configuration of the conductor through which also flows electrical current. The main result is the linear dependence between the experimental variables (current intensity and magnetic field) which are modified in their main parameters (adjusted through the least squares method), as a function of the electrical and spatial characteristics of the conductor.

Introducción

En la mayoría de los programas de estudio de las licenciaturas como física, química biología o ingenierías, se estudian los conceptos básicos del electromagnetismo; sin embargo, para gran parte de los estudiantes este es un tema complicado y difícil de asimilar pues suele ser analizado desde una perspectiva teórica desvinculada de la vivencia que brinda la experimentación (Carrera de Anda y Ramírez, 2017). Por ello, en este trabajo se plantea la medición experimental del campo magnético, en un punto en el espacio, que es generado por una intensidad de corriente eléctrica que fluye por un conductor metálico. Este fenómeno está descrito, teóricamente, por la ley de Biot-Savart:

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi|\vec{r}|^3} d\vec{l} \times \vec{r}$$

Siendo $d\vec{B}$ el diferencial del campo magnético en un punto del espacio, $\vec{r}$, respecto a la posición del diferencial de longitud del elemento, $d\vec{l}$, por el que fluye la intensidad de corriente eléctrica, I, (Mosca y Tipler, 2010; Resnick y Krane, 2017). Para resolver la ecuación proveniente de la ley de Biot-Savart es necesario conocer la geometría del elemento por el que fluirá la intensidad de corriente eléctrica, ya que dicha geometría tiene un efecto directo en la magnitud del campo magnético.

Consideremos un segmento de alambre recto de longitud L, situado en el eje coordenado *x*, por el que fluye una intensidad de corriente eléctrica, *I*, con un desplazamiento $dx\ \hat{\imath}$, figura 1. En esta configuración podemos cuantificar el vector campo magnético en un punto situado a una distancia D del alambre, sobre el bisector al alambre en el eje coordenado *y*.

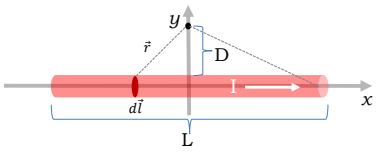


Figura 1. Alambre recto por el que fluye una intensidad de corriente eléctrica, *I*.

Dada la geometría del problema planteado, la ecuación de Biot-Savart nos permite establecer que la magnitud del campo magnético en el punto de interés será:

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 IL}{2\pi D\sqrt{L^2 + 4D^2}}$$

En el caso particular de que las dimensiones del alambre, L, sean mucho más grandes que la distancia D en la que se está cuantificando el campo magnético, situación conocida como alambre infinito, en el denominador el término $L^2 + 4D^2$ se puede aproximar a L^2, con lo que la ecuación anterior se reduce a:

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 I}{2\pi D} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Si el alambre se configura para formar una espira circular de radio R, la cual está en el plano *xy* de un sistema coordenado en donde el centro de la espira coincide con el origen del sistema de referencia, figura 2. En esta situación podemos cuantificar el vector campo magnético en un punto situado a una distancia D sobre el eje que atraviesa el centro de la espira y que se mantiene perpendicular al área de esta, es decir, sobre el eje coordenado *z*.

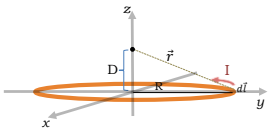


Figura 2. Espira circular por la que fluye una intensidad de corriente eléctrica, *I*, generando un campo magnético en un punto distanciado una longitud D sobre el eje perpendicular que cruza el centro de la espira.

Dada la geometría del problema planteado, la ecuación de Biot-Savart nos permite establecer que la magnitud del campo magnético en el punto de interés será:

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 IR^2}{2[D^2 + R^2]^{3/2}}$$

En el caso de que se cuantifique el campo magnético en el centro de la espira, entonces el valor de la distancia sería cero metros, D = 0 m, con lo que la ecuación anterior se reduce a:

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 I}{2R} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Finalmente consideremos que el alambre se configura de forma tal que se describe un solenoide circular de radio R y longitud L, figura 3, en donde nos interesa cuantificar el vector campo magnético en un punto, situado sobre el eje principal del solenoide, a una distancia *d* de su centro.

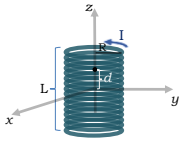


Figura 3. Solenoide por el que fluye una intensidad de corriente eléctrica, *I*, generando un campo magnético en un punto situado, sobre su eje principal, a una distancia *d* de su centro. El origen del sistema de referencia coincide con el centro del solenoide.

Previo a la resolución mediante la ley de Biot-Savart, es necesario tomar en cuenta el número de vueltas, N, que se tienen por unidad de longitud, L, lo que se denomina densidad lineal de devanado, n = N/L, ya que esto definirá la intensidad de corriente eléctrica que producirá el campo magnético. (Kofman, et. al., 2011) Dada la geometría del problema planteado, la ecuación de Biot-Savart nos permite establecer que la magnitud del campo magnético en el punto de interés será:

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 nI}{2}\left[\frac{L-2d}{\sqrt{(L-2d)^2+(2R)^2}} + \frac{L+2d}{\sqrt{(L+2d)^2+(2R)^2}}\right]$$

En el caso de que se cuantifique en el centro del solenoide; es decir, cuando d = 0 m, la ecuación anterior se reduce a:

$$|\vec{B}| = \frac{\mu_0 nIL}{\sqrt{L^2+4R^2}}$$

Finalmente, si se considera un solenoide ideal, es decir, que la longitud del solenoide es mucho mayor que el radio del devanado, entonces, $L^2 + 4R^2 \sim L^2$, la ecuación quedaría:

$$|\vec{B}| = \mu_0 nI \qquad \text{Ecuación 3}$$

En todos los casos (alambre recto, espira o solenoide), debido al sistema de referencia propuesto, para la dirección del vector campo magnético, bastará aplicar la regla de la mano derecha para percatarse que el vector campo magnético apunta en la dirección del vector unitario $\hat{k}$.

Dadas las ecuaciones mostradas anteriormente, se evidencia que la magnitud del campo magnético depende directamente de la geometría que tiene el elemento resistivo, así como de la cantidad de corriente eléctrica que fluye por éste, por lo que es posible obtener una relación experimental entre la magnitud del campo magnético y la intensidad de corriente eléctrica como función de la geometría del conductor.

Con este fin, se medirá la magnitud del campo magnético que se genera por un elemento resistivo, dispuesto en diferentes configuraciones, como función de la intensidad de corriente eléctrica. Dadas las ecuaciones 1, 2 y 3, en las que se observa una dependencia directamente proporcional entre las variables experimentales, se recurrirá al análisis del método de mínimos cuadrados para determinar los parámetros de la recta que mejor ajustan a la tendencia experimental observada (Oda-Noda, 2005) así como sus respectivas incertidumbres.

Desarrollo

Para realizar este estudio se requiere construir un circuito simple, en serie, empleando una fuente de alimentación de corriente eléctrica directa, un multimedidor y un segmento de alambre cobre magneto que fungirá como el elemento resistivo.

El alambre cobre magneto se configura de tres formas diferentes para observar el efecto de la geometría del conductor en la producción del campo magnético. Particularmente, se empleará un alambre recto de longitud (148.56 ± 0.01) mm, una espira con diámetro de (24.56 ± 0.01) mm, así como un solenoide con longitud de (40.63 ± 0.01) mm y diámetro interno de (7.55 ± 0.01) mm.

La obtención de los valores experimentales de la magnitud del campo magnético se realizó con ayuda de un sensor de campo magnético, marca AlphaLab Inc. Modelo GM-1-HS, con resolución de 1 μT mientras que para la obtención de la intensidad de corriente eléctrica se empleó un multimedidor, marca Fluke, modelo 287, con resolución de 0.1 mA.

Campo magnético generado por un alambre recto

Se toma un segmento de alambre de cobre magneto, longitud (148.56 ± 0.01) mm, y se extiende de forma recta. El sensor de campo magnético se coloca sobre la línea bisector al alambre, de forma que exista un contacto físico entre el alambre y el sensor de campo magnético.

Configurado el sistema, se aplican diversos valores de diferencia de potencial eléctrico con ayuda de la fuente de alimentación, rastreando la intensidad de corriente eléctrica y el valor de la magnitud campo magnético. Los datos más representativos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica que circula por un alambre recto.

Intensidad de corriente eléctrica, (I ± 0.1) mA	Campo magnético ($\|\vec{B}\|$± 1)μT	Intensidad de corriente eléctrica, (I ± 0.1) mA	Campo magnético ($\|\vec{B}\|$± 1)μT
442.6	49	1606.7	177
587.8	69	1974.3	225
755.8	85	2328.5	264
930.3	104	2555.6	289
1125.9	125	2854.1	321
1331.5	147	3172.7	359

Del conjunto de datos anteriores, se puede trazar una gráfica de la magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica, figura 4.

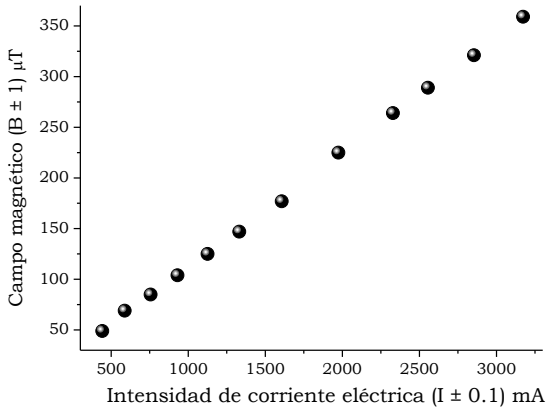


Figura 4. Campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica en el caso de un alambre recto cuando se mide en el eje bisector al alambre.

Campo magnético generado por una espira

Se tomó un segmento de alambre magneto y se configuró de forma que se tenga una espira de diámetro constante, (24.56 ± 0.01) mm. El sensor de campo magnético se coloca en el centro de la espira, tratando de situarlo en el mismo plano que la espira.

Configurado el sistema, se aplican diversos valores de diferencia de potencial eléctrico con ayuda de la fuente de alimentación, rastreando la intensidad de corriente eléctrica y el valor de la magnitud campo magnético. Los datos más representativos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica que circula por una espira.

Intensidad de corriente eléctrica, (I ± 0.1) mA	Campo magnético ($\|\vec{B}\|$± 1)μT	Intensidad de corriente eléctrica, (I ± 0.1) mA	Campo magnético ($\|\vec{B}\|$± 1)μT
1009.1	39	2109.7	85
1144.0	45	2491.7	100
1338.4	52	2644.1	108
1514.7	60	2841.4	115
1694.8	67	2976.5	121
1909.5	75	3120.4	127

Del conjunto de datos anteriores, se puede trazar una gráfica de la magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica, figura 5.

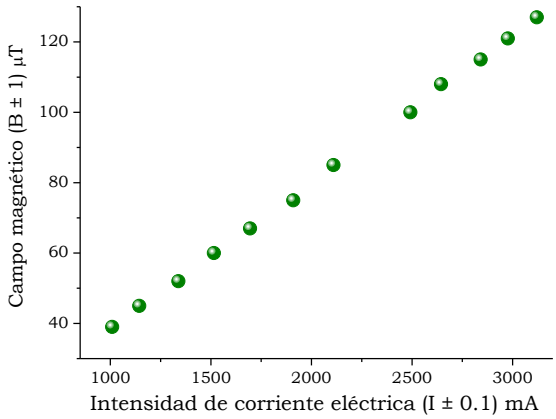


Figura 5. Campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica en el caso de una espira, con diámetro de (24.56 ± 0.01) mm, cuando se mide en el centro de la espira.

Campo magnético generado por un solenoide

Se tomó un segmento de alambre magneto y se configuró de forma que se forme un solenoide con longitud de (40.63 ± 0.01) mm y diámetro interno de (7.55 ± 0.01) mm. En la parte central del solenoide se inserta el sensor de campo magnético de forma que este quede equidistante a los bordes del solenoide y situado en el centro de su interior.

Configurado el sistema, se aplican diversos valores de diferencia de potencial eléctrico con ayuda de la fuente de alimentación, rastreando la intensidad de corriente eléctrica y el valor de la magnitud campo magnético. Los datos más representativos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica que circula por un solenoide.

Intensidad de corriente eléctrica, (I ± 0.1) mA	Campo magnético ($\|\vec{B}\|$± 1)μT	Intensidad de corriente eléctrica, (I ± 0.1) mA	Campo magnético ($\|\vec{B}\|$± 1)μT
541.6	1010	1756.8	3266
713.5	1331	1944.9	3613
997.7	1857	2187.3	4060
1146.2	2133	2428.6	4516
1377.8	2557	2655.5	4956
1504.8	2802	2857.4	5344

Del conjunto de datos anteriores, se puede trazar una gráfica de la magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica, figura 6.

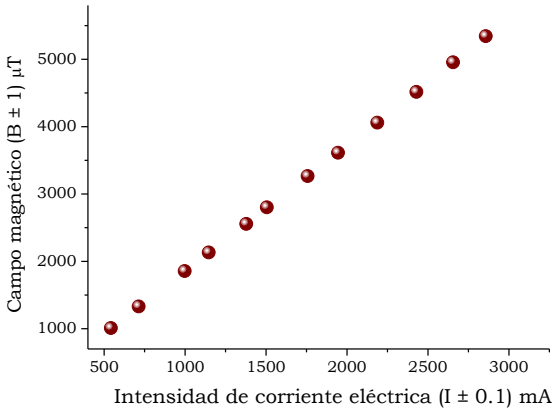


Figura 6. Campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica en el caso de un solenoide, longitud de (40.63 ± 0.01) mm y diámetro interno de (7.55 ± 0.01) mm, cuando se mide en el centro del solenoide.

Como puede observarse en las figuras 4, 5 y 6, la tendencia entre las variables experimentales es lineal, por lo cual es posible obtener los parámetros de la recta que mejor ajustan a dicha tendencia.

El resultado de la pendiente y ordenada al origen, con sus respectivas incertidumbres obtenidas mediante el método de mínimos cuadrados se encuentra resumido en la Tabla 4.

Tabla 4. Ecuación de la recta que mejor ajusta a la tendencias observada cuando se analiza la magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica que fluye por el elemento resistivo. La pendiente tiene unidades de [μT/A] mientras que la ordenada al origen está en [μT].

Geometría del conductor	Ecuación de la recta	Factor de correlación r^2
Alambre recto	$\lvert\vec{B}\rvert = (113.3 \pm 0.7)I - (1 \pm 1)$	0.99996
Espira	$\lvert\vec{B}\rvert = (41.8 \pm 0.3)I - (3 \pm 1)$	0.99960
Solenoide	$\lvert\vec{B}\rvert = (1865.9 \pm 3.9)I - (7 \pm 7)$	0.99996

Conclusiones

Observando los gráficos resultantes de los experimentos realizados, podemos observar que se satisface la dependencia lineal de la magnitud del campo magnético como función de la intensidad de corriente eléctrica que circula por el elemento resistivo, independientemente de la geometría que tenga el elemento resistivo, tal y como se había predicho con el modelo proveniente de la ley de Biot-Savart en las ecuaciones 1, 2 y 3. Este tipo de resultados también ha sido observado por otros autores (Atorino et. al., 2009; Soğukpinar et. al., 2016).

Al analizar la pendiente de las ecuaciones de las rectas que mejor ajustan a cada experimento, las cuales representan una razón de cambio entre la magnitud del campo magnético y la intensidad de corriente eléctrica, podemos observar que la razón de cambio más intensa está asociada al interior de un solenoide. El hecho de que la pendiente sea mayor para el alambre recto, en comparación con la espira, es porque la distancia de separación entre el elemento conductor y el sensor de campo es mucho menor que la distancia entre el sensor de campo y los elementos diferenciales de corriente eléctrica asociados a la espira. En torno a la suma de la información presentada consideramos que este tipo de experiencias, en donde la tendencia entre datos experimentales es lineal o directa, puede favorecer el entendimiento de los contenidos temáticos que suelen categorizarse como complejos, como es el caso del campo magnético, favoreciéndose el aprovechamiento y aprendizaje de los estudiantes de licenciaturas de corte científico.

Referencias

Atorino, J.I.; Bortolín, L.P.; Rodríguez, E.; Farías, R.O. y Rodríguez, E.E. (2009). Experimentos con un sensor de efecto Hall. *Latin-American Journal of Physics Education, 3*(3), 606-611.

Carrera de Anda, L.T. y Ramírez Díaz, M.H. (2017). Diseño, implementación e impacto de prototipos experimentales para mejorar la enseñanza de la ley de Biot-Savart en estudiantes de ingeniería. *Latin-American Journal of Physics Education, 2*(11), 2304(1)-2304(8).

Kofman, H.; De Greef, M.; Pesoa, J. y Lucero, P. (2011) Estudio del campo magnético de un solenoide con experimento remoto y simulación. *Revista de Enseñanza de la Física, 2*(24), 55-64.

Mosca, G. y Tipler, P.A. (2010) Física para la ciencia y la tecnología. Reverte. Vol. 2, págs. 793-809

Oda-Noda, B. (2005). Introducción al análisis gráfico de datos experimentales, edición 3. Prensas de ciencias, págs. 33-44.

Resnick, R. y Krane, K.S. (2017) Física, edición 4. Editorial Patria. Vol 2, págs 211-225.

Soğukpinar, J.; Tali, B.; Alğin, E.; Çerçi, S.D.; Çerci, S.; Engin, K.E. y Kaya, A.I (2016) Prototype solenoid electromagnt design and production for Turkish proton accelerator's mis ion source. *Balkan Physics Letters, 24*(241001), 1-14.

Determinación del número de electrones transferidos en la reducción del agua

Cosio Castañeda Carlos[1*], Arévalo López Eugenia Paola[2], Alfaro Fuentes Ricardo[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: carloscosioc@quimica.unam.mx ORCID: 0009-0004-4269-1476

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Electroquímica,
Ley de Faraday,
reducción del agua

Keywords:
Electrochemistry,
Faraday´s law,
Water reduction

RESUMEN

La electroquímica es un área de progreso vigente pese a ser desarrollada y formulada a finales del siglo XVIII, siendo sus fundamentos aplicables en todos los campos de la ciencia que actualmente se desarrollan. Es por ello que es deseable que los estudiantes del ramo científico conozcan y reconozcan la importancia de la ley de Faraday y su repercusión en la determinación del número de electrones que se transfieren en una reacción de oxidación-reducción. En este sentido, este trabajo se enfoca en la medición experimental de número de electrones que se transfieren en la reacción de reducción del agua, para formar hidrógeno molecular, cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico directa. El resultado principal de este trabajo, número de electrones transferidos, se obtiene de la tendencia lineal que existe entre el tiempo de aplicación del potencial eléctrico y la cantidad de hidrógeno que se produce a condiciones ambientales.

ABSTRACT

Electrochemistry is an area of progress that is still in progress, although it has been developed and formulated at the end of the 18th century, its foundations being applicable in all fields of science that are currently being developed. That is why it is desirable that students in the scientific field know and recognize the importance of Faraday's law and its impact on determining the number of electrons that are transferred in an oxidation-reduction reaction. In this sense, this work focuses on the experimental measurement of the number of electrons that are transferred in the water reduction reaction, to obtain molecular hydrogen, when a direct voltage is applied. The main result of this work, the number of electrons transferred, is obtained from the linear behavior that is observed between the time of application of the electric potential and the amount of hydrogen produced at ambient conditions.

Introducción

La electroquímica es una rama de la química que estudia los cambios producidos en una reacción química ya sea por la aplicación de una intensidad de corriente eléctrica o por la generación de las cargas eléctricas producidas por una reacción química espontánea. La historia marca que en el siglo XVIII Luigi Galvani al desarrollar su experimento del paso de una corriente eléctrica aplicada a las ancas de rana provocaba el movimiento de las extremidades, la cual marcó una nueva pauta al ser reconocido este evento como el nacimiento de la electroquímica (CECs, 2024). Posteriormente en 1984 Michael Faraday investigó el proceso de la transformación de las especies químicas por la transferencia de electrones, generando lo que ahora conocemos como reacciones de oxidación reducción, a partir de las cuales se sustentan las leyes de la electrólisis, las cuales son el soporte teórico del presente trabajo. En el caso específico de la segunda y tercera ley, estas nos indican que la transformación de una cierta cantidad de materia es proporcional a su peso equivalente y a la cantidad necesaria de cargas eléctricas (Ecuación 1), en donde el parámetro z corresponde con el número de electrones transferidos en un proceso químico y F es la constante de Faraday (96485.33212331 C/mol) (Resnick y Krane, 2017).

$$Q = znF \qquad \text{Ecuación 1}$$

Debido a que el proceso de electrólisis requiere de una corriente eléctrica, la cual es una relación del número de cargas eléctricas, Q, como función del tiempo, t, según I= Q/t, y considerando que la celda electroquímica satisface un comportamiento óhmico, $V_E = R_E I$, en donde V_E es el potencial eléctrico, medido en volt, en un elemento resistivo, R_E es la resistencia eléctrica del elemento resistivo, medido en ohm, e I es la intensidad de corriente eléctrica, medida en ampere, podemos reescribir el término izquierdo de la ecuación 1 para generar la ecuación 2.

$$\frac{V_E}{R_E} t = znF \qquad \text{Ecuación 2}$$

Por otra parte, el proceso de electrólisis en el caso del agua refiere a una reducción del hidrógeno del agua, así como la oxidación del oxígeno del agua, siguiendo las siguiente semireacciones:

$$\text{Reducción: } 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HO^-_{(ac)}$$

$$\text{Oxidación: } H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H^+_{(ac)} + 2e^-$$

Debido a que los productos formados son gases (Arellano *et al*, 2022) es posible asumir que su comportamiento será el de un gas ideal, $PV = nRT$, en donde P es la presión, V el volumen, n la cantidad de sustancia, R la constante de los gases ideales (0.08205746 atm·L/mol·K) y T la temperatura, con lo cual si despejamos la cantidad de sustancia y lo sustituimos en la Ecuación 2 nos da como resultado un proceso en el cual podemos cuantificar la cantidad de volumen de gas generado, en este caso hidrógeno molecular, como función del tiempo que fluye la intensidad de corriente eléctrica (Ecuación 3), y a partir de la tendencia entre los datos experimentales, determinar el número de electrones transferidos en el proceso de reducción del agua.

$$t = \frac{zFPR_E}{V_E RT} V \qquad \text{Ecuación 3}$$

Desarrollo

Para realizar este estudio se construyó una celda electroquímica con dos electrodos metálicos de níquel, inmersos en la parte inferior de una cuba que servirá como contenedor del agua, los cuales se conectan en serie, a un resistor eléctrico y a una fuente de alimentación de corriente eléctrica directa. Figura 1. Para medir la intensidad de corriente eléctrica que fluirá por el circuito, es requerido conectar un multimedidor, en paralelo, al resistor cerámico.

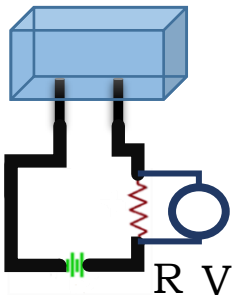


Figura 1. Circuito en serie entre la cuba electrolítica, la fuente de alimentación de corriente eléctrica y el resistor eléctrico.

Previo a conectar la fuente de alimentación al circuito, es necesario establecer una diferencia de potencial eléctrico que se deberá mantener constante a lo largo de todo el experimento. El valor de este potencial eléctrico es de libre elección para el experimentador, siendo su valor directamente relacionado con la rapidez de producción de hidrógeno molecular; sin embargo, debe tenerse presente que el valor del potencial eléctrico que se empleará en el análisis de los datos experimentales corresponde con el potencial eléctrico asociado al resistor cerámico y no al establecido en la fuente de alimentación, tal y como se menciona en la introducción de este trabajo. Una vez establecido el potencial eléctrico, se desconecta la fuente de alimentación de la toma corriente (enchufe) y se construye el circuito eléctrico. Después de asegurar que no existen fugas en la parte baja de la celda, se procede a colocar una cantidad de agua ligeramente acidulada con H_2SO_4.

La razón de adicionar ácido sulfúrico es porque la presencia de iones H^+ acelera el proceso de reducción pues estos funcionan como catalizador en el proceso de reducción. La elección del H_2SO_4 es porque el potencial de reducción estándar del SO_4^{2-} se encuentra dentro de la ventana electroquímica del agua, por lo que primero se producirá la oxidación del agua, para formar oxígeno molecular, antes que la oxidación del sulfato para formar dióxido de azufre, SO_2. Este es un detalle importante en la elección del ácido que aportará las especies H^+, ya que, si se selecciona otro ácido, como por ejemplo HCl, se podría generar cloro molecular, Cl_2, el cual es considerado tóxico si se respira. Para cuantificar la cantidad de hidrógeno molecular que se produce como función del tiempo, se recurrirá al efecto de desplazamiento de volumen por un gas, por lo que se requiere colocar un tubo de vidrio con graduación, en este caso una pipeta, en el que previamente se succionó un poco del líquido contenido en la celda electroquímica. Debe asegurarse que el tubo graduado contiene en su interior al electrodo negativo ya que en este se producirá el hidrógeno molecular, figura 2.

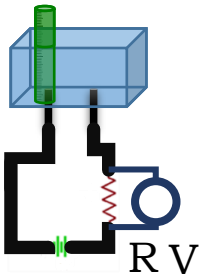


Figura 2. Cuba electrolítica en donde el tubo contenendor del hidrógeno molecular se encuentra encerrando al electrodo negativo pues en el se producirá la reducción del agua.

Construido el dispositivo, se enciende el multimedidor (en modo de diferencia de potencial eléctrico directo) y se alista el cronómetro pues al momento de conectar la fuente de alimentación de corriente directa al enchufe se iniciará la producción de hidrógeno molecular. En este momento se toman lecturas del tiempo que transcurre como función del volumen de hidrógeno producido. No debe omitirse tomar la lectura del potencial eléctrico en el resistor. La obtención de los valores experimentales del tiempo se realizó con ayuda del cronómetro de un dispositivo móvil con resolución de 0.01 s mientras que para la obtención del volumen de hidrógeno producido se empleó una pipeta con resolución de 0.1 mL. Para las características eléctricas se empleó un multimedidor marca Fluke, modelo 287, con resolución de 0.01 Ω en resistencia eléctrica y resolución de 1 mV para el potencial eléctrico. En el caso de los valores de temperatura y presión, se empleó un monitor ambiental científico marca Testo, modelo 622, con resolución de 0.1 °C y 0.1 hPa.

Experimentalmente se monitoreó la obtención de H_2 aplicando cuatro diferentes potenciales eléctricos y, en cada caso, se realizó por triplicado el experimento para tener información más confiable. En la tabla 1, tabla 2, tabla 3 y tabla 4, se muestran los datos experimentales para las correspondientes repeticiones cuando el potencial eléctrico aplicado en la fuente de alimentación es de 3.653 V, 7.768 V, 13.199 V y 17.186 V, respectivamente.

Tabla 1. Valores del tiempo como función del volumen de hidrógeno molecular producido cuando el potencial eléctrico aplicado por la fuente de alimentación es (3.653 ± 0.001) V. El potencial eléctrico que experimentaba el resistor cerámico fue de (0.566 ± 0.001) V.

Volumen de H_2, (V ± 0.05) mL	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s
0.5	26.54	25.26	25.83
1.0	51.85	52.58	54.96
1.5	78.11	79.98	79.92
2.0	103.86	106.78	105.83
2.5	131.96	132.79	132.20
3.0	159.25	159.89	159.09
3.5	187.42	187.37	187.34
4.0	212.60	212.28	212.77
4.5	239.96	240.56	239.18
5.0	269.11	269.92	269.89
5.5	291.94	291.38	291.25
6.0	319.62	319.89	319.20

Tabla 2. Valores del tiempo como función del volumen de hidrógeno molecular producido cuando el potencial eléctrico aplicado por la fuente de alimentación es (7.768 ± 0.001) V. El potencial eléctrico que experimentaba el resistor cerámico fue de (1.923 ± 0.001) V.

Volumen de H_2, (V ± 0.05) mL	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s
0.5	8.40	8.43	7.69
1.0	15.71	15.64	15.82
1.5	24.31	24.35	24.07
2.0	31.99	32.94	32.46
2.5	39.54	41.24	40.26
3.0	47.65	48.15	48.29
3.5	55.93	55.58	56.09
4.0	64.48	64.39	63.20
4.5	71.57	71.72	71.11
5.0	80.10	80.23	79.38
5.5	88.28	88.79	87.41
6.0	95.74	95.64	95.22

En todos los casos el valor de la resistencia eléctrica del resistor cerámico es de (5.03 ± 0.01) Ω, la temperatura de (22.5 ± 0.01) °C y la presión atmosférica es (782.4 ± 0.1) hPa.

Tabla 3. Valores del tiempo como función del volumen de hidrógeno molecular producido cuando el potencial eléctrico aplicado por la fuente de alimentación es (13.199 ± 0.001) V. El potencial eléctrico que experimentaba el resistor cerámico fue de (3.655 ± 0.001) V.

Volumen de H_2, (V ± 0.05) mL	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s
0.5	3.42	3.51	3.78
1.0	8.04	7.25	7.47
1.5	12.09	11.51	12.15
2.0	15.87	15.64	16.19
2.5	20.12	20.07	20.17
3.0	24.78	24.05	24.67
3.5	29.26	28.14	29.00
4.0	33.36	32.89	33.05
4.5	36.92	36.82	37.76
5.0	41.23	41.15	42.26
5.5	45.56	45.38	46.27
6.0	49.43	49.77	50.58

Tabla 4. Valores del tiempo como función del volumen de hidrógeno molecular producido cuando el potencial eléctrico aplicado por la fuente de alimentación es (17.186 ± 0.001) V. El potencial eléctrico que experimentaba el resistor cerámico fue de (4.856 ± 0.001) V.

Volumen de H_2, (V ± 0.05) mL	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s	Tiempo (t ± 0.01) s
0.5	3.02	3.06	3.19
1.0	5.61	5.80	6.28
1.5	8.96	8.68	9.61
2.0	12.62	11.61	12.59
2.5	15.56	14.95	16.07
3.0	18.69	18.35	19.42
3.5	21.55	21.23	22.25
4.0	24.65	24.21	25.80
4.5	27.75	27.33	28.86
5.0	31.00	30.62	31.99
5.5	34.21	33.56	35.36
6.0	37.02	36.80	39.33

Para proceder con el análisis de los datos experimentales, se obtuvo el promedio de cada tiempo, así como su incertidumbre combinada. La información de dichos promedios se encuentra en la tabla 5.

En la figura 3, se muestra el resultado de graficar los tiempos promedio como función del volumen de hidrógeno producido para cada uno de los potenciales eléctricos aplicados.

Tabla 5. Tiempo promedio, con incertidumbre combinada, como función del volumen de hidrógeno molecular producido para los diferentes potenciales eléctricos aplicados.

Potencial eléctrico en el resistor V_R ± 0.001 [V]	0.566	1.923	3.655	4.856
Volumen de H_2, V ± 0.05 [mL]	Tiempo, s	Tiempo, s	Tiempo, s	Tiempo, s
0.5	25.88±0.37	8.17±0.24	3.57±0.11	3.09±0.05
1.0	53.13±0.94	15.72±0.05	7.59±0.24	5.90±0.20
1.5	79.34±0.61	24.24±0.09	11.92±0.20	9.08±0.28
2.0	105.49±0.86	32.46±0.27	15.90±0.16	12.27±0.33
2.5	132.32±0.25	40.35±0.49	20.12±0.03	15.53±0.32
3.0	159.41±0.24	48.03±0.19	24.50±0.23	18.82±0.32
3.5	187.38±0.03	55.87±0.15	28.80±0.34	21.68±0.30
4.0	212.55±0.14	64.02±0.41	33.10±0.14	24.89±0.47
4.5	239.90±0.40	71.47±0.18	37.17±0.30	27.98±0.46
5.0	269.64±0.27	79.90±0.26	41.55±0.36	31.20±0.41
5.5	291.52±0.21	88.16±0.40	45.74±0.27	34.38±0.53
6.0	319.57±0.20	95.53±0.16	49.93±0.34	37.72±0.81

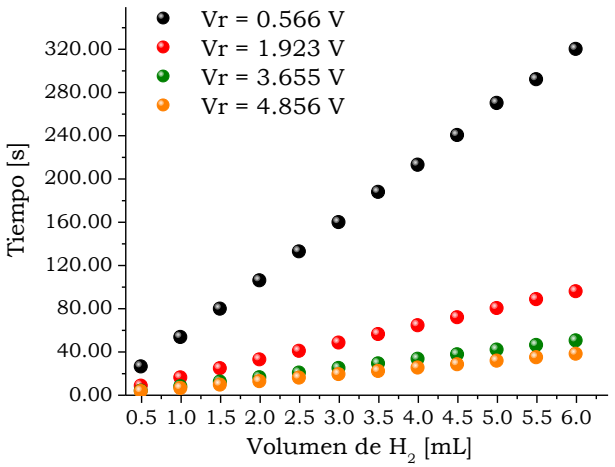


Figura 3. Gráfica del tiempo de reacción como función del volumen de hidrógeno molecular para diferentes valores en el potencial eléctrico aplicado en la fuente de alimentación. El potencial eléctrico referido en el interior de la gráfica corresponde al potencial eléctrico que experimenta el resistor cerámico.

Como puede observarse en la figura 3, existe una clara tendencia lineal entre las variables experimentales, por lo cual es posible obtener los parámetros de la recta que mejor ajustan a dicha tendencia. El resultado de la pendiente y ordenada al origen, con sus respectivas incertidumbres obtenidas mediante el método de mínimos cuadrados para cada tendencia se encuentra resumido en la tabla 6.

Tabla 6. Ecuaciones de la recta que mejor ajusta a la tendencia observada cuando se analiza el tiempo de reacción (t) como función del volumen de hidrógeno molecular (V). La pendiente tiene unidades [s/mL] y la ordenada al origen está en [s].

Potencial eléctrico en el resitor V ± 0.001 [V]	Ecuación de la recta	Factor de correlación r^2
0.566	$t = (53.5 \pm 0.2)\text{V} - (0.83 \pm 0.76)$	0.9998
1.923	$t = (15.92 \pm 0.05)\text{V} + (0.26 \pm 0.18)$	0.9999
3.655	$t = (8.46 \pm 0.02)\text{V} - (0.85 \pm 0.07)$	0.9999
4.856	$t = (6.30 \pm 0.02)\text{V} - (0.28 \pm 0.08)$	0.9998

Finalmente, empleando el valor de la pendiente, así como el modelo establecido en la introducción en donde se considera que el gas molecular de hidrógeno sigue el comportamiento de gas ideal, podemos obtener el valor del número de electrones transferidos, z, mediante el modelo:

$$z = \frac{mV_r RT}{FPR_r}$$

Para la determinación de la incertidumbre del número de electrones transferidos se recurrió al método de propagación de incertidumbres, en donde se requieren los coeficientes de sensibilidad que corresponden a la variación del modelo matemático con respecto a las variables experimentales: pendiente, potencial eléctrico en el resistor, temperatura, presión y resistencia eléctrica del resistor. En la tabla 7 se muestra el resultado proveniente del procedimiento anterior, en donde se observa número de electrones requeridos para la reducción del agua para formar hidrógeno molecular.

Tabla 7. Número de electrones, con incertidumbres, que se tranfieren en la reacción de reducción del agua para formar hidrógeno molecular.

Potencial eléctrico en el resitor V ± 0.001 [V]	Número de electrones transferidos
0.566	1.9602 ± 0.0002
1.923	1.9820 ± 0.0002
3.655	2.0028 ± 0.0001
4.856	1.9821 ± 0.0002

Conclusiones

Posterior al análisis de la información experimental que se ha obtenido en el desarrollo de este proyecto, es posible concluir alrededor de varios ejes.

Desde la perspectiva gráfica, se analizó en este trabajo el tiempo de producción como función del volumen de hidrógeno molecular generado, lo cual, desde la definición propia de la cinética química [Serratos et. al., 2022; Rustana et. al., 2021], podría entenderse como el inverso de la rapidez de la reacción química, con lo cual, entre mayor sea el valor de la pendiente de la recta que mejor ajusta a los datos experimentales menor será la rapidez en la que ocurre la obtención del hidrógeno molecular. Si retomamos la información de los valores de la pendiente para las diferentes tendencias respecto a los potenciales eléctricos, podemos observar que entre mayor es el potencial eléctrico aplicado, la pendiente de la tendencia lineal disminuye y, por lo tanto, la rapidez de reacción incrementa, lo cual está respaldado en el hecho de que, visualmente, al realizar el experimento, se observa que conforme el potencial eléctrico aplicado es mayor la generación de hidrógeno molecular es más intenso pues se producen con mayor rapidez burbujas en el electrodo. Por otra parte, con respecto al número de electrones involucrados en el proceso de reducción del agua, observamos que, independientemente del potencial eléctrico aplicado en el electrodo, se transfieren aproximadamente dos electrones al agua para propiciar la formación del hidrógeno molecular, lo cual es perfectamente consistente con el valor que predice la teoría o modelos electroquímicos.

Referencias

Arellano-Gil J., Soto-Ayala R., Peréz-Martínez A. L. (2022). Química para ciencias de la tierra: fundamentos y aplicaciones, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería.

Centro de estudios científicos. CECs (2024). Galvani y la electricidad animal. Recuperado noviembre 12 de 2024 http://www.cecs.cl/educacion/index.php?section=fisica&classe=28&id=50#:~:text=La%20teor%C3%ADa%20de%20Galvani&text=Supon%C3%ADa%20que%20los%20tejidos%20animales,que%20comunicaban%20con%20el%20interior.

Resnick, R. y Krane, K.S. (2017) Física, edición 4. Editorial Patria. Vol 2, págs. 211-221

Rustana, C.E.; Sugihartono, I.; Sasmitaningsihhiadayah, W.; Mdjid, A.D.R y hananto, F.S. (2021). Preliminary study on the effect of time on hydrogen production from electrolysis of the Seawater. *J of Physics*: Conference Series, págs. 1-7

Serratos, I., Segura Bailón, B.A.; Franco Pérez, L.; Castellanos Ábrego, N.P.; Galicia García, D.A.; Godínez Fernández, R.; Gómez Torres, S. y Viniegra Ramírez, M. (2022) Introducción a la cinética química y catálisis. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. págs. 19-29.

Recursos visuales para el aprendizaje de la Química

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

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

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

Recibido:
04/mayo/2024

Aceptado:
07/diciembre/2024

Palabras clave:
Química,
aprendizaje,
infografías

Keywords:
Chemistry,
learning,
infographics

RESUMEN

En la actualidad, es cada vez más necesario que los docentes dispongan de herramientas de enseñanza que les permitan estimular el interés de los estudiantes y abordar temas o conceptos de manera efectiva. Las infografías y carteles, como un recurso visual, se emplean en exposiciones, conferencias y otros discursos para reforzar visualmente la presentación de un tema específico. Ofrecen un gran espectro de aplicaciones en el aula, además de facilitar la optimización de los procesos de comprensión al ofrecer una menor cantidad de información, pero con mayor precisión, mediante la combinación de imágenes y texto. En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo describir la colaboración entre las academias de Química y laboratorio de Química de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería (DCB, FI-UNAM), en la realización de infografías o carteles para la enseñanza sobre algunos de los temas del programa de estudios de la asignatura de Química.

ABSTRACT

Currently, it is increasingly necessary for teachers to have teaching tools that allow them to stimulate students' interest and address topics or concepts effectively. Infographics and posters, as visual resources, are used in presentations, conferences, and other speeches to visually reinforce the presentation of a specific topic. They offer a wide range of applications in the classroom, in addition to facilitating the optimization of comprehension processes by providing a smaller amount of information, but with greater precision, through the combination of images and text. In this context, the present work aims to describe the collaboration between the Chemistry and Chemistry-laboratory departments at the Fundamental Science Division of the School of Engineering (DCB, FI-UNAM), in creating infographics or posters for teaching on some of the topics in the Chemistry subject curriculum.

Introducción

Las infografías son una herramienta poderosa para mejorar el aprendizaje en el ámbito educativo. Algunos beneficios específicos del uso de infografías en la enseñanza de química y física son: a) Visualización clara: Las infografías permiten mostrar información compleja de forma visualmente atractiva y organizada, lo que facilita la comprensión de los conceptos, b) Aprendizaje conceptual: La lectura grupal y la construcción colaborativa de infografías favorecen el aprendizaje de los estudiantes.

De acuerdo con Becerra (2021), en un estudio con estudiantes universitarios de medicina que cursaban una asignatura de física, se encontró que esta práctica mejoraba significativamente su comprensión de temas científicos en comparación con estrategias pedagógicas basadas en memorización y resolución individual de ejercicios, y c) Interactividad y racionabilidad: Los docentes utilizan infografías como un apoyo para provocar la participación y colaboración de los estudiantes en el estudio y aprendizaje de los temas. Además, los profesores investigadores pueden aprovecharlas para transmitir hallazgos de investigación y conocimientos de la industria de manera visualmente atractiva.

Las infografías son una herramienta valiosa para presentar información de manera efectiva, fomentar el aprendizaje conceptual y mejorar la comprensión de los contenidos científicos en el aula. Son una excelente herramienta para simplificar conceptos científicos y hacer que la información sea más accesible y atractiva.

Desarrollo

Química es una de las principales asignaturas de las Ciencias Básicas que se imparte para las trece Ingenierias en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los alumnos perciben a la asignatura de una forma abstracta, lo que trae como consecuencia que no logren completamente el aprendizaje significativo, que no tengan motivación y que no se tengan los niveles óptimos de acreditación de la asignatura.

En las primeras etapas del curso de Química, es un desafío para los profesores motivar a los alumnos a estudiar materias abstractas, pues las críticas sobre la falta de aplicación práctica de estas primeras disciplinas son habituales, debido a que los estudiantes tienen dificultades para establecer relaciones entre los conceptos que se ven en el curso y su importancia e influencia en diversos campos de la ingeniería.

Sin embargo, es necesario crear situaciones cuyo objetivo sea generar en el alumno interrogantes e inquietudes que lo encaucen a tratar de entender mejor los fenómenos químicos, mediante una reflexión profunda de dichos fenómenos.

Es por ello por lo que, como proyecto semestral de la Academia de Química, se propuso la realización de recursos visuales como es la Infografía o Cartel, ya que son herramientas de comunicación por la capacidad que poseen para transmitir información de forma rápida y visual. Además, porque sirven para romper la monotonía de los textos largos, haciéndolos más interesantes y atractivos para los alumnos.

Proyecto semestral

El objetivo de este trabajo es dar a conocer cómo se llevó a cabo la elaboración de recursos visules como son las infografías o carteles que contengan información muy focalizada sobre uno de los temas de los programas de estudios de la asignatura de Química. Estos recursos serán validados por la academia de Química y puestos a disposición de alumnos y profesores por medio de la página Web de la asignatura.

La asignatura de Química es un curso teórico práctico que se imparte en los primeros semestres a 13 de las 15 carreras de ingenierías que se ofrecen en la Facultad de Ingeniería.

Esta asignatura tiene como objetivo aplicar los conceptos básicos para relacionar las propiedades de las sustancias en las resolución de ejercicios, desarrollar la capacidad de observación y de manejo de instrumentos.

El temario de la asignatura contiene 7 temas, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Temas de la asignatura de Química.

Número	Nombre	Horas
1	Estructura Atómica	16
2	Periodicidad Química	4
3	Enlaces Químicos y Fuerzas Intermoleculares	12
4	Teoría del Orbital Molecular y Cristaloquímica	6
5	Estequiometría	10
6	Termoquímica y Equilibrio Químico	6
7	Electroquímica	10

Sin embargo, en el tema 1. Estructura atómica, se espera que los estudiantes comprendan y analicen las propiedades y transformaciones de la materia y, para lograrlo, es necesario que adquieran un conocimiento amplio de conceptos abstractos y sean capaces de relacionarlos con los fenómenos observados.

Tema sugerido para la elaboración del recurso visual

Después de un análisis del tema 1. Estructura atómica, del programa de la asignatura de Química, se propusieron los temas a desarrollar por parte de los profesores de la asignatura, los cuales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Contenido del tema 1. Estructura Atómica.

Subtema	Contenido	Temas sugeridos
1.1	Importancia de la química en las Ingenierías	La Química en las Ingenierías
1.2	Descripción de los experimentos: Thomson, Millikan, Planck, efecto fotoeléctrico, espectro electromagnético	Experimento de J. J. Thomson
		Experimento de R. A. Millikan
		Teoría Cuántica de Planck
		Efecto Fotoeléctrico
		Espectro Electromagnético
1.3	Modelo atómico de Bohr y teoría de De Broglie	Modelo atómico de Bohr
		Teoría de De Broglie
1.4	Modelo atómico de la mecánica cuántica, números cuánticos y estructura electrónica	
1.5	Diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo	Propiedades Magnéticas
1.6	Dominios magnéticos y magnetización	

Invitación a participar

Los profesores responsables de la Academia de Química. invitaron a los profesores de la misma área, a participar en la realización de infografías o carteles de los temas propuestos.

La invitación se realizó personalmente (durante la junta previa) y mediante correo electrónico. Dicha actividad se denominó Elaboración de Infografía o Cartel sobre el contenido del Programa de la Asignatura de Química, para lo cual, se les comentó a los profesores los siguientes puntos:

Las infografías/cartel abordarán los contenidos del programa de Química (1123).

En una primera etapa se trabajará con los contenidos del tema 1 del programa de Química.

En el diseño de las infografías/cartel deberá participar todo el personal docente que imparta la teoría y/o el laboratorio de las asignaturas.

Si una profesora o profesor imparte dos o más de las asignaturas de Química, deberá participar en el diseño de, al menos, una infografía/cartel; aunque estará en libertad de participar en más de una.

Las infografías/cartel serán elaboradas por el trabajo colaborativo de al menos 3 docentes y un máximo de 7. Se sugiere trabajar en la suite de Google.

La fecha límite de entrega de las infografías/cartel al Departamento correspondiente es el 14 de octubre de 2023.

Las infografías/cartel serán validadas por miembros de la academia correspondiente, en el periodo del 16 de octubre al 4 de noviembre.

En el periodo del 6 al 11 de noviembre se realizarán los ajustes necesarios por parte de los autores y entregarán al Departamento correspondiente la versión final de la infografía/cartel.

En el periodo del 21 al 24 de noviembre se presentarán a la comunidad las infografías.

La asignación del tema a desarrollar en la infografía, así como la selección de los profesores participantes, se realizó con base en las respuestas que se obtuvieron de un formulario de Google.

Dicho formulario contenía las preguntas siguientes:

Nombre completo empezando por apellidos.
Correo electrónico (preferentemente institucional)
Asignatura (s) (teoría o laboratorio) que imparte en la Coordinación de Química.
Infografía o Cartel en la que desea participar.

Con base en las respuestas recibidas, se procedió a asignar los grupos de trabajo para realizar las infografías/carteles.

Se invitó a participar a los 77 profesores de asignatura, de los cuales solo 41 aceptaron la invitación, es decir, el 53% de los profesores colaboraron para esta actividad, La limitada participación de los docentes se debió, en algunos casos, a la decisión de no participar, y en otros, a la existencia de responsabilidades laborales en otras dependencias.

Los grupos de trabajo fueron, en general, de 2 o 3 personas; sin embargo, en algunos casos, hubo participaciones individuales, así como también hasta 5 personas.

Asignación de Infografía/cartel

La asignación se informó por correo electrónico, indicando los integrantes y correo electrónico de cada grupo, así como de algunos comentarios a considerar para la elaboración de la infografía/cartel.

Por ejemplo, para un grupo de profesores, dichos comentarios fueron:

Con base en las respuestas que se dieron en el formulario relativo al proyecto de elaboración de infografías, les fue asignado el tema: Propiedades Magnéticas para que elaboren la infografía correspondiente.
Si lo consideran, pueden utilizar el formato de PowerPoint que se adjunta. Pueden cambiar el tipo de letra, el tamaño y el color del título y de las referencias bibliográficas; también podrán poner el contenido como ustedes lo deseen.

Se tiene como fecha de entrega de su infografía el 14 de octubre de 2023; dicha entrega se realizará a través de un formulario que se les hará llegar en el momento oportuno.
No olviden colocar en los créditos los nombres de los y las autoras de la infografía.
En la medida de lo posible, traten de utilizar imágenes propias.
Adicionalmente, se les compartió un documento que podría serles de utilidad, ya que es una "Guía para Diseñar Infografías desde Cero" (Alba, s.f.). En esta guía se resume todo lo que se necesita saber para decidir qué tipo de infografía es la mejor para la actividad. Además, se encontrará un listado de elementos, herramientas y estrategias para ser inspirado en el proceso.

Entrega de Infografía/cartel

Por medio de un formulario en Google un representante del grupo deberá subir su infografía o cartel, así como los comentarios que se consideren convenientes.

Dicho formulario contenía lo siguiente:

Nombre de la Inforgrafía/cartel.
Nombres de los autores.
Apartado para subir archivo en formato PDF.
Se preguntó:
¿El tiempo asignado fue adecuado?
¿Cuáles fueron los principales problemas con los que se encontró durante el desarrollo del trabajo?
Apartado para un comentario general.

Revisión de Infografía/cartel

Una vez entregada la infografía o cartel, se asignó a un grupo de profesores para la revisión de éstas.

A cada integrante del grupo revisor, se le mandó un correo con la infografía o cartel a revisar y el formulario en Google donde podría indicar sus observaciones de dicha infografía o cartel. Teniendo como fecha límite para enviar las observaciones el 9 de diciembre de 2023.

En la semana del 11 al 15 de diciembre de 2023 se enviarán las observaciones recibidas a los autores de los trabajos.

Observaciones de las Infografías/cartel

Una vez obtenidas las observaciones por el grupo revisor, estas fueron enviadas a los autores de las Infografías/ Cartel. A continuación, se muestra en la figura 1 un ejemplo de cómo se enviaron las observaciones que se hicieron al trabajo realizado.

El contenido de la revisión es el siguiente:

Nombre del trabajo a revisar.
Según su criterio, califique, considerando del 1 (menos adecuado) al 5 (más adecuado)
La información e imágenes tienen una distribución:
La información contenida es:
Las imágenes contenidas tienen:
La información y las imágenes tienen una relación:
La redacción y puntuación del trabajo es:
Se incluye sí o no:
Referencias para la información:
Referencias para las imágenes:
Los nombres de los autores de los trabajos.
¿Qué aspectos del trabajo considera que deben mejorar?
Comentarios finales.

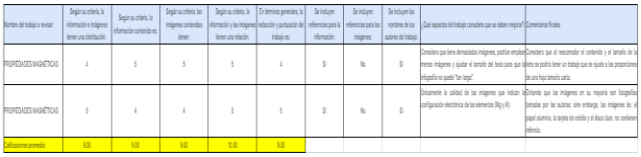


Figura 1. Observaciones realizadas a una Infografía/Cartel.

Una vez realizadas las observaciones, cada autor debería enviar la infografía o Cartel, a más tardar el 21 de enero de 2024, como producto final.

Cabe mencionar que los tiempos asignados inicialmente cambiaron, ya que se decidió hacer una exposición con los productos obtenidos.

Productos

Infografías / carteles elaborados y revisados

Se recibieron 20 infografías/cartel, elaboradas y revisadas por los profesores, con los temas siguientes:

La Química en las Ingenierías
Experimento de J. J. Thomson
Experimento de R. A. Millikan
Teoría Cuántica de Planck
Efecto Fotoeléctrico
Espectro Electromagnético
Modelo Atómico de Bohr
Teoría de De Broglie
Propiedades Magnéticas

En la figura 2, se muestra una infografia y un cartel elaborados por profesores de la academia de Química.

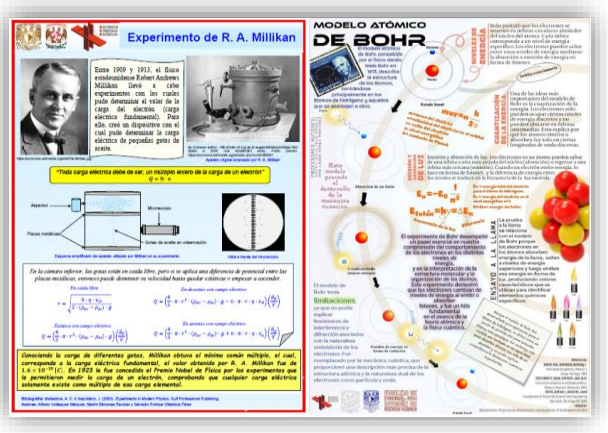


Figura 2. Infografía y cartel elaborados por profesores de la DCB.

Exposición de Carteles e Infografías científicas

En la figura 3, se muestra el cartel de la Exposición de Carteles e Infografías científicas, desarrollado a partir del miércoles 31 de enero al 9 de febrero de 2024, en los pasillos de los laboratorios de Docencia de la DCB (Edificios G y H de la FI-UNAM).

La Coordinación de Física y Química convocó a su profesorado a participar en la Exposición de Carteles e Infografías Científicos, con el propósito de motivar al estudiantado de los primeros semestres a conocer los conceptos más usados en la asignaturas de Química. (Véase figura 4).

Para los profesores, las infografías o carteles fueron fundamentales porque consideran que la información que contienen es un complemento para profundizar en un subtema.

Además, son sumamente recomendables como material adecuado y útil en el aprendizaje autónomo y a distancia.

Cabe mencionar que, al finalizar la Exposición de los Cartes e Infografías Científicas, se entregaron constancias de participación en dicha Exposición.



Figura 3. Cartel de la Exposición.



Figura 4. Inauguración de la Exposición de carteles e infografías.

Conclusiones

En la práctica docente, se considera como una fortaleza la elaboración de recursos didácticos de apoyo, como las Infografías o Carteles, porque contribuyen a la mejora de la calidad de la enseñanza y del aprendizaje significativo de la asignatura de Química. En este sentido, las infografías o carteles realizadas por los profesores contribuyen al fortalecimiento del proceso enseñanza-aprendizaje de los alumnos, con un enfoque hacia las aplicaciones, proporcionando de manera clara, concisa y visualmente atractivas, los fundamentos químicos que se abordan en el tema 1. Estructura Atómica.

Esto nos lleva a considerar que el uso de infografías o carteles tiene un impacto positivo tanto para los docentes como para los alumnos.

Por un lado, los docentes encontrarán una gran ayuda en el desarrollo de sus clases, ya que aprenderán a crear recursos didácticos efectivos. Estos recursos, al ser presentados de manera visualmente atractiva, lograrán captar la atención de los alumnos, generando así una mayor motivación y disposición para el aprendizaje.

Desde la perspectiva del alumnado, el uso de infografías o carteles facilitará la comprensión y el procesamiento de la información, además de fomentar la construcción activa de nuevos conocimientos.

Éste es un proyecto en curso que se ha trabajado y se presenta en una primera etapa. En trabajos posteriores se podrá desarrollar más acerca del impacto que se tenga en profesores y alumnos.

Agradecimientos

Se agradece a los profesores de Química, por la colaboración académica para el desarrollo de esta actividad, otorgándoles constancia de participación académica, tanto a los profesores de la impartición teórica como de laboratorio.

Referencias

Alba, T. (s.f.). Guía para diseñar infografías desde cero. Recuperado de http://xn--diseocreativo-lkb.com/wp-content/uploads/2016/05/guia-como-disenar-infografias-Teresa-Alba-MadridNYC.pdf

Becerra-Rodríguez, Diego F., Barreto-Tovar, Carlos H., Bernal-Torres, Cesar A., & Ordoñez, Andrés F. (2021). Lectura grupal e infografías en la enseñanza y el aprendizaje de contenidos de divulgación científica en el contexto universitario. Formación universitaria, 14(2), 4-56. https://dx.doi.org/10.4067/S0718-50062021000200047.

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN

CIENCIAS AFINES

Otras Ciencias

Análisis de ciclo de vida de baterías alcalinas y baterías recargables de ion litio

Ocaña Bravo Karen Alejandra, Zaragoza Ayala Dulce Alejandra, Rojas Zamora Ulises, 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:
13/mayo/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Contaminación ambiental, impactos ambientales, evaluación del ciclo de vida

Keywords:
Environmental pollution, environmental impacts, life cycle assessment

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como propósito evaluar los impactos ambientales producidos por el uso y disposición final de baterías desechables alcalinas y baterías recargables de ion litio AA, a partir de la herramienta de análisis de ciclo de vida. Los resultados indican que el uso de baterías de ion litio produce efectos ambientales al menos 2 veces menores que los asociados con las baterías alcalinas en 17 de 18 categorías de impacto. Se observó que los impactos disminuyen con el incremento en los ciclos de recarga, de tal forma que la recarga por 400 veces genera impactos despreciables en comparación con las baterías alcalinas. Así mismo, la cantidad de residuos disminuye proporcionalmente con los ciclos de recarga. Esto lleva a que la cantidad de materiales confinada en los sitios de disposición final sea menor, y con ello, los impactos ambientales producidos en la etapa de fin de vida.

ABSTRACT

The purpose of this work was to evaluate the environmental impacts produced by the use and final disposal of disposable alkaline batteries and AA rechargeable lithium-ion batteries, using the life cycle assessment tool. The results indicate that the use of lithium-ion batteries produces environmental effects at least 2 times less than those associated with alkaline batteries in 17 of 18 impact categories. It was observed that the impacts decrease with the increase in recharging cycles, such that recharging 400 times generates negligible impacts compared to alkaline batteries. Likewise, the amount of waste decreases proportionally with the recharge cycles. This leads to a lower number of materials confined in final disposal sites, and with it, the environmental impacts produced in the end-of-life stage.

Introducción

Las baterías AA y AAA son productos fundamentales para el funcionamiento de diferentes dispositivos de uso cotidiano, como relojes, radios, equipos móviles, juguetes, calculadoras, entre otros dispositivos (Quintero et al., 2021). Debido al continuo crecimiento de la población y de la demanda de dispositivos electrónicos, el uso y demanda de baterías han incrementado de forma considerable a escala global en los últimos años. En México se estima que hasta el 2011 se habían generado un promedio anual de 36 mil toneladas de pilas y baterías; es decir, aproximadamente el 0.12 por ciento del total de los residuos municipales generados en nuestro país (Jiménez Díaz et al., 2011), mientras que en el periodo de 2019 a 2023 la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México recolectó un total de 383.9 toneladas de pilas y baterías mediante los programas Reciclatrón y Ponte Pilas con tu Ciudad (SEDEMA, 2024). Actualmente en México, cada habitante consume en promedio seis pilas primarias al año, de acuerdo con datos de la Asociación Latinoamericana de Pilas y Baterías (Alpiba); eso quiere decir que en el país se llegan a desechar anualmente 780 millones de baterías de un solo uso (Milenio, 2024).

El crecimiento en el mercado de las baterías y su sobreconsumo genera diferentes impactos ambientales. Por una parte, para su producción se requiere de la extracción y tratamiento de metales y minerales. Estas actividades alteran considerablemente la estructura natural del suelo, afectando su composición y los procesos biológicos que de esta dependen.

Entre las principales consecuencias de las actividades extractivas se pueden mencionar: cambios en la morfología del terreno, la salinización de suelos y su contaminación con residuos peligrosos, alteración del balance hídrico y afectación de especies de flora (Ballarino, 2023). Se consume agua dulce para tratar metales y minerales, lo que provoca la contaminación de los cuerpos hídricos por la liberación de diferentes componentes tóxicos (IER, 2023).

Además, el uso de baterías genera residuos sólidos de plástico, papel y cartón derivados de los empaques. Por lo que se producen residuos por los materiales incorporados en la estructura misma de las baterías y por los materiales del empaque.

Al término de su vida útil, los residuos de las baterías pueden ser acopiados para su tratamiento y recuperación de materiales valorizables.

Sin embargo, esto rara vez sucede en países en vías de desarrollo, donde la vía más común de disposición final es en rellenos sanitarios (Cruz Rivera et al., 2022).

Las condiciones de humedad, pH y temperatura en los rellenos sanitarios provocan la degradación de la carcasa, liberando y dispersando sustancias tóxicas, como microplásticos, metales y sustancias corrosivas que afectan a la fauna, flora, suelo, mantos freáticos y cuerpos superficiales de agua (Dubois et al., 2021, Ortez y Parada, 2008). Según algunos datos, una batería alcalina puede contaminar unos 167 mil litros de agua (Rodríguez, 2003).

Las pilas alcalinas no son recargables, por lo que una vez agotadas deben ser desechadas, lo que agudiza la problemática de contaminación ambiental por sus cortos periodos de vida útil (Londoño et al.,2016). Por otra parte, las baterías recargables de ion litio presentan periodos de vida considerablemente mayores, al poder ser sometidas hasta 400 periodos de recarga. Adicionalmente presentan mayores densidades de carga (Olivetti et al., 2011), por lo que los periodos de uso suelen ser más prolongados.

Tomando como referencia una cantidad de energía proporcionada definida, el uso de baterías recargables puede implicar una reducción en la cantidad de recursos materiales y energéticos, y consecuentemente, en los impactos ambientales asociados a su uso y disposición. Sin embargo, el consumo de energía eléctrica necesaria para su recarga puede generar impactos significativos.

Con base en lo descrito, el presente proyecto se enfoca en determinar los impactos producidos por el uso y disposición final de baterías alcalinas y recargables AA, tomando como referencia diferentes escenarios de recarga de las baterías recargables. Para ello se hizo uso de la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida, considerando las categorías de impacto más relevantes para este tipo de productos.

Metodología

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) se llevó a cabo tomando como referencia los estándares definidos en las normas ISO 14,040 y 14,044, los cuales establecen cuatro etapas para el estudio: i) definición de objetivos y alcance, ii) generación del inventario, iii) evaluación de impactos ambientales y iv) interpretación de resultados (ISO, 2006). La metodología para cada etapa se describe a continuación.

Definición de objetivos y alcance

El objetivo del estudio fue determinar y comparar los impactos ambientales producidos por baterías alcalinas AA y recargables AA durante las etapas de uso y disposición final (Figura 1), considerando diferentes escenarios de ciclos de recarga para el segundo grupo de baterías.

Tomando en cuenta que el voltaje y amperaje de ambos grupos de baterías es distinto, al igual que su funcionalidad, considerando que las baterías alcalinas son de un solo uso y las baterías de ion litio son recargables, se decidió definir como unidad funcional (UF) el suministro 1kWh de energía.

Inventario

Para desarrollar el estudio se realizó una revisión bibliográfica para identificar los materiales y sustancias y su porcentaje en la estructura de las baterías alcalinas y recargables de ion-litio, así como para el cargador usado para la recarga del segundo grupo de baterías. El mismo procedimiento se siguió para determinar los materiales y porcentajes en los empaques utilizados.

Se definieron cuatro escenarios de recarga distintos para las baterías recargables durante su tiempo de vida: 10, 100, 200 y 400 ciclos. Se definió el uso de un cargador universal de cuatro baterías. A partir de sus especificaciones técnicas de potencia, eficiencia y tiempo de carga promedio de las baterías de ion litio, se determinó el consumo de energía eléctrica para cada escenario. Las entradas y salidas consideradas para el análisis se muestran en la figura 1.

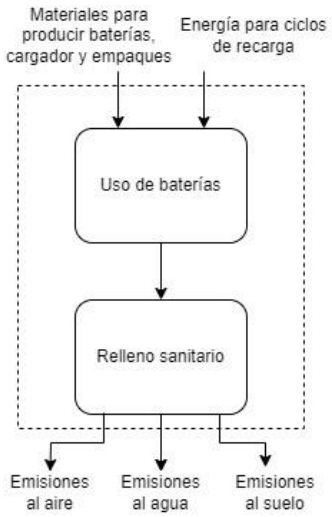


Figura 1. Límites establecidos para el ACV.

Tomando en cuenta las potencia y capacidad de carga de las baterías alcalinas y de litio, se determinó el flujo de referencia (FR), que corresponde con el número de dispositivos necesarios para suministrar la energía definida en la unidad funcional para cada escenario.

Para la etapa de disposición final, se definió un estudio de caso considerando que las baterías correspondientes a cada escenario son utilizadas en viviendas de la Alcaldía Azcapotzalco, Ciudad de México, definiendo como destino de fin de vida su disposición final en un relleno sanitario.

A partir de ello se determinó la distancia promedio a la estación de transferencia de la Alcaldía Azcapotzalco, y la distancia hacia el relleno sanitario en Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

Evaluación de impactos ambientales

A partir de la información obtenida en el inventario se evaluaron los impactos ambientales con la herramienta de ACV. Se utilizó la base de datos de Ecoinvent 3.7.1 y el modelo de caracterización ReCiPe 2016 Midpoint (H), que se caracteriza por ser uno de los más completos en las categorías de impacto que considera. La modelación se llevó a cabo utilizando el software SimaPro 9.3.0.3.

Resultados y discusión

Resultados del inventario

Tomando como referencia la capacidad de carga de cada tipo de baterías y su voltaje, se determinó el número de unidades necesarias. (Tabla 1).

Tabla 1. Cálculo del número de baterías para suministrar 1 kWh.

Tipo de batería	Masa/ batería (g)	Carga (mAh)	Voltaje (V)	FR (baterías/kWh)
Alcalina	23	2,200	1.5	303
Recargable	24	2,200	3.7	123

Como se muestra en la tabla 1, se requieren 303 baterías alcalinas y 123 baterías recargables para suministrar 1kWh de energía. La diferencia se debe a que el voltaje de las baterías recargables es mayor que el de las alcalinas, por lo que se requiere de un menor número de unidades para suministrar el mismo flujo de energía. Al incrementar el número de ciclos de recarga, el número de baterías necesarias para suministrar la energía de la UF disminuye de forma proporcional.

Tabla 2. Determinación del número de baterías y el consumo energético para cada escenario de recarga.

	Ciclos de recarga			
	10	100	200	400
FR (#de baterías)	12.3	1.23	0.615	0.3075
Masa de baterías (g/kWh)	295.2	29.52	14.76	7.38
No. de usos/cargador	30.75	30.75	30.75	30.75
Baterías por cargador	4			
Potencia cargador(W)	8			
Tiempo de recarga (h)	7			
Eficiencia cargador (%)	70%			
Consumo de E (kWh)	2.24	2.24	2.24	2.24

Cuando se consideran diferentes escenarios de ciclos de recarga para las baterías de ion litio, se puede observar que la energía eléctrica consumida es constante, mientras que el flujo de referencia disminuye proporcionalmente con el número de ciclos (Tabla 2).

Otra variable en la que influyó considerablemente el número de ciclos de recarga de las baterías de ion litio fue en la generación de residuos. La masa total de residuos producida en cada escenario de ciclos de recarga resulta de la suma de la masa de baterías, la masa de residuos de los cargadores y la masa de residuos de empaque para ambos artículos. Los resultados se muestran en la figura 2.

En la figura 2 se muestra que la cantidad de residuos producidos por el escenario de uso de las baterías alcalinas genera una masa total de residuos de 7.40 kg/kWh, que es considerablemente más alta que la masa total de residuos de 3.13 kg/kWh producida por un escenario de un solo uso de baterías recargables. Esto se debe a que se requiere un número mayor de baterías alcalinas que recargables para suministrar la energía de la unidad funcional (Tabla 1).

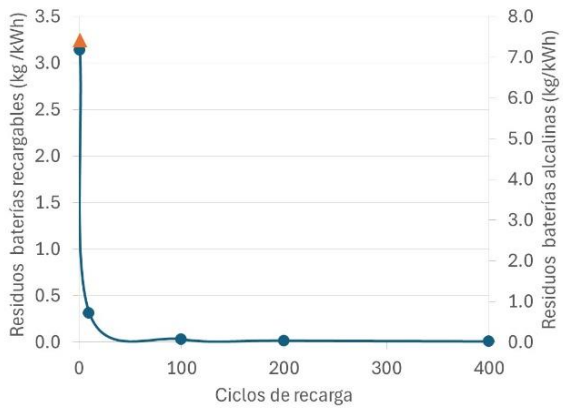


Figura 2. Producción de residuos por el uso de baterías alcalinas (▲) y baterías y recargables en varios escenarios de recarga (●).

Se puede observar en la Figura 2 que hay una reducción en la producción total de residuos con el incremento en el número de ciclos de recarga. De tal forma que, con 100 ciclos de recarga, se produce menos del 1% de los residuos generados por las baterías alcalinas Esto concuerda con lo reportado por Dolci et al. (2016).

Evaluación de impactos ambientales

Se llevó a cabo la modelación de los impactos ambientales producidos por ambos grupos de baterías, utilizando el software SimaPro 9.3.0.3. En total se evaluaron 18 categorías de impacto. En la figura 3 se muestran los resultados de las 10 categorías que suelen tener mayor impacto en estudios de baterías.

Las baterías alcalinas mostraron mayores impactos ambientales que las baterías de ion litio en 17 de las 18 categorías evaluadas. Incluso en el escenario más conservador, en el que se consideraron 10 ciclos de recarga, los impactos ambientales de las baterías de litio son menores al 50% que los de las baterías alcalinas. Adicionalmente, en todas las categorías se observó una tendencia a la disminución en los impactos con el incremento en el número de ciclos de recarga.

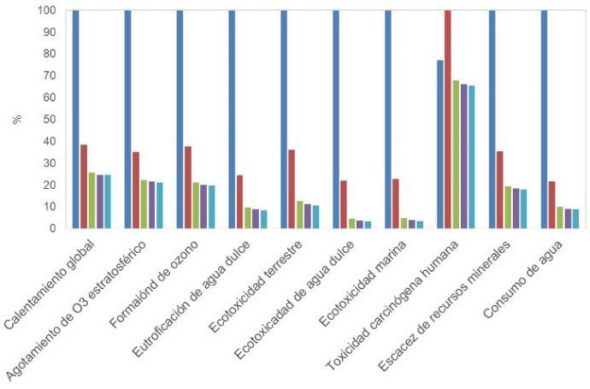


Figura 3. Resultados de la caracterización de impactos ambientales para el uso de baterías alcalinas (■) y recargables con 10 (■), 100 (■), 200 (■) y 400 (■) ciclos de recarga.

Las baterías alcalinas mostraron mayores impactos ambientales que las baterías de ion litio en 17 de las 18 categorías evaluadas. Incluso en el escenario más conservador, en el que se consideraron 10 ciclos de recarga, los impactos ambientales de las baterías de ion litio son menores al 50% que los de las baterías alcalinas. Además, en todas las categorías hubo una tendencia a la disminución de impactos con el incremento en el número de ciclos de recarga.

La única categoría en la que las baterías de ion litio presentaron un mayor impacto que el de las alcalinas fue en toxicidad carcinógena humana en el escenario de 10 ciclos.

En este sentido, Po Kang et al., (2013) comenta que las baterías de ion litio pueden tener efectos significativos en toxicidad humana y ecotoxicidad debido a sus altos niveles de Co (163,544 mg/kg), Cu (98,694 mg/kg) y Ni (9,525 mg/kg). Sin embargo, con el incremento en el número de ciclos de recarga se amortigua el impacto en esta categoría, disminuyendo a valores inferiores a los de las baterías alcalinas (Figura 3).

Los resultados de la normalización indican que las tres categorías que presentaron los impactos de mayor relevancia fueron: toxicidad carcinógena humana, ecotoxicidad marina y ecotoxicidad de agua dulce. Esto concuerda con lo reportado por Dolci et al. (2016), quienes indican que las principales categorías de impacto en el uso de baterías recargables son:

eutroficación y ecotoxicidad de agua dulce y toxicidad humana (carcinógena y no carcinógena). En este sentido, diferentes metales como el Zn, Cu y Ni, presentes en la estructura interna de baterías alcalinas y de ion litio, están asociados con altos valores de ecotoxicidad y toxicidad humana (Olivetti et al., 2011).

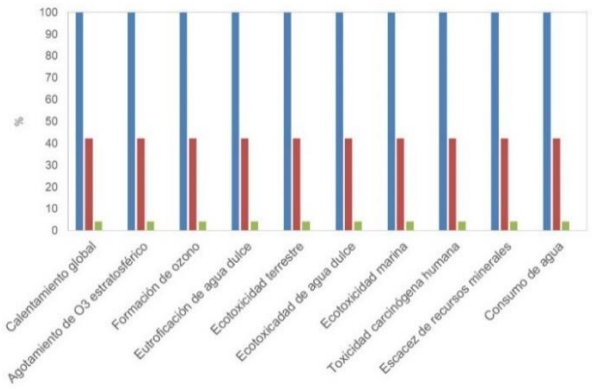


Figura 4. Resultados de la caracterización de impactos producidos por el transporte y disposición final de baterías alcalinas (■) y recargables con 1 solo uso (■), 10 ciclos (■) y 400 (■) ciclos de recarga.

Finalmente, en la figura 4 se muestran los resultados asociados al transporte y disposición final de las baterías en el relleno sanitario. En esta se observa que los efectos producidos por las baterías alcalinas son considerablemente mayores a los de las baterías recargables en todas las categorías de estudio. Este efecto probablemente está relacionado con el mayor número de unidades en el flujo de referencia de las baterías alcalinas, que se reflejan en una mayor masa de materiales transportados y confinados. Con el incremento en los ciclos de recarga, los impactos disminuyen proporcionalmente.

Conclusiones

El uso, transporte y disposición final de baterías de ion litio genera impactos ambientales considerablemente menores que las baterías alcalinas en 17 de las 18 categorías de impacto analizadas, incluso en el escenario más conservador que considera únicamente 10 ciclos de recarga.

La única categoría en la que las baterías de ion litio presentaron un mayor impacto que las recargables fue en toxicidad humana carcinógena, en el escenario de 10 ciclos de recarga. Esto se debe a la incorporación de diferentes componentes tóxicos en su estructura, como el Co y Ni. Sin embargo, al incrementar el número de ciclos de recarga, el impacto disminuye a valores menores de los obtenidos para las baterías alcalinas.

En todas las categorías analizadas, incluyendo la tasa de generación de residuos, los impactos ambientales por el uso de baterías de ion litio se redujeron proporcionalmente con el incremento en el número de ciclos de recarga. El fin de vida de las baterías de ion litio genera menores impactos que las baterías alcalinas. Esto se debe a que, para una misma cantidad de energía proporcionada se requiere de más unidades de baterías alcalinas, produciendo más residuos transportados y confinados en el sitio de disposición final, lo que genera impactos ambientales más elevados.

Referencias

Ballarino F. (3 de junio de 2023). Cuál es el impacto ambiental y social de la explotación del litio en la Argentina. Chequeado.com.

https://chequeado.com/el-explicador/cual-es-el-impacto-ambiental-y-social-de-la-explotacion-del-litio-en-la-argentina/

Cruz Rivera M., Navarrete López A.M., Rojas Zamora U. et al. (2022). Ponte las pilas: desecho seguro. Contactos, 124.

Dolci, G., Tua, C., Grosso, M. *et al.* (2016). Life cycle assessment of consumption choices: a comparison between disposable and rechargeable household batteries. *Int J Life Cycle Assess,* 21, 1691–1705. https://doi.org/10.1007/s11367-016-1134-5

Dubois, Franco Ignacio; Falco, Maria Lorena Romina; et al. (2021). Un problema ambiental serio: el reciclado de pilas y baterías; Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible; Ambiente en Dialogo, 2; 4, 37-51.

IER (11 de mayo de 2023). Environmental Impacts of Lithium-Ion Batteries. https://www.instituteforenergyresearch.org/renewable/environmental-impacts-of-lithium-ion-batteries/

ISO. (1 de julio de 2006). 14040: environmental management–life cycle assessment-principles and framework. International Organization for Standardization. https://www.iso.org/standard/37456.html#lifecycle

Jiménez Díaz, A. P., López-Hernández, E. S., Rodríguez Luna, A. R., & López Ricalde, C. D. (2011). *Gestión sustentable de pilas e intervenciones educativas para mitigar sus efectos en la salud humana y el ambiente. Horizonte Sanitario*, 10(2),29-57. [fecha de Consulta 19 de noviembre de 2024]. ISSN: 1665-3262. Recuperado: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=457845138003

Kang, D. H. P., Chen, M., and Ogunseitan, O. A. (2013). Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste. *Environmental science & technology*, *47*(10), 5495-5503. https://doi.org/10.1021/es400614y

Londoño Franco, L. F. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 4(2), 145–147.

Milenio.com (8 de enero de 2023) En México se desechan cada año 780 millones de pilas no recargables. https://www.milenio.com/negocios/mexico-desechan-ano-780-millones-pilas-recargables

Olivetti E., Gregory J., Kirchain R. (2 de febrero de 2011). Life cycle impacts of alkaline batteries with a focus on end-of-life. National Electrical Manufacturers Association. https://www.epbaeurope.net/assets/resources/NEMA_alkalinelca2011.pdf

Quintero, V., Che, O., Ching2, et al. (2021). Lithium-Ion Batteries: features and applications. Revista de I+D Tecnológico,17(1). http://portal.amelica.org/ameli/journal/339/339200200 3/

Rodríguez, B. R. (2003). El análisis del ciclo de vida y la gestión ambiental. Boletín IIE, 91-97. https://www.ucipfg.com/Repositorio/MAES/MAES-07/BLOQUE-ACADEMICO/Unidad-3/lecturas/ACV_GA.pdf

SEDEMA (14 de enero de 2024). Recolecta Sedema más de 383 toneladas de pilas y baterías de 2019 a 2023. SEDEMA. https://www.sedema.cdmx.gob.mx/comunicacion/nota/recolecta-sedema-mas-de-383-toneladas-de-pilas-y-baterias-de-2019-2023

EDUCACIÓN QUÍMICA

Ambientes de Aprendizaje

Representación social del concepto de aprendizaje de la química en los alumnos de 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 en 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 por correspondencia: lamoraless@outlook.com ORCID *: 0000-0003-2325-7178

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Representaciones, aprendizaje, química

Keywords:
Representations, learning, chemistry

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue investigar las representaciones sociales del aprendizaje de la química entre los estudiantes del programa de Ingeniería Química Industrial en ESIQIE. Se realizó un estudio descriptivo, empleando un diseño transversal, prospectivo y univariado. Se profundiza en la variable de las representaciones sociales del aprendizaje de la química. El instrumento consistió en 12 preguntas de opción múltiple. La muestra estuvo compuesta por 118 estudiantes seleccionados de manera no probabilística. Los datos fueron procesados y analizados estadísticamente utilizando frecuencias, porcentajes y tablas estadísticas. Los resultados indicaron que la aplicación práctica de los conocimientos adquiridos y el desarrollo del pensamiento lógico son fundamentales para resolver eficazmente problemas químicos. La constancia, paciencia, atención y disciplina contribuyen al aprendizaje de la química. Se concluye que la percepción general de los estudiantes configura una idea compartida de que el aprendizaje efectivo de la química se constituye en una herramienta valiosa, aplicable más allá del ámbito académico, como son, los diversos aspectos de la vida y de la profesión.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the social representations of learning chemistry among students in the Industrial Chemical Engineering program at ESIQIE. A descriptive study was conducted, employing a cross-sectional, prospective, and univariate design. The variable of social representations of learning chemistry is elaborated upon. The instrument consisted of 12 multiple-choice questions. The sample comprised 118 non-probabilistically selected students. Data was processed and statistically analyzed using frequencies, percentages, and statistical tables. The results indicated that practical application of acquired knowledge, and the cultivation of logical thinking are key in effectively solving chemical problems. Consistency, patience, attention, and discipline contribute to the learning of chemistry. It is concluded that the general perception of the students configures a shared idea that the effective learning of chemistry constitutes a valuable tool, applicable beyond the academic field, such as the various aspects of life and the profession.

Introducción

En la educación superior, los procesos de mediación y de intercambio social son fundamentales. Estos constituyen pilares del aprendizaje y del desarrollo humano. Las instituciones, según Balduzzi, establecen mecanismos que inciden en la formación de la subjetividad (Balduzzi, 2011). Tales mecanismos están conformados por normas, valores, prácticas, ceremonias y discursos que reflejan relaciones y orientan las actitudes y conductas de la comunidad. Los valores, normas, prácticas y discursos de los individuos se fundamentan en sistemas de significado compartidos, propios de una determinada cultura.

En algunas corrientes de las teorías del aprendizaje el rol del docente se plantea como el principal mediador entre las directrices formales del currículo y la práctica pedagógica, dejando en segundo plano el papel del alumno. Según Covarrubias y Martínez, es fundamental comprender cómo los estudiantes conciben y atribuyen significados para entender su enfoque hacia el conocimiento y su desempeño en el proceso de enseñanza-aprendizaje (Covarrubias y Martínez, 2007). Además, estas concepciones y significados actúan como el punto de partida de su propio proceso de aprendizaje en el aula. También, son igualmente fundamentales para entender cómo se relacionan con el conocimiento y su participación y modos de actuar frente al aprendizaje. Estas concepciones no solo representan el punto de partida de su proceso de aprendizaje, sino que también actúan como un factor mediador crucial en la interacción entre la influencia educativa del profesor, los contenidos escolares y los resultados obtenidos en el aprendizaje.

La representación social para Piña y Cuevas constituye un conjunto estructurado de conocimientos y una actividad psíquica esencial que permite a las personas dar sentido a la realidad física y social, así como integrarse en grupos o relaciones cotidianas de intercambio (Piña y Cuevas, 2004).

Las representaciones sociales (RS) para autores como Jodelet y Moscovici tienden hacia una perspectiva de procesos en el estudio de las representaciones sociales (citados en Piña y Cuevas 2004). Otros como Abric se centran más en lo cognitivo (citado en Piña y Cuevas, 2004). Para los primeros, el enfoque principal radica en el proceso de construcción social de las RS, mientras que, para los segundos, el énfasis está en las modalidades específicas que la RS adopta en relación con el centro y la periferia (Banchs, 2002, citado en Piña y Cuevas, 2004). Es el pensamiento que las personas elaboran y validan en su vida diaria. Este conocimiento, intrínsecamente práctico, facilita tanto la comprensión de situaciones, eventos, objetos o ideas como la respuesta a problemas concretos. Según Moscovici, "la representación social es un corpus organizado de conocimientos y una de las actividades psíquicas mediante las cuales las personas hacen inteligible la realidad física y social, integrándose en grupos o relaciones cotidianas de intercambio (Moscovici, 1986)".

Las RS expresan un sector social particular y están direccionadas sobre objetos, sujetos, ideas o acontecimientos de esa sociedad. Además, son enunciadas en un ámbito social específico.

Las representaciones sociales actúan como un puente entre el mundo de la vida cotidiana y los objetos que los individuos utilizan para representarlo. Estas representaciones reemplazan lo material, externo al sujeto, y lo reflejan en las ideas de cada persona. Sirven como herramientas para interpretar la realidad e influir en el comportamiento de los miembros de un grupo hacia su entorno social y físico representado. Las representaciones sociales dirigen y moldean las acciones y relaciones sociales. Las representaciones sociales son una reconstrucción tanto individual como social de lo externo.

Las representaciones sociales se conforman de un pensamiento constituido y constituyente porque influyen en la acción y tienen el potencial de cambiar las acciones y generar nuevos comportamientos, estableciendo y forjando nuevas relaciones con el objeto representado. Las representaciones determinan o alteran la postura frente a un objeto, persona o evento, ya que están estrechamente vinculadas a las relaciones sociales y a la organización de procesos sociales. De este modo, las representaciones sociales son tanto un producto del pensamiento como un factor que contribuye a su formación. Se conforman de un pensamiento constituido en tanto que produce elementos que impactan en la vida social y son empleados para explicar y comprender situaciones cotidianas. Son constituyentes ya que participan en la construcción de la realidad diaria. Además, estas representaciones encapsulan imágenes que concentran significados (Moscovi, 1986), convirtiéndose así en una referencia crucial para interpretar los eventos de la vida cotidiana como una forma de conocimiento social. Por consiguiente, modelan nuestra percepción del mundo, es decir, lo que entendemos que es, basado en nuestras peculiaridades y nuestra posición en la sociedad, donde la experiencia, la historia y el contexto social influyen; estas representaciones circulan y amalgaman experiencias para hacer familiar lo extraordinario.

En el ámbito educativo, los actores, como son los directivos, administrativos, profesores y alumnos, desarrollan representaciones sociales (RS) acerca de la

escuela, las prácticas escolares y de ellos mismos. En la formación de estas RS intervienen elementos derivados de investigaciones educativas, estándares internacionales en educación, así como en creencias de los actores educativos.

Para Hernández se identifican tres niveles del conocimiento: a) conocimiento sensible, b) conocimiento conceptual y c) conocimiento holístico el cual no abordaremos en este trabajo (Hernández 2007). El conocimiento sensible implica la apreciación directa de la entidad a través de los sentidos, esencialmente la vista. Este elemento es esencial para la educación en virtud de que proporciona la base perceptual ineludible para la comprensión. Mientras que el conocimiento conceptual alude a la organización estructurada de ideas, que emerge de la relación entre los conceptos percibidos. Este conocimiento se basa en la experiencia y se divide en dos formas: el conocimiento conceptual singular, derivado de las experiencias individuales, y el conocimiento conceptual universal, que representa conceptos compartidos por un grupo social. Así también, el conocimiento se clasifica en dos categorías: el conocimiento de relaciones abstractas entre ideas, como las matemáticas, que es exacto y preciso; y el conocimiento de la realidad, derivado de la percepción sensorial y está estrechamente vinculado a la experiencia. Como es el caso de la química.

En el Instituto Politécnico Nacional con la reforma del Modelo Educativo, la teoría del aprendizaje que se adoptó fue el constructivismo, así, en la actualidad el proceso de enseñanza aprendizaje se basa en este enfoque teórico. El fundamento del constructivismo es que: "la mente esté activa durante la internalización del conocimiento y que la observación requiere de la conclusión epistemológica" (Chadwick, 2004 citado en Hernández 2007). "El conocimiento es la fundación de cómo el individuo crea significados a partir de sus experiencias" (Jonassen, citado en Hernández 2007).

Con la llegada demoledora de las Tics, actualmente se pone en práctica el constructivismo social, que pone énfasis en el papel central que desempeña la interacción social en la construcción del conocimiento y la comprensión del entorno. En contraposición a la idea de un aprendizaje individual y aislado, esta perspectiva sostiene que el proceso de adquisición de conocimientos se desarrolla a través de la participación en entornos sociales y culturales.

El constructivismo social sostiene que el conocimiento se construye de manera activa por parte de los individuos mediante su interacción con el entorno y con otros individuos (Hernández 2007).

Estas interacciones sociales abarcan diversas formas, como conversaciones, debates, colaboraciones e intercambio de ideas y experiencias. A través de las interacciones, los individuos no solo adquieren conocimientos, sino que también los interpretan, negocian y asimilan según su propio contexto y experiencia previa.

En el constructivismo social se incluyen la noción del aprendizaje situado, que es, aquel que se concretiza en un contexto específico y en relación con la actividad en curso. En este se destaca la relevancia de las comunidades de práctica, donde los individuos comparten intereses comunes y aprenden unos de otros mediante la participación en actividades relacionadas con dichos intereses.

En síntesis, el constructivismo social acentúa que el aprendizaje es un proceso activo y socialmente mediado, en el que, el conocimiento se construye mediante la interacción con otros individuos y con el entorno en el que tiene lugar dicha interacción.

Por todo lo anterior para este trabajo se formuló la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuál es la representación social del concepto de aprendizaje de la química en los alumnos de ESIQIE?

Metodología

La investigación tiene como objetivo: Investigar tanto en lo colectivo como en lo individual como perciben, entienden y se relacionan con el aprender química los estudiantes en la Carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE.

La definición conceptual de la variable representación social de aprender química en los estudiantes:

Se refiere a cómo perciben, entienden y se relacionan con el aprender química los estudiantes (tanto individual, como en el colectivo). Esta representación puede variar según a experiencias previas, la calidad de la enseñanza, el contexto cultural y estrato social, de los alumnos y del espacio de estudios que las concibe.

Así también, se relacionan con las actitudes, opiniones, imágenes, creencias, vivencias y valores que están presentes en el inconsciente de los estudiantes, así como, con la concepción del aprendizaje como adquisición de conocimiento, los desafíos y dificultades, la conexión con otras materias, las experiencias de laboratorio y estrategias de aprendizaje.

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

Tabla 1. Operacionalización de la variable.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Representaciones sociales del concepto de aprendizaje de la química en los alumnos en la Carrera de Ingeniería Química Industrial, de la ESIQIE.	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal

El estudio se caracteriza como observacional, cuantitativo y empírico, dado que no implicó manipulación deliberada de variables. Se centró en la representación social del aprendizaje de la química entre los alumnos, recopilando datos durante un único periodo en 2024. Su diseño fue transversal, limitándose a este periodo y describiendo únicamente frecuencias y tablas estadísticas. Se trata de una investigación observacional, ya que no implicó intervención directa del investigador, reflejando la evolución natural de los eventos.

La recolección de datos fue específica para la investigación, permitiendo un control sobre su medición. El análisis estadístico se limitó a variables univariadas, centrándose en la representación social del aprendizaje de la química entre los alumnos de Ingeniería Química Industrial en la ESIQIE. La unidad de estudio fue precisamente esta representación social. Por tanto, el estudio se clasifica como transversal al medir la variable en un único punto temporal, y descriptivo al enfocarse en la estimación de parámetros de una sola variable en la población de estudiantes de esta carrera.

El instrumento utilizado para medir la variable la representación social del concepto de aprendizaje de la química en los alumnos en la Carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE fue una adaptación del instrumento: “Representaciones sociales de química en los profesores en formación inicial de la Licenciatura en Química de la Universidad Pedagógica Nacional” (Riveros, 2021).

El cuestionario mide cada ítem mediante 8 preguntas con respuesta múltiple cerrada, y 4 con la escala de Likert con cinco opciones: “Totalmente de acuerdo (5)”, “De acuerdo en parte (4)”, “Indeciso (3)”, “Desacuerdo en parte (2)” y “Totalmente desacuerdo (1)”.

La confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach cuyo valor es de 0.73, que expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición y que para este caso es considerado regular (Hernández, 2010).

Los cuestionarios fueron aplicados a los alumnos de primero, segundo, tercero y cuarto semestre mediante la aplicación de Forms. Una vez recolectados los datos se procesaron en Exel.

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 118 alumnos que cursan el primero, segundo tercero y cuarto semestre de la carrera de Ingeniería Química Industrial.

Recolección de la información

Se les envío el cuestionario a 300 alumnos y solo lo contestaron 118.

Resultados y discusión

Descripción de la muestra

Se aplicaron 300 encuestas de las cuales se validaron 118. Los resultados arrojaron que el 47.45% de la muestra son hombres y 52.54 % son mujeres. Turno en que cursa: el 67.3 % cursan en el turno matutino y 32.7% cursan en turno mixto. El lugar de procedencia reporta, que solo el 20 % de la población es de la Ciudad de México y el 80 % provienen de otros estados principalmente del Estado de México. El 66% de los alumnos no trabajan y el 34 % trabaja sobre todo en fines de semana.

Resultados de la variable representación social del concepto de aprender química

En la figura1, se presentan los resultados en porcentaje de las respuestas de los alumnos en cuanto a lo que los estudiantes consideran que aprender es, el 84.74% de los encuestados cree que aprender significa comprender, y no simplemente memorizar. Además, el 83.05% piensa que aprender consiste en razonar. Un 77.96% opina que aprender implica analizar. Asimismo, el 59.32% de los estudiantes considera que aprender es adquirir habilidades intelectuales. Por último, el 37.28% de los estudiantes cree que aprender es resolver problemas con facilidad. En resumen, la representación social de los estudiantes destaca que aprender conlleva comprender, razonar y analizar, más que solo memorizar.

La figura 2 presenta los resultados en porcentaje de las respuestas de los alumnos a la pregunta: "¿Qué es aprender química?". Según los estudiantes, el 77.96% opina que aprender química significa adquirir conocimientos y saber aplicarlos.

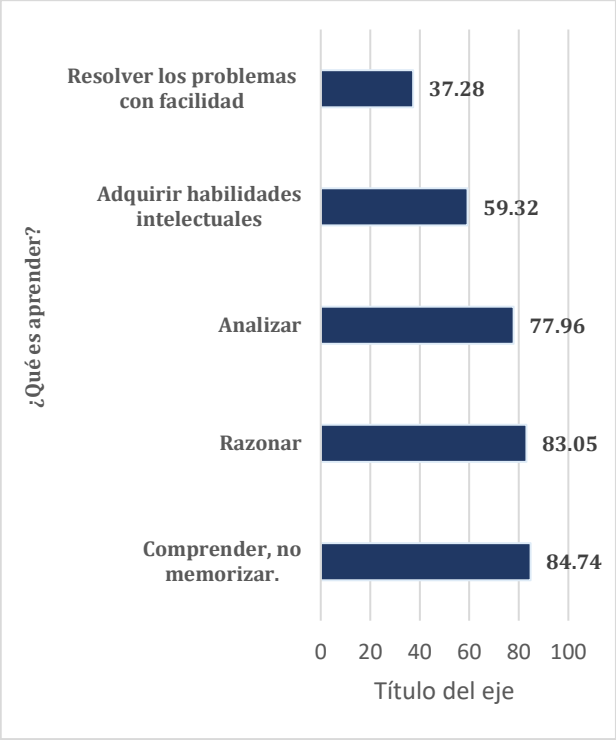


Figura 1. Porcentajes de respuesta de los alumnos referente a: ¿Qué es aprender?

Además, el 71.18% señala que implica pensar lógicamente para resolver problemas químicos. Asimismo, el 57.62% considera que aprender química es razonar o tener la habilidad para solucionar problemas. Un 52.54% menciona que aprender química consiste en saber o tener la capacidad de realizar cálculos químicos. Por último, el 49.15% de los alumnos creen que aprender química es saber o tener la capacidad de resolver problemas de la vida cotidiana.

Para los alumnos aprender química, implica prioritariamente que los conocimientos adquiridos de química tienen que tener una aplicación real con su entorno y poder llevarlos a la práctica. Así también, el aprender química intrínsecamente es poseer un pensamiento lógico que los conduzca a resolver problemas químicos. Asimismo, opinan que es fundamental razonar y consideran que aprender química es desarrollar la capacidad para analizar y solucionar problemas.

Para los estudiantes, aprender química implica no solo comprender los conceptos y teorías fundamentales de la materia, sino también desarrollar la capacidad de realizar cálculos químicos precisos. Esta habilidad es esencial para aplicar el conocimiento en experimentos de laboratorio y en contextos prácticos. Así, los alumnos estiman que aprender química significa adquirir la capacidad de resolver problemas de la vida diaria.

Estos problemas pueden incluir cuestiones relacionadas con el medio ambiente, la industria y otras áreas de la vida cotidiana donde el conocimiento químico es útil para tomar decisiones informadas y seguras. Por lo tanto, aprender química es una habilidad valiosa y aplicable en diversas situaciones fuera del ámbito académico.

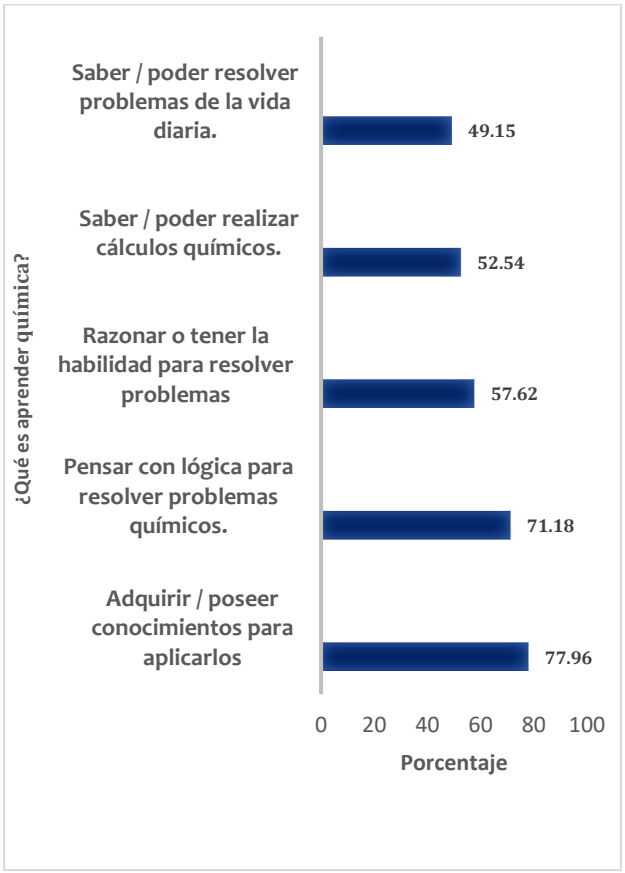


Figura 2. Porcentajes de respuesta de los alumnos referente a: ¿Qué es aprender química?

Es importante destacar que, para los estudiantes, aprender química significa principalmente adquirir conocimientos para aplicarlos y pensar lógicamente con el fin de resolver problemas. Le sigue en importancia razonar o tener la habilidad para solucionar problemas, así como poseer la capacidad de realizar cálculos químicos, aspectos indispensables en la carrera de Ingeniería Química.

En la figura 3, los alumnos consideran respecto, a las razones por las cuales los alumnos deciden aprender química, estos reportaron con un 55.93% menciona que es porque la química es fundamental para la vida. Además, el 52.54% considera que es importante para adquirir la habilidad de realizar cálculos químicos, lo cual es esencial en la carrera de Ingeniería Química Industrial.

Por otro lado, un 49.15% piensa que aprender química es importante porque es una parte integral de la vida cotidiana. Finalmente, el 6.77% de los estudiantes sostiene que hay otras razones para estudiar química

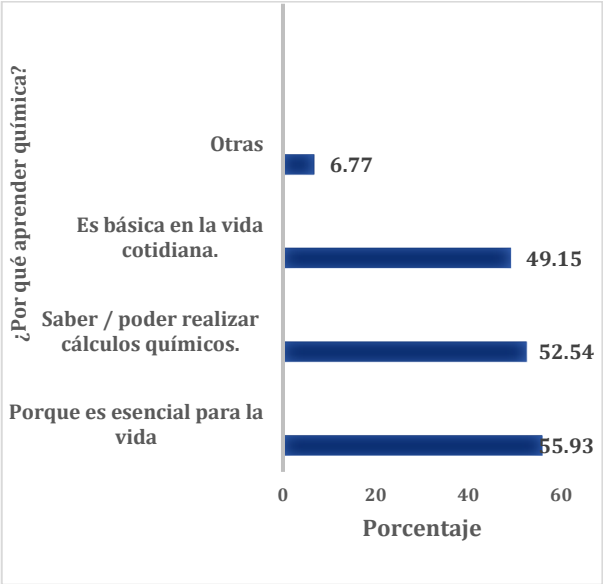


Figura 3. Porcentajes de respuesta de los alumnos referente a: ¿Por qué aprender química?

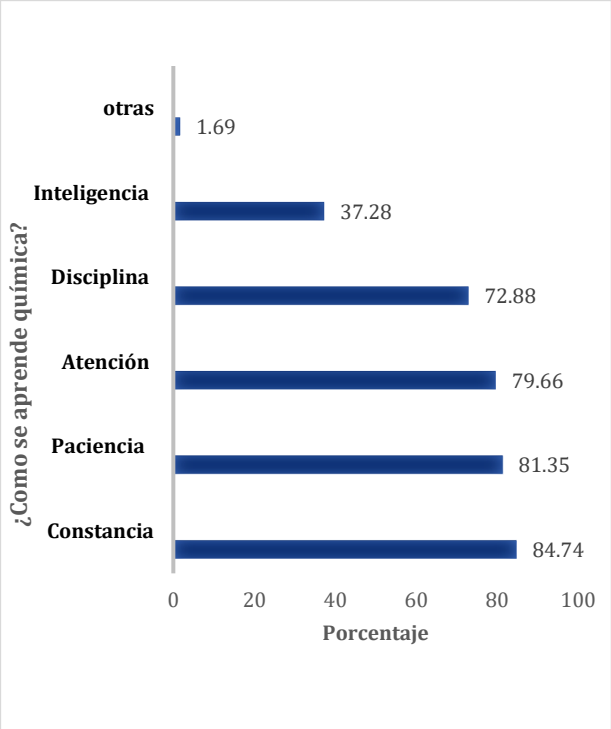


Figura 4. Porcentajes de respuesta de los alumnos referente a: como se aprende química.

En la figura 4. se observan los porcentajes de respuesta de los alumnos referente a: cómo se aprende química, las opiniones de los estudiantes se destacaron en primer lugar la constancia con un 84.74%. En segundo lugar, señalaron la paciencia con un 81.35%, seguida de la atención con un 79.66%. La disciplina obtuvo un 72.88% y la inteligencia un 37.28%. Finalmente, solo un 1.69% mencionó otras habilidades.

Es evidente que los estudiantes consideran la constancia, paciencia, atención y disciplina como cualidades esenciales para aprender química. Estos atributos se ubican entre valores del 84.74% al 72.88%, lo que muestra la relevancia que los estudiantes otorgan a estas características en el proceso de aprendizaje. Los alumnos entienden que la química se aprende acumulando pequeños logros a lo largo del tiempo y que la perseverancia es clave para dominar la materia. También reconocen que aprender química requiere tiempo y paciencia, y que prestar atención en clase es fundamental. Esto se relaciona con las estrategias de enseñanza del profesor y la participación de los estudiantes en clase. La inteligencia, que obtuvo solo un 37.28%, sugiere que, según los estudiantes, la constancia, paciencia, atención y disciplina son los pilares principales para adquirir conocimientos en química.

Conclusiones

En conclusión, las representaciones sociales, en lo relativo a la percepción colectiva de los estudiantes en la carrera de Ingeniería Química Industrial sobre el aprender química, revelan una priorización generalizada de la aplicación práctica de los conocimientos adquiridos y la búsqueda del desarrollo de un pensamiento lógico que les permita resolver problemas químicos con eficacia.

Además, los estudiantes destacan la importancia de adquirir habilidades para realizar cálculos químicos precisos, esenciales para experimentos de laboratorio y situaciones prácticas en el mundo laboral.

Otra representación social colectiva muy importante detectada, es la necesidad de desarrollar la capacidad para resolver problemas cotidianos relacionados con la química, como los que involucran al medio ambiente, la industria y de aspectos de la vida diaria.

Entre las representaciones sociales individuales identificadas se destacan, la constancia, paciencia, atención y disciplina por considerarlas como claves para el aprendizaje de la química. Atribuyendo un alto valor a estas características, como parte de su proceso educativo.

Reconocen que el dominio de la materia se logra mediante la acumulación de pequeños logros a lo largo del tiempo y que la perseverancia es crucial para el éxito.

La última pero no menos importante representación social individual, se refiere a la percepción de los estudiantes, de la relación que existe entre el aprendizaje de la química con la capacidad de pensar críticamente, resolver problemas y aplicar conocimientos en contextos prácticos. Consideran que estas habilidades son fundamentales, especialmente para la carrera de ingeniería química.

Finalmente, la percepción general de los estudiantes es que el aprendizaje efectivo de la química se constituye en una herramienta valiosa, aplicable más allá del ámbito académico, como son, los diversos aspectos de la vida y de la profesión.

Referencias

Balduzzi, M. M. (2011). Representaciones sociales de estudiantes universitarios y relación con el saber. *Espacios en Blanco. Serie indagaciones,* 21, 183-218. https://www.redalyc.org/pdf/3845/384539803008.pdf

Covarrubias Papahiu, P., y Martínez Estrada, C. C. (2007). Representaciones de estudiantes universitarios sobre el aprendizaje significativo y las condiciones que lo favorecen. *Perfiles educativos*, 29, 49-71. https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7058476

Hernández Gallardo, SC, (2007). El constructivismo social como apoyo en el aprendizaje en línea. Apertura, 7 (7), 46-62. https://www.redalyc.org/pdf/688/68800705.pdf

Hernández, R. (2010). Metodología de la Investigación Mc. Graw Hill.

Moscovici, Serge. (1986) - Psicología Social, II Pensamiento y Vida Social. Psicología Social y Problemas Sociales. Paidos. https://www.researchgate.net/publication/31733289

Piña O. J. M. y Cuevas Cajiga Y. (2004). La teoría de las representaciones sociales. Su uso en la investigación educativa en México. Perfiles educativos. 26, 105-106. https://www.redalyc.org/pdf/132/13210605.pdf

Riveros Gutiérrez, M. L. (2021). Representaciones sociales de química en los profesores en formación inicial de la Licenciatura en Química de la Universidad Pedagógica Nacional. [Tesis de Licenciatura. Universidad Pedagógica Nacional Bogotá, Colombia]. http://repository.pedagogica.edu.co/bitstream/handle/20.500.12209/13381/REPRESENTACIONES%20SOCIALES%20DE%20QU%C3%8DMICA%20Trabajo%20de%20grado%20M%C3%B3nica%20Riveros.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje

Importancia de la incertidumbre en el estudio de caída libre empleando dos sistemas de medición

Alfaro Fuentes Ricardo*, Cosio Castañeda Carlos

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:
12/abril/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Phyphox,
Fotocompuerta,
Caída libre

Keywords:
Phyphox,
Photogate,
Free Fal

RESUMEN

El fenómeno de caída libre es un importante experimento ya que gracias a él se puede hacer evidente la necesidad de una gran cantidad de herramientas para encontrar la correlación entre los modelos matemáticos y el modelo fenomenológico para obtener constantes importantes como el valor de la magnitud de la aceleración gravitacional (g). Las herramientas se refieren al uso de cambio de variable, el método de mínimos cuadrados y la ley de propagación de la incertidumbre, con las cuales se obtiene el valor de g y su incertidumbre asociada. Para este estudio se colectaron datos del tiempo de caída de un objeto empleando una fotocompuerta comercial y una aplicación de teléfono (Phyphox), los experimentos realizados individualmente mostraron que el mejor resultado $9.82 \pm 0.07 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ fue empleando Phyphox, sin embargo, haciendo un análisis estadístico más extenso de los valores obtenidos y las incertidumbres se pudo mostrar que la fotocompuerta es un mejor dispositivo al obtener un valor de $9.89 \pm 0.10 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ en comparación de Phyphox $\left[10.1 \pm 0.4 \left(\frac{m}{s^2}\right)\right]$.

ABSTRACT

The phenomenon of free fall is an important experiment because it can make evident the need for many tools to find the correlation between mathematical models and the phenomenological model to obtain important constants such as the value of the gravitational force (g). The tools refer to the use of change of variable, the method of minimum squares and the law of propagation of uncertainty, with which the value of g and its associated uncertainty is obtained. For this study, the fall time data were collected using a commercial photogate and a telephone application (Phyphox), the experiments carried out individually showed that the best result $9.82 \pm 0.07 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ was using Phyphox, however, a more extensive statistical analysis of the obtained values and uncertainties showed that the photoslide is a better device by obtaining a value of $9.89 \pm 0.10 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ compared to Phyphox $\left[10.1 \pm 0.4 \left(\frac{m}{s^2}\right)\right]$.

Introducción

El fenómeno de caída libre corresponde a la fuerza de atracción entre dos objetos, en este caso refiere al movimiento de un cuerpo con respecto a la masa del planeta y es por lo que en muchas ocasiones siempre se indica que la caída libre refiere a la trayectoria que sigue un objeto hacia el centro del planeta, tal y como dicta la segunda ley de Newton (Serway y Jewett, 2015). Uno de los modelos que más ayuda al estudio de la física universitaria es la ecuación general de movimiento, Ecuación 1 (Sears, 2005) que muestra como ocurre el desplazamiento de una partícula. La importancia de este modelo es que se puede adaptar la ecuación al fenómeno que se pretende estudiar en este trabajo al cambiar las variables con respecto a la altura y la aceleración como la gravedad $(a \rightarrow g)$, además de tomar las consideraciones de partir del origen (x_0), con una rapidez inicial (v_0) de cero y plantear la inversión del sistema de referencia para trabajar con valores absolutos, dando como resultado la Ecuación 2, en donde se observa el comportamiento de la caída libre de un objeto. Para este trabajo se tomó como valor convencionalmente verdadero de la CDMX, la magnitud de $9.78\,\frac{m}{s^2}$ (CENAM, 2016).

$$x = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2}at^2 \qquad \text{Ecuación 1}$$

$$h = \frac{1}{2}gt^2 \qquad \text{Ecuación 2}$$

En la actualidad, por lo general, el estudio de este tipo de movimientos refiere al uso de instrumentos como los denominados “Smart Timer”, o comúnmente llamados “fotocompuertas” en donde las marcas más comunes son Pasco o Vernier (Pasco, 2024; Vernier Science Education, 2024.); este tipo de dispositivos consta de un emisor-receptor de luz infrarroja en forma de “U” con el cual se hace el registro de tiempo. Actualmente con el uso de los teléfonos celulares (al ser un elemento de las tecnologías de la información y las comunicaciones “TIC’s”), se busca considerarlos en los procesos de enseñanza-formación de los estudiantes como una herramienta pedagógica (Mendoza, 2014), incluso el uso de dichos aparatos ha evolucionado tanto que existen entidades como la universidad de RWTH Aachen (Phyphox, 2024) en donde se desarrollan todo un sistema de mediciones empleando los sensores integrados al teléfono para registrar aceleración, velocidad de rotación, intensidad de luz, campo magnético, tiempo, y presión, entre otras más; estas mediciones están disponibles dependiendo del número de sensores con los que cuente el teléfono.

En el caso del tratamiento de datos, un primer acercamiento al comportamiento del fenómeno se da con la construcción de sus gráficas para determinar si presentan una tendencia lineal.

En el caso de que no se muestre dicho comportamiento se tiene un procedimiento muy importante de linealización denominado “cambio de variable” (Oda-Noda, 2005), el cual consiste en aplicar un operador matemático sobre la ecuación del fenómeno que se esté graficando para provocar que los datos cambien de un comportamiento no lineal a uno lineal. Una vez que los valores muestran una tendencia lineal es posible hacer uso del método de mínimos cuadrados para obtener la correlación entre variables (Spiegel y Stephens, 2009), al obtener los valores de pendiente (m) y ordenada al origen(b) de acuerdo con las Ecuaciones 3 y 4; una vez obtenida la relación entre las variables, el mismo método permite la obtención de sus incertidumbres $(S_m\ y\ S_b)$ con el uso de las Ecuaciones 5 a 7, cabe mencionar que de acuerdo a la simbología de las ecuaciones *N* corresponde al número de pares de datos, “*x*” es la variable de longitud y “*y*” es la variable tiempo.

$$m = \frac{N\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \qquad \text{Ecuación 3}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \qquad \text{Ecuación 4}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - mx_i - b)^2}{N-2}} \qquad \text{Ecuación 5}$$

$$S_m = S_y\sqrt{\frac{N}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}} \qquad \text{Ecuación 6}$$

$$S_b = S_y\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{N\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}} \qquad \text{Ecuación 7}$$

Es importante mencionar que toda medida para que tenga validez física debe de estar acompañada del valor de la incertidumbre combinada (Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008), en general experimentalmente existen dos tipos de medidas denominadas directas e indirectas; para el primer caso, para generar la medida combinada, se requiere de calcular la incertidumbre tipo A o incertidumbre estadística $\left(u_A = \frac{s}{\sqrt{n}}\right)$, además de obtener la que se conoce como incertidumbre tipo B, que es la medida de la variación de un instrumento; para obtener incertidumbre combinada se combinan los cuadrados de ambos valores y se le seca la raíz cuadrada $\left(u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}\right)$. En el caso de las medidas indirectas, debido a que requiere de operadores matemáticos o la combinación de medidas directas, la obtención de la incertidumbre se requiere de hacer uso de la ley de la propagación de la incertidumbre, que se muestra Ecuación 8.

$$u_C(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 [u_C(x_i)]^2} \qquad \text{Ecuación 8}$$

Metodología

Para este estudio se empleó el experimento de caída libre empleando dos protocolos experimentales, el primero se refiere al uso de un teléfono inteligente con la aplicación de Phyphox para medir el tiempo de traslado de una masa; el segundo protocolo refiere al mismo fenómeno, pero ahora usando una fotocompuerta marca Pasco para medir el tiempo de traslado del objeto.

Experimento de Caída Libre usando Phyphox

El procedimiento consistió en colocar una regla metálica con un contrapeso adecuado para soportar la masa de la regla más una moneda colocada en el extremo opuesto de la regla, con la ayuda de un flexómetro se determina la altura de la moneda. Para medir el tiempo de la caída libre usando la aplicación de Phyphox en el teléfono inteligente, se elige el apartado llamado cronómetro acústico, el cual se activa con el sonido provocado por el golpe de un objeto metálico y se detiene al llegar al piso con el sonido que se generó por el impacto. Es importante hacer notar dos observaciones, la primera es que el experimento debe de realizarse con el menor ruido exterior posible para evitar alteraciones en la colecta de tiempo, la segunda es que las bocinas del teléfono estén orientadas hacia donde cae la moneda para tener un registro eficiente del tiempo, ver figura 1. El experimento consiste en medir diez diferentes longitudes y, por cada longitud, se realizan cinco determinaciones del tiempo de traslado de la moneda.



Figura 1. Esquema del experimento usando la aplicación de Phyphox

Experimento de Caída Libre usando una fotocompuerta Pasco

El experimento consistió en colocar sobre una pared lisa sin obstáculos los dos sensores de la fotocompuerta, los sensores deben ser alineados para que se deje caer una pelota de manera que pase entre los dos haces, la distancia entre cada sensor es la establecida como el desplazamiento que recorrerá la pelota en la caída libre, el registro de la longitud se realiza usando un flexómetro, ver figura 2. Para la colecta de datos se contaron diez diferentes longitudes y por cada longitud se midió el tiempo de traslado.

Se registró por quintuplicado con la fotocompuerta. Es importante tomar en cuenta para este experimento que la pelota se debe colocar lo más cercana al sensor 1 al momento de dejar caerla.

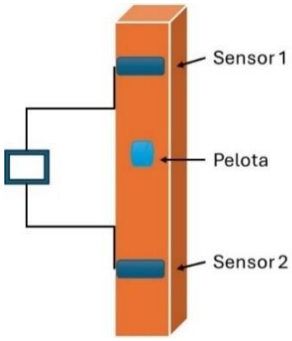


Figura2. Representación esquemática del experimento de caída libre usando una fotocompuerta**.**

Resultados y discusión

Los resultados generados en este trabajo refieren a cuatro experimentos usando la aplicación de Phyphox y cuatro ensayos usando la fotocompuerta. El tratamiento de datos en cada uno de ellos requirió establecer como variable independiente a la longitud y como variable dependiente el tiempo de recorrido. Por cada experimento se determinó el promedio de los tiempos y las incertidumbres tipo A y combinada, para la incertidumbre tipo B, esta fue asociada directamente con la resolución del instrumento. Como ejemplo se muestra en la tabla 1 los datos colectados del experimento cuatro usando Phyphox.

Tabla 1. Datos colectados usando flexómetro y Phyphox, así como la obtención de la incertidumbre combinada.

Altura	Tiempo 1	Tiempo 2	Tiempo 3	Tiempo 4	Tiempo 5	Promedio	u_A	u_C
(m)	(s)							
0.081	0.157	0.149	0.149	0.158	0.151	0.153	0.001	0.002
0.193	0.200	0.203	0.199	0.195	0.198	0.199	0.001	0.001
0.363	0.272	0.274	0.273	0.272	0.271	0.272	0.000	0.001
0.392	0.295	0.295	0.291	0.285	0.284	0.290	0.002	0.002
0.475	0.319	0.314	0.315	0.305	0.319	0.314	0.002	0.002
0.732	0.392	0.383	0.382	0.379	0.376	0.382	0.002	0.002
0.906	0.435	0.432	0.433	0.429	0.432	0.432	0.001	0.001
1.311	0.514	0.520	0.511	0.518	0.515	0.516	0.001	0.001
1.808	0.609	0.607	0.606	0.607	0.609	0.608	0.000	0.001
2.113	0.662	0.659	0.664	0.659	0.658	0.660	0.001	0.001

Con los datos generados se construyó una gráfica para verificar que el comportamiento del fenómeno no era lineal, tal y como lo indica la teoría de caída libre (Ecuación 2), por lo que fue necesario realizar un cambio de variable elevando al cuadrado el tiempo de recorrido.

Empleando los datos de la tabla 1 se muestra la gráfica del comportamiento no lineal (Figura 3) y la que se generó por el uso del cambio de variable (Figura 4).

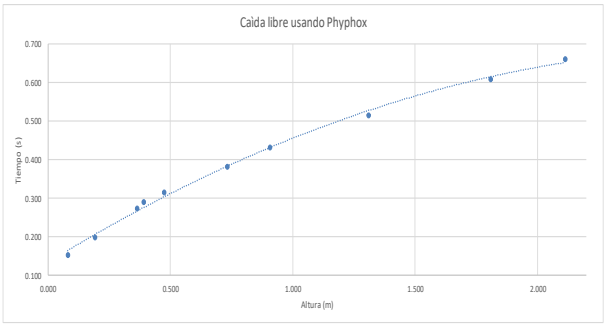


Figura 3. Gráfica del experimento cuatro usando Phyphox, donde se muestra la tendencia parabólica de la caída libre.

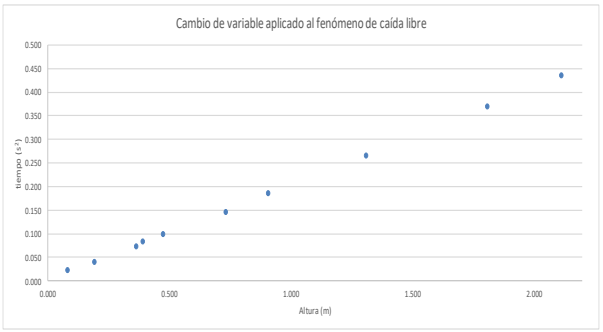


Figura 4. Cambio de variable aplicado en el fenómeno de caída libre usando Phyphox

Una vez linealizados los datos de caída libre se aplicó el método de mínimos cuadrados para determinar la correlación entre las variables usando las ecuaciones 3 y 4. Respetando las variables, se despejó el tiempo generando la ecuación 9, de la cual se puede determinar que la pendiente es dos entre g $\left(m = \frac{2}{g}\right)$, que al despejar se determina el valor experimental de g $\left(g = \frac{2}{m}\right)$. Los valores de incertidumbre de la pendiente y ordenada al origen se determinaron usando las ecuaciones 6 y 7. Para el cálculo de la incertidumbre de la gravedad se requirió la ley de propagación de la incertidumbre (Ecuación 8), con la cual, aplicada al cálculo de g, se obtuvo la ecuación 10, cuya resolución proporciona la incertidumbre de la gravedad (Ecuación 11).

$$t^2 = \frac{2}{g}h \qquad \text{Ecuación 9}$$

$$u_c(g) = \sqrt{\left[\frac{d\left(\frac{2}{m}\right)}{dm}\right]^2 * [u_c(m)]^2} \qquad \text{Ecuación 10}$$

$$u_c(g) = \frac{2}{m^2}[u_c(m)] \qquad \text{Ecuación 11}$$

Determinación de la gravedad empleando Phyphox

Los resultados obtenidos de los cuatro experimentos realizados empleando la aplicación de teléfono se pueden ver en la tabla 2.

En donde se observa que conforme se avanzó en los experimentos la precisión aumento al disminuir la incertidumbre de 3.0 a $0.07\left(\frac{m}{s^2}\right)$, la mejor exactitud se presentó en el experimento cuatro con un valor de $9.82\left(\frac{m}{s^2}\right)$ al compararlo con el valor convencionalmente verdadero de $9.78\left(\frac{m}{s^2}\right)$.

Tabla 2. Medidas de g y su incertidumbre con Phyphox.

Experimento	Phyphox Valor de gravedad $\left(\frac{m}{s^2}\right)$
1	10.5 ± 3.0
2	10.4 ± 1.1
3	10.1 ± 0.3
4	9.82 ± 0.07

Determinación de la gravedad empleando fotocompuerta

En el caso de la de fotocompuerta los resultados obtenidos para los cuatro experimentos subsecuentes se pueden apreciar en la tabla 3. En el apartado recién mencionado también se puede observar cómo al repetir las mediciones la precisión aumenta al cambiar de 0.3 a $0.15\left(\frac{m}{s^2}\right)$, en el caso de la fotocompuerta la mejor exactitud la presentó el experimento ocho con un valor de $9.72\left(\frac{m}{s^2}\right)$ al compararlo con el valor convencionalmente verdadero de $9.78\left(\frac{m}{s^2}\right)$.

Tabla 3. Medidas de g y su incertidumbre con Phyphox.

Experimento	Fotocompuerta Pasco Valor de gravedad $\left(\frac{m}{s^2}\right)$
5	10.7 ± 0.3
6	10.1 ± 0.2
7	9.80 ± 0.15
8	9.72 ± 0.18

Comparación de los dos métodos para la obtención del valor de g

Como se observa en las tablas 2 y 3 las repeticiones ayudan mucho en los experimentos realizados ya que conforme se avanza los resultados van mejorando con respecto al valor convencionalmente verdadero de la Ciudad de México tanto con la aplicación de Phyphox $\left[9.82 \pm 0.07\left(\frac{m}{s^2}\right)\right]$ como la fotocompuerta $\left[9.72 \pm 0.18\left(\frac{m}{s^2}\right)\right]$; justo al comparar estos valores, si se revisa el valor convencional se tiene la impresión de que Phyphox es mejor instrumento que la fotocompuerta.

Sin embargo, al obtener el promedio de todos los resultados obtenidos de g por dispositivo y determinar la incertidumbre combinada usando de nuevo ley de la propagación, se observa en la Tabla 4 que la fotocompuerta tiene un valor de $9.86 \pm 0.10 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ es mas exacto y preciso con respecto al valor de g en la CDMX, a comparación de la medida de $10.1 \pm 0.4 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ que se obtuvo con Phyphox.

Tabla 4. Comparación entre medias de los dos instrumentos usados para obtener gramos.

Instrumento	Valor promedio $\left(\frac{m}{s^2}\right)$
Phyphox	10.1 ± 0.4
Fotocompuerta	9.86 ± 0.10

Conclusiones

El trabajo presentado es una muestra de todo el procedimiento experimental desarrollado cuando se estudia un fenómeno como la Caída Libre, la importancia de los instrumentos empleados, como dependiendo de cuál sea la forma de colectar la información en el procedimiento experimental usado. El análisis sistemático de la información en el tratamiento de datos permite verificar como la teoría y el experimento están relacionados y que se requiere del uso de diversas herramientas matemáticas como el cambio de variable y los mínimos cuadrados para determinar la correlación entre las variables y obtener una fórmula que permite determinar la medida de constantes físicas importantes, como el valor de g.

Otro elemento que es importante refiere al uso e importancia de las incertidumbres ya que estás permiten verificar si las medidas obtenidas son consistentes con el valor convencionalmente verdadero o no. Por último, el mismo análisis de las incertidumbres permite hacer notar la importancia del estudio de los fenómenos y de los instrumentos que se usan, ya que aun cuando en principio la aplicación de Phyphox parecía ser más adecuada $\left[9.82 \pm 0.07 \left(\frac{m}{s^2}\right)\right]$, al volver a revisar a mayor profundidad los datos con la obtención de los promedios del valor de g y las incertidumbres, el mejor instrumento al tener mayor precisión y exactitud es la fotocompuerta $9.86 \pm 0.10 \left(\frac{m}{s^2}\right)$ ya que Phyphox génerо la medida de $10.1 \pm 0.4 \left(\frac{m}{s^2}\right)$.

Agradecimientos

Agradecemos a la Facultad de Ciencias y Química por los espacios prestados para la realización de los experimentos

Referencias

Centro nacional de Metrología, Gobierno de México. (22 de febrero de 2016) Nuevo patrón de gravimetría en el CENAM. https://www.gob.mx/cenam/prensa/nuevo-patron-de-gravimetria-en-el-cenam?idiom=es

Guide to the expression of uncertainty in measurement, (2008). https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6

Mendoza-Bernal, M. I. (2014). El teléfono como mediador en el proceso de enseñanza-aprendizaje. Omnia 3(20), 9-22.

Oda-Noda, B. (2005). Introducción al análisis gráfico de datos experimentales, edición 3. Prensas de ciencias.

Pasco (26 de marzo 2024) Smart gate. https://www.pasco.com/products/sensors/pasport/ps-2180

Phyphox (26 de marzo 2024) Physicalphone experiments. https://phyphox.org/

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.

Spiegel, M. R., Stephens, L. J. (2009) Estadística, vol. 4, serie Schaum, editorial Mc Graw-Hill.

Vernier Science Education (26 de marzo 2024) Photogateuser manual. https://www.vernier.com/manuals/vpg-btd/

Uso del celular y una aplicación graficadora en el reforzamiento de conceptos básicos de funciones en la materia de Precálculo. Caso ESIQIE – IPN – México

Aguirre Jones Martha Patricia*

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

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
23/abril/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
celular,
aplicaciones,
conceptos,
funciones,
matemáticas

Keywords:
cell phone,
applications,
concepts,
functions,
mathematics

RESUMEN

Se presentan los resultados de una estrategia didáctica con el uso del celular y una aplicación graficadora para reafirmar conceptos básicos de funciones matemáticas para la materia de Precálculo, en alumnos del primer semestre de las carreras que se imparten en ESIQIE. Después de las deficientes puntuaciones mostradas en los diagnósticos parciales sobre este tema, se tomó la decisión de incorporar estas herramientas tecnológicas con tres objetivos: identificar los cinco atributos más importantes de las funciones matemáticas básicas, identificar sus trasformaciones con sus modelos matemáticos respectivos y ubicar las intersecciones de gráficas conjuntas de funciones diferentes, aprovechando la visualización que ofrece el celular y la aplicación elegida para agilizar la clase presencial. Los resultados fueron favorables al mejorar la identificación de más de cinco atributos específicos de funciones básicas, interpretar información a partir de las gráficas respectivas, usando la notación correcta y elaborar gráficas con fluidez y seguridad.

ABSTRACT

The results of a teaching strategy using a cell phone and a graphing application to reinforce basic concepts of mathematical functions for the subject of Precalculus in first semester students of the courses taught at ESIQIE are presented. After the poor scores shown in the partial diagnoses on this subject, the decision was made to incorporate these technological tools with three objectives: to identify the five most important attributes of basic mathematical functions, to identify their transformations with their respective mathematical models and to locate the intersections of joint graphs of different functions, taking advantage of the visualization offered by the cell phone and the chosen application to speed up the face-to-face class. The results were favorable in improving the identification of more than five specific attributes of basic functions, interpreting information from the respective graphs, using the correct notation and creating graphs with fluency and confidence.

Introducción

Dentro de la enseñanza de la ingeniería, el currículo de Matemáticas es uno de los pilares que sustenta la formación de los profesionales de esta carrera y el Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México, ostenta una larga tradición de 88 años en la educación de los jóvenes que desean graduarse en sus aulas. También es bien conocido el alto nivel de exigencia en el dominio de conocimientos matemáticos para llegar a los niveles de modelado y simulación de procesos industriales, con ayuda de programas computacionales específicos. Por ello, es indispensable que los alumnos de nuevo ingreso a estas opciones profesionales, demuestren el dominio de los atributos básicos que presentan cada una de las funciones matemáticas que existen, realizar los procedimientos y cálculos necesarios para determinar sus valores, realizar las gráficas básicas y sus variaciones para interpretar de forma correcta el comportamiento que ellas presentan, escribir los modelos matemáticos respectivos para comprender mejor los fenómenos de la vida real que éstas pueden representar.

En la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) se ha procurado mantener el nivel de excelencia académica que ha caracterizado a sus egresados a lo largo de 78 años de trabajo continuo y el alto nivel de manejo matemático, es una de las competencias profesionales más importantes dentro del perfil de egreso que se desea inculcar en sus egresados; pero esto se logra con un buen inicio cognoscitivo en esta área del conocimiento. Por ello, se le ha dado la encomienda al Departamento de Formación Básica (DFB) y en especial a la Academia de Matemáticas Básicas (AMB) la tarea de nivelar y homologar estas nociones teóricas, en el primer año de las tres carreras que se imparten en esta escuela, a saber: Ingeniería Química Industrial (IQI), Ingeniería Química Petrolera (IQP) e Ingeniería en Metalurgia y Materiales (IMM), de manera segura y actualizada.

En todos los programas académicos de estas carreras, se incluye la unidad de aprendizaje Precálculo o Matemáticas Básicas – según sea la carrera – en el primer semestre, como la materia que inicia la formación matemática de los alumnos de nuevo ingreso provenientes del bachillerato y su objetivo principal es revisar, verificar y consolidar sus conocimientos previos, para llevarlos a la solución de problemas básicos de ingeniería que pueden presentar soluciones basadas en herramientas matemáticas, acorde a lo señalado en el temario (programa oficial, 2010). Para conocer el nivel de conocimientos que el alumnado presenta en el tema de funciones, se aplicaron dos exámenes de diagnóstico específicos para el segundo y tercer parcial, cuyo diseño está relacionado con los conceptos matemáticos deseables que el joven debe dominar, antes de analizar funciones matemáticas con formas especiales y/o de grado superior. En los resultados de estas pruebas, la sección de gráficas de funciones presenta resultados muy desfavorables; ya que en un 85%, los alumnos no logran identificar las formas de las gráficas más generales de funciones matemáticas básicas, tampoco gráficas de funciones con desplazamientos, ni atributos específicos de funciones específicas y por ello, el docente se enfrenta al reto de generar estrategias para repasar conceptos básicos matemáticos teóricos lo más rápido posible para abordar los temas teóricos del programa oficial. Es importante señalar que todos estos conceptos teóricos, se abordan en el nivel de educación medio superior como un tronco común para todas las carreras contempladas en este nivel; pero lamentablemente, se presentan serias deficiencias en todos ellos y eso evita que el alumno pueda diferenciar funciones matemáticas y confunda conceptos teóricos en sus procedimientos matemáticos, por ejemplo: obtener las intersecciones con los ejes de una función lineal aplicando la fórmula general de ecuaciones cuadráticas, como el error conceptual que se presenta con mayor frecuencia.

Con los resultados de estas pruebas diagnósticas, se ha observado que otra de las actividades que consume mucho tiempo en el salón de clases, es la realización de gráficas porque los jóvenes presentan al menos cinco errores en su elaboración, como: no usan el plano cartesiano de manera apropiada; no guardan la perpendicularidad entre los ejes; carecen de habilidades para cambiar escalas; carecen de habilidades espaciales para ocupar el espacio de forma adecuada y el trazo de las gráficas carece de fineza y exactitud. Cuando se le pide al estudiante que realice el bosquejo de la gráfica de un grupo de funciones básicas sin realizar ningún cálculo o tabulación previa, el resultado de esta actividad presenta serias deficiencias, sobre todo cuando se cambian algunos argumentos de la función, por ejemplo: realizar el bosquejo de las funciones:
$f(x) = x^2$, $g(x) = x^2 + 2$ y $h(x) = x^2 - 2$ en el mismo plano cartesiano, los resultados de esta petición son muy lamentables, llegando al caso extremo de dejar en blanco la respuesta.

Realizando un análisis de las deficiencias mostradas por los alumnos, se identificó que sus capacidades visuales – espaciales con deficientes, no relacionan sus conocimientos matemáticos teóricos con la forma de la gráfica y los atributos que debieron colocar. Es importante señalar que estas capacidades y/o competencias visuales, se forman en las personas a lo largo de los 12 años que considera el sistema educativo mexicano que inicia desde el preescolar, se mantiene en

la educación básica – primaria y secundaria – para continuar en el nivel de educación media superior. Todas estas habilidades son de importancia sustantiva en la formación de los ingenieros químicos, ya que la elaboración de tablas, gráficas, diagramas, nomogramas, manejo de simbología especializada, diagramas de fase y diagramas de ingeniería que realizarán durante su formación profesional, requiere de aplicar estos atributos personales y posteriormente, durante su desempeño profesional se requiere que éstos hayan sido consolidados a lo largo de toda su carrera profesional y se inicia desde el primer año.

Ahora bien, este problema que exhiben los alumnos inscritos de manera oficial en los cursos mencionados, se tiene que subsanar de manera rápida y eficaz, pues se requiere que estos jóvenes comprendan y asimilen los conocimientos antes mencionados para producir el análisis matemático de diversas funciones y elaborar las gráficas que sinteticen los procedimientos y cálculos previos y así, lograr las competencias señaladas en el propósito de la unidad de aprendizaje, para acreditar la materia. Estos conocimientos son fundamentales y su consolidación les permitirá a los jóvenes aprobar el resto de las materias que conforman el currículo de Matemáticas de sus respectivas carreras. Además, estos aspectos conceptuales se usan de manera transversal en materias como Mecánica Clásica y Termodinámica Básica, que cursan de manera simultánea en el primer semestre de sus respectivas carreras, donde la elaboración e interpretación de gráficas, es de fundamental importancia para resolver problemas propios del inicio de su profesión, como toda la gama de movimientos de Cinemática y la interpretación de Ciclos Termodinámicos, como los ejemplos más relevantes.

Considerando la problemática detallada, la experiencia de al menos 10 años de la autora en el manejo de herramientas informáticas y la disposición que tienen los jóvenes en la actualidad en el manejo del celular, se diseñó una estrategia de intervención basada en el uso del celular y de una aplicación graficadora que se puede colocar en este aparato, con los siguientes tres objetivos de investigación: que el alumno identifique la forma primaria que tienen las funciones matemáticas – llamadas "*función base*" – así como los 5 atributos más importantes de ellas, como son: dominio, rango, intersecciones con los ejes, monotonía y desplazamientos; después, visualizar las transformaciones que sufren éstas como – desplazamientos verticales, y horizontales al cambiar la regla de correspondencia básica – y escribir el nuevo modelo matemático que representa estos cambios al observar las gráficas que presenta la aplicación del celular. Del mismo modo, consolidar y relacionar el concepto teórico de pendiente con el atributo de monotonía al observar familias de funciones en la aplicación elegida. Finalmente, identificar la diferencia entre intersecciones con los ejes e intersecciones entre funciones con ejercicios específicos de clase colocados en el celular y la aplicación seleccionada.

Ahora bien, se debe reconocer que la penetración de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) en la vida de las personas mexicanas, se ha presentado más por obligación y por circunstancias externas, que por convencimiento personal. Sin embargo, ha sido tan fuerte la incidencia de éstas en un amplio porcentaje de las actividades cotidianas del ser humano, que las instituciones educativas se han visto obligadas a incorporarlas dentro de las tareas propias de todas ellas y más aún, en las propias aulas de clase. Los esfuerzos federales de sexenios pasados para cumplir con dotación de equipo para niños y jóvenes han sido reales, como se indica en (Notimex, 2018) al mostrar los resultados de gobierno de Vicente Fox Quezada (2000 – 2006) y del mandato de Enrique Peña Nieto (2012 – 2018), quienes entregaron tabletas a pequeños del nivel básico para trabajar con programas específicos de software como Enciclomedia y así, tratar de disminuir la brecha informática que había en nuestro país desde el 200.

En el mismo orden de ideas, en el Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN, se propone la modernización de los procesos formativos y colocarlos en ambientes de aprendizaje más allá del aula para fomentar la creatividad y la capacidad innovadora de los jóvenes (MEI, 2004. Pág. 49) y atendiendo a esta propuesta, se decidió usar las aplicaciones de celular con software libre que se puede descargar de la Internet y el uso del celular, como el dispositivo móvil base. La incorporación del Campus Virtual en actividades académicas, obedece a los lineamientos plasmados en el (MEI, 2004, pág.62) haciendo una exhortación a crear nuevos ambientes de aprendizaje y el uso de las TIC de forma intensiva y extensiva

Con respecto a la incorporación del celular, es una realidad que el vertiginoso desarrollo que ha tenido en los últimos 10 años, le ha permitido incidir en muchas de las actividades diarias de las personas y dadas las amplias potencialidades que este aparato presenta, se consideró su incorporación a esta estrategia, en especial los teléfonos celulares "inteligentes" (por su traducción de "*smartphone*"). Como lo indica (Rodríguez, 2023) estos aparatos telefónicos de tipo electrónicos e inalámbricos posibilitan la realización de una gran variedad de funciones siempre y cuando se tenga acceso a la señal de Internet. Entre sus funciones básicas, permite realizar llamadas, enviar mensajes de texto, sacar fotos, filmar e incluso grabar.

Debido a su rápida evolución, la 3ª. generación es la que presenta mayores avances comparada con la 1ª, ya que es básicamente un ordenador en miniatura […] que puede realizar las funciones básicas de comunicación, pero ahora los juegos son más avanzados, al igual que las aplicaciones que permiten a los usuarios comprobar el clima, obtener direcciones, hacer compras y mucho más. Además, presentan características tecnológicas que los hacen más poderosos, sobre todo la pantalla es más grande que en los modelos iniciales y ahora es táctil, lo que permite a estos aparatos acciones especiales como agrandar o disminuir las imágenes que se visualicen con ayuda de aplicaciones especiales, como se muestra en (https://www.tipos.co/tipos-de-celulares/)

Tal ha sido la penetración de este aparato en México, que en el 2013 su uso asciende al orden del 85% como lo indica la consultora (Mundo Contact, 2023) y en especial, en los jóvenes. Por los precios tan accesibles, se puede contar con un aparato de este tipo; que es de fácil manejo personal, no ocupa tanto espacio ni es tan pesado como la laptop y sus potencialidades son amplias en términos de manejo de gráficos, dependiendo del modelo que se maneje. La evolución de estos aparatos permite descargar aplicaciones o programas o software especialmente diseñado para estos equipos, los cuáles modifican su funcionamiento para realizar actividades específicas. Este software especializado se llama *aplicación móvil* (por su traducción del inglés *app*) que es una aplicación informática específicamente diseñada para estos dispositivos móviles, como se indica en (Wikipedia, https://es.wikipedia.org/wiki/Aplicaci%C3%B3n_m%C3%B3vil), siendo una de la principales características de estos programas, es que se encuentran disponibles a través de plataformas de distribución para cada tipo de aparato, que pueden ser gratuitas y/o con licencia, dependiendo de la versión que el usuario requiera.

Además, también existen aplicaciones móviles gratuitas, que tienen la ventaja de que la descarga, instalación y actualización permanente de estas apps se realiza siempre a través de las tiendas de los fabricantes, donde la instalación en los dispositivos móviles es muy rápida, no se requiere vigilar la fecha de actualización porque el proveedor lo realiza de forma automática y el usuario no tiene que realizar engorrosos procedimientos para la instalación.

Otra ventaja relevante, es ofrecer una amplia compatibilidad pues permite al acceso a todas las características del hardware del teléfono como cámara, agenda, dispositivos de almacenamiento, etc., que se convierte en un beneficio relevante en comparación con el software de una computadora.

Entre las app's más conocidas se encuentran: geolocalización, mapas, servicios de bancos, reportes de clima, reportes financieros, compras y ventas de productos, traductores de idiomas, descargar música, descargar libros, ver y grabar videos, ver y editar fotografías y por supuesto, juegos en línea.

Es importante tomar en cuenta las recomendaciones que se señalan en (Océano, 2014) donde se indica que desde que aparecieron este tipo de celulares, la lluvia de aplicaciones para este dispositivo ha crecido exponencialmente en los años recientes, a tal grado; que en este momento existen varias clasificaciones para ellas.

Sin embargo, con esta nueva tecnología, no todo es miel sobre hojuelas; ya que es muy importante conocer el tipo de datos al que tiene que acceder una app cuando se instala, lo que puede poner en riesgo la privacidad del usuario o del aparato y por ello, la alfabetización digital en términos de celulares inteligentes, es muy importante.

Entre las amplias actividades que ofrecen los celulares inteligentes hoy en día, existen las aplicaciones o que fomentan el aprendizaje de las matemáticas, dirigidas a niños de preescolar hasta calculadoras con fortalezas muy importantes para uso en las universidades. Como lo señala (Yúbal, 2015) existen muchas páginas en la Internet donde se pueden descargar estas aplicaciones de forma gratuita, pero es indispensable conocer ciertas características del hardware del equipo móvil para conocer la compatibilidad.

La variedad de aplicaciones que se usan para realizar acciones tendientes al manejo de matemáticas es amplia como los señala (Artracho, 2013) como las apps graficadoras como: Desmos, Symbolab, Grapher, GeoGebra y otras más.

Antes de tomar la decisión de la aplicación de celular que se usó en la estrategia que se presenta, la autora descargó al menos tres opciones diferentes de aplicaciones para valorar el proceso de descarga, de instalación, otorgamiento de permisos, interfaz gráfica agradable para el usuario, captura de una o varias funciones matemáticas y visualización de la(s) gráficas en el dispositivo, la gratuidad, espacio en el celular, acceso a datos de contactos y geolocalización del usuario.

Tomando en consideración los anteriores criterios, se eligió la app "*Mathally*" para la estrategia de intervención, ya que existen versiones gratuitas para celulares que usan Android y IOS, considerando el tipo de aparato que los estudiantes manejen y así, se convirtió en la herramienta guía de la propuesta que se presenta.

Metodología

Las evaluaciones diagnósticas parciales que se indicaron anteriormente se aplicaron en la primera semana de clases del segundo y tercer periodo parcial del semestre. Ejemplos de estos exámenes se muestran en las figuras 1 para el segundo parcial.

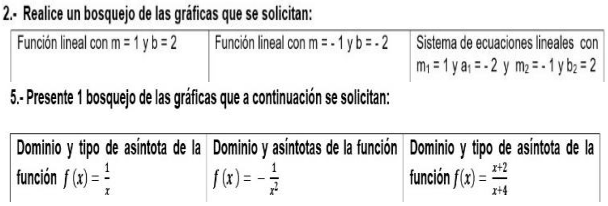


Figura 1. Captura de pantalla del examen de diagnóstico.

Ejemplos de los exámenes para el tercer parcial se presentan en la figura 2 para el tercer parcial.

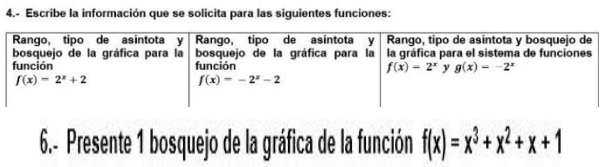


Figura 2. Captura de pantalla del examen de diagnóstico.

Tabla 1. Actividades del docente para la estrategia didáctica.

No.	Actividades del profesor
1.	Prepara un grupo de funciones para trabajar en el aula: una función base y dos más, con atributos diferentes
2.	Organiza al grupo de alumnos en parejas
3.	A cada pareja se le asigna un juego de tres funciones, proyectadas en el pizarrón del salón de clases
4.	Solicita a los alumnos realizar el bosquejo de las gráficas de las funciones asignadas, en el mismo plano cartesiano, con 5 minutos para su elaboración
5.	Entrega a las parejas de alumnos, hojas de reuso para elaborar sus gráficas
6.	Supervisa la realización de la actividad y despeja las dudas existentes.
7.	Realiza primera sesión plenaria de 15 minutos, para analizar cada uno de los productos elaborados por los alumnos y colocados en el pizarrón del salón de clases, haciendo énfasis en el uso de conceptos teóricos para elaborar cada una de las gráficas
8.-	Solicita a los alumnos realizar las acciones necesarias para realizar la evaluación de cada una de las funciones
9.	Solicita a los alumnos realizar las acciones necesarias para realizar la gráfica conjunta de las funciones, con una escala apropiada para que se visualicen correctamente
10.	Proporciona cinta adhesiva a cada pareja de alumnos y que peguen sus nuevas gráficas en el pizarrón del salón de clases
11.	Usa el celular y la app señalada para verificar las gráficas producidas por los alumnos y comparar sus resultados

Basados en los resultados de los alumnos, se diseñaron las acciones que se realizarían dentro de la estrategia de investigación, donde el docente y alumnos (Tablas 1 y 2 respectivamente), tuvieron actividades específicas que realizar, antes, durante y posterior a las sesiones de clase.

Tabla 2. Actividades del alumno para la estrategia didáctica.

No.	Actividades del alumno
1.	Prepara resumen e investigación documental para los conceptos: dominio, rango, intersecciones con los ejes, monotonía y tipos de desplazamientos
2.	Prepara su papelería escolar para iniciar su trabajo de clase
3.	Toman nota de la terna de funciones asignada por el profesor
4.	Trabajan en parejas para realizar el bosquejo preliminar de la terna de funciones asignadas, usando el resumen de los conceptos teóricos investigados
5.	Usan las hojas de re-uso para preparar el esbozo de las gráficas que presentarán
6.	Cada pareja de alumnos presentará su producto y se coloca en el pizarrón del salón
8.	Usa sus conceptos teóricos investigados para evaluar cada una de las funciones asignadas
9.	Cada pareja de alumnos prepara el nuevo producto, usando hojas milimétricas u hojas de re-uso
10.	Comparará las nuevas gráficas con los bosquejos iniciales para identificar errores o desviaciones y enlazar con conocimientos teóricos previos
11.	Usa el celular y la app señalada para verificar las gráficas producidas en la actividad y comparar sus resultados

Se realizaron algunos ejercicios previos con la aplicación Mathally para verificar la facilidad de uso. Los pasos para crear gráficas con esta herramienta se colocan a continuación: a) acceder a la barra de navegación, como se muestra en la figura 3.



Figura 3. Captura de pantalla del menú de la aplicación Mathally.

Elegir el botón para captura de funciones que se presenta en la figura 4.



Figura 4. Captura de pantalla del botón de captura de funciones de la aplicación Mathally.

Posteriormente, realizar la captura de la terna de funciones que se desea graficar, como se muestra en la figura 5.

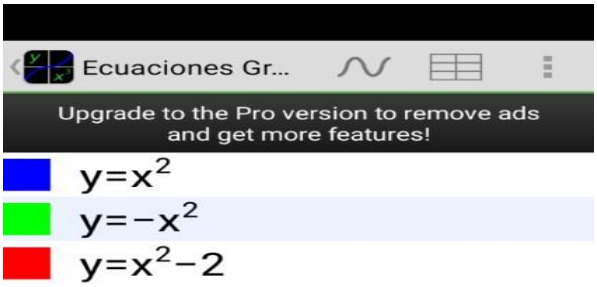


Figura 5. Captura de pantalla de la captura de funciones en la aplicación Mathally.

A continuación, elegir el botón de gráfica que se muestra a continuación en la figura 6:



Figura 6. Captura de pantalla del botón para graficar las funciones capturadas. Fuente: captura de pantalla de la aplicación en el celular

De manera inmediata, la aplicación presenta la gráfica de la(s) gráfica(s) capturadas, como se muestra en la figura 7:

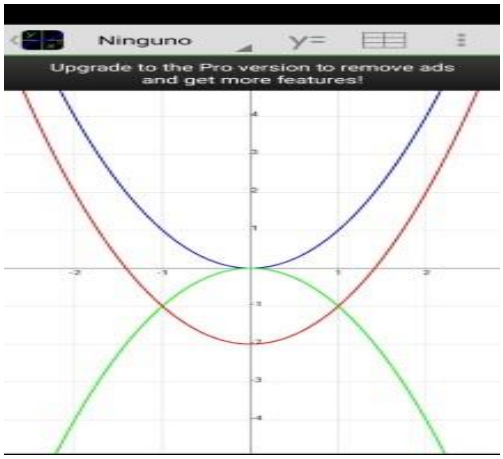


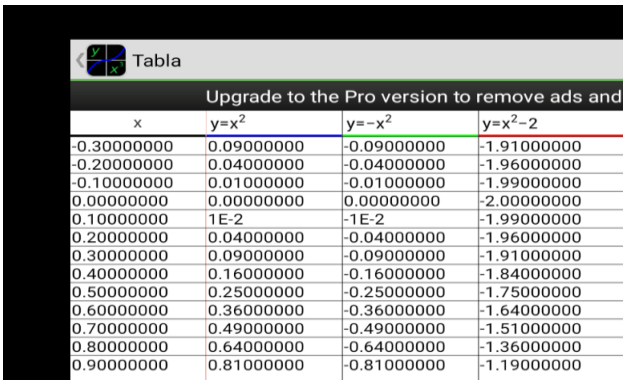
Figura 7. Captura de pantalla de las gráficas de las funciones capturadas.

Finalmente, para verificar los valores de cada una de las gráficas capturadas, la aplicación ofrece una tabla con todos ellos, eligiendo el botón que se muestra en la figura 8:



Figura 8. Captura de pantalla del botón que presenta la tabla de valores de las funciones capturadas. Fuente: captura de pantalla de la aplicación en el celular

De manera instantánea, la aplicación presenta una tabla con los valores evaluados para cada una de las funciones capturadas, de manera simultánea como se presenta en la figura 9.



x	y=x²	y=−x²	y=x²−2
-0.30000000	0.09000000	-0.09000000	-1.91000000
-0.20000000	0.04000000	-0.04000000	-1.96000000
-0.10000000	0.01000000	-0.01000000	-1.99000000
0.00000000	0.00000000	0.00000000	-2.00000000
0.10000000	1E-2	-1E-2	-1.99000000
0.20000000	0.04000000	-0.04000000	-1.96000000
0.30000000	0.09000000	-0.09000000	-1.91000000
0.40000000	0.16000000	-0.16000000	-1.84000000
0.50000000	0.25000000	-0.25000000	-1.75000000
0.60000000	0.36000000	-0.36000000	-1.64000000
0.70000000	0.49000000	-0.49000000	-1.51000000
0.80000000	0.64000000	-0.64000000	-1.36000000
0.90000000	0.81000000	-0.81000000	-1.19000000

Figura 9. Captura de pantalla de los valores para cada una de las gráficas de las funciones capturadas. Fuente: captura de pantalla de la aplicación en el celular.

Posterior a este trabajo realizado en clase, inició el cierre de la sesión con las siguientes actividades (Tablas 3 y 4).

Tabla 3. Continuación de actividades del docente para la estrategia didáctica.

No.	Actividades del profesor
12.	Realizan segunda sesión plenaria de 15 minutos, para analizar la importancia de los conceptos teóricos investigados en la evaluación de las funciones y en la elaboración de la gráfica conjunta de la terna de funciones matemáticas asignadas
13.	Presenta a los alumnos nueva terna de funciones diferentes a las originales, modificando sus atributos específicos y crear gráfica conjunta
14.	Realizan tercera sesión plenaria de 10 minutos, para analizar la importancia de los conceptos teóricos investigados en la evaluación de las funciones, en la elaboración de la gráfica conjunta de la terna de funciones matemáticas asignadas y apreciar el impacto de la modificación de los atributos de las funciones, por ejemplo: desplazamientos y reflexión
15.	Realizan un cierre de la sesión, para hacer énfasis en la importancia de los conceptos teóricos investigados en el análisis conjunto de funciones, sus atributos específicos y la forma que presentan las gráficas correspondientes.

Tabla 4. Continuación de actividades del alumno para la estrategia didáctica.

No.	Actividades del alumno
12.	Participan en segunda sesión plenaria de 15 minutos, para analizar la importancia de los conceptos teóricos investigados en la evaluación de las funciones y en la elaboración de la gráfica conjunta de la terna de funciones matemáticas asignadas
13.	Usa el celular, la app indicada y sus conceptos teóricos investigados para visualizar la nueva terna de funciones y realizar gráfica conjunta
14.	Participan en tercera sesión plenaria de 10 minutos, para analizar la importancia de los conceptos teóricos investigados en la evaluación de las funciones, en la elaboración de la gráfica conjunta de la terna de funciones matemáticas asignadas y apreciar el impacto de la modificación de los atributos de las funciones, por ejemplo: desplazamientos y reflexión
15.	Participan en el cierre de la sesión, para hacer énfasis en la importancia de los conceptos teóricos investigados en el análisis conjunto de funciones, sus atributos específicos y la forma que presentan las gráficas correspondientes.

El estudio se realizó durante el semestre agosto – diciembre del 2018 con 2 grupos oficialmente asignado a la autora por parte de la Jefatura del Departamento de Formación Básica (DFB) de la ESIQIE – uno del turno matutino y otro del turno vespertino – para la materia de Precálculo.

El estudio que se realizó fue:

Piloto, ya que es la primera vez que se lleva a cabo en el DFB; se desea obtener información inicial sobre el desempeño del celular y la facilidad en el manejo de la aplicación;

Muestral por conveniencia, ya que se consideraron todos los alumnos de nuevo ingreso inscritos a los grupos oficiales que fueron asignados a la autora, en cualquiera de las tres carreras que se estudian en la ESIQIE;

Longitudinal, ya que se usó el móvil y la aplicación elegida durante las semanas de clase contempladas para el segundo y tercer parcial de los cursos oficiales; es decir, entre 10 y 15 semanas de clase;

Documental, basado en la investigación documental realizada para el sustento teórico de esta propuesta, así como de otras investigaciones relacionadas con este problema de investigación;

De campo, pues se efectuó en el salón de clases y en las sesiones oficiales programadas en el horario de los grupos atendidos.

Transversal, ya que la aplicación de los exámenes de diagnóstico parciales se realizó en la primera sesión de clase del segundo y tercer parcial del curso oficial;

Descriptivo, ya que se describirá el comportamiento de aplicación elegida en: el éxito en la visualización de las gráficas propuestas, facilitar al alumno la comprensión de las transformaciones que se obtienen en las gráficas de la función base al cambiar los atributos de la mismas, así como ofrecer al alumno las evidencias visuales necesarias que le permita enlazar sus conocimientos matemáticos previos con el análisis de funciones matemáticas;

Exploratorio, al ser la primera vez que se realiza una estrategia de investigación de este tipo, la información recabada por los alumnos y la guía del profesor durante las sesiones de clase, permitirán mejorar las desviaciones que se pudiesen presentar durante su ejecución;

Cuasi-experimental, ya que los grupos que participaron a la estrategia fueron aquellos que fueron asignados a la autora por parte de la academia de AMB y el DFB.

La hipótesis de trabajo que se consideró en la propuesta fue: el uso de “Mathally” le permitirá al alumno identificar los cinco atributos más importantes de las funciones matemáticas básicas, visualizar las trasformaciones de estas funciones para construir los modelos matemáticos respectivos y ubicar las intersecciones de gráficas conjuntas de funciones diferentes, aprovechando la visualización que ofrece el celular. Los recursos que se consideraron dentro de la estrategia fueron: (a) cuaderno de notas personales del alumno; (b) papelería básica (regla, lápiz, goma, etc.); (c) teléfono celular tipo inteligente, sin importar el sistema operativo ni modelo; (d) manejo de la aplicación MathAlly en el teléfono celular; e) sesiones de 2 horas. del curso formal; f) salón de clases de cada grupo.

Las variables que se trabajaron fueron cuatro, la de tipo cuantitativo:

(a) Uso de la aplicación para celular *Mathally*.

(b) Cinco atributos principales de funciones matemáticas básicas, tales como, dominio, rango, intersecciones con los ejes, monotonía, transformaciones e intersecciones entre funciones.

(c) Modelos matemáticos correctos para las transformaciones de las funciones matemáticas básicas.

(d) Valores correctos de las intersecciones de gráficas conjuntas.

Las variables cualitativas fueron:

(a) Reafirmar la notación teórica de los atributos analizados en las funciones básicas.

(b) Analizar atributos específicos de un grupo de funciones, a través de sus gráficas conjuntas.

Se tomó como referencia la siguiente imagen (Figura 10), para la elaboración de los exámenes de diagnóstico parciales, considerando que son las gráficas de las funciones matemáticas mínimas que el alumnado debería identificar al inicio del curso formal de la materia oficial.

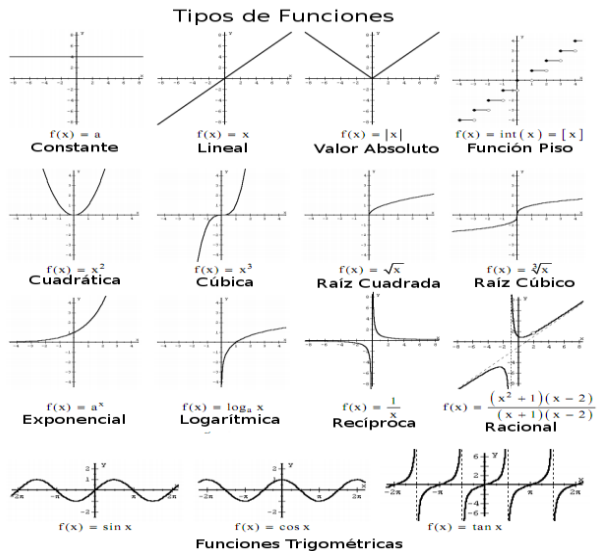


Figura 10. Gráficas de funciones base.
Fuente: https://brainly.lat/tarea/13962962

Resultados y discusión

Entre los resultados que se manifestaron a lo largo de las semanas de clase que se llevó a cabo esta estrategia, se enlistan los siguientes:

En las evaluaciones diagnósticas parciales que se aplicaron en la primera semana de clases del segundo y tercer periodo parcial del semestre, se presentaron resultados muy desfavorables para los 30 alumnos del grupo 1IM13 y los 28 jóvenes del grupo 1IV8 que participaron en la estrategia durante el semestre ya indicado y que se muestran en la tabla 5 y 6.

Tabla 5. Puntuaciones obtenidas en el examen diagnóstico del segundo parcial del grupo 1IM13.

Atributo	Bien	Deficiente	Nulo
Dominio	0	1	8
Rango	0	0	0
Intersecciones con los ejes	0	1	8
Monotonía	0	1	6
Desplazamientos	0	0	0

Tabla 6. Puntuaciones obtenidas en el examen diagnóstico del segundo parcial del grupo 1IV8.

Atributo	Bien	Deficiente	Nulo
Dominio	0	1	8
Rango	0	0	4
Intersecciones con los ejes	0		6
Monotonía	0	2	6
Desplazamientos	0	0	0

En la parte cualitativa del examen de diagnóstico del segundo parcial, se enlistan las siguientes deficiencias:

(a) Inadecuado manejo de las escalas al momento de graficar.

(b) Desconocimiento del concepto de dominio de una función, para establecer los intervalos de evaluación cualquier función.

(c) Inadecuado manejo del dominio para establecer los intervalos para graficar cada una de las funciones.

(d) Carencia de conocimientos previos para escribir la notación respectiva para cada uno de los atributos de las funciones.

(e) Escasez de conocimientos para establecer las relaciones entre los argumentos de la función y la forma de la gráfica, como desplazamientos y reflexiones de funciones.

(f) Falta de conceptos previos para identificar y establecer los intervalos de monotonía para una función; como los más frecuentes.

En la figura 11, se presenta una imagen de la respuesta de un alumno, que presenta al menos 4 de las deficiencias cualitativas que se enlistaron anteriormente, como una muestra de las respuestas que entregaron los estudiantes.

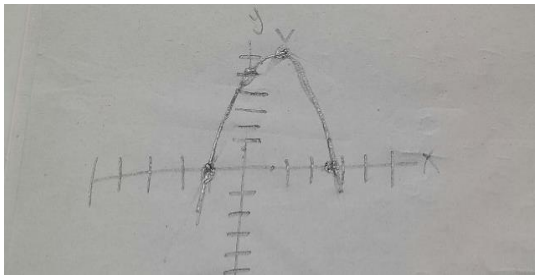


Figura 11. Gráfica de función cuadrática en el diagnóstico del segundo parcial.

Debido a los resultados mostrados, se diseñó la estrategia descrita anteriormente y a continuación, se presentan los frutos y productos de los estudiantes que se manifestaron durante la aplicación de la estrategia, iniciando con los resultados cuantitativos.

El 95 % de los alumnos participantes, prepararon sus resúmenes de investigación para los conceptos: dominio, rango, intersecciones con los ejes, transformaciones, monotonía e intersecciones entre funciones. Se percataron de la amplia diversidad de definiciones y posturas teóricas que existen al respecto de estos conceptos; de ahí la importancia de una buena revisión documental previa, para obtener comprensión inicial y posterior reafirmación del conocimiento en la sesión plenaria que dirigió el docente.

Sólo un 30% de ellos, cumplieron con el esbozo de la terna de gráficas asignada por el profesor, el resto de los alumnos omitieron la entrega del producto de clase, por carecer del conocimiento necesario para su elaboración; Posterior a la primera discusión plenaria con la guía del profesor, el 100% de los alumnos recordaron y reafirmaron los conocimientos previos necesarios para realizar la evaluación de la terna de funciones asignada y cambiaron el término "tabulación" por el término evaluación.

El 90 % de los alumnos elaboraron la gráfica conjunta de la terna de funciones.;

El 95 % de los jóvenes, adquirieron los conocimientos previos necesarios sobre el manejo de escalas para mejorar sus gráficas.

El 100 % de los estudiantes, lograron establecer la relación del dominio con la variable independiente del plano cartesiano, así como la relación del rango con la variable dependiente.

El 100% del alumnado estableció la importancia de determinar el dominio de una función para realizar la evaluación de las funciones asignadas y obtener el conjunto de parejas ordenadas necesarias para la elaboración de las gráficas respectivas.

El 100% de los alumnos participantes, recordaron la forma de las gráficas de las funciones matemáticas más simples, aunque un 50 % de ellos indicaron verbalmente no haber estudiado el 50 % de las funciones mostradas en la figura 12.

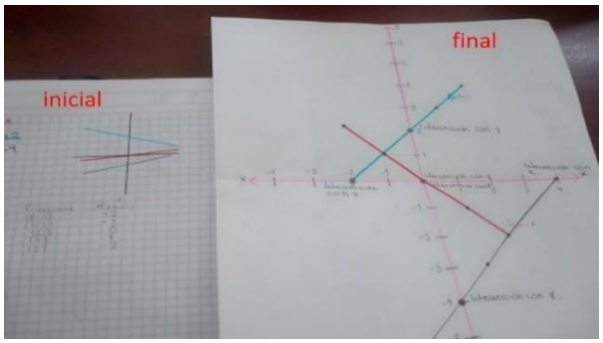


Figura 12. Gráfica inicial y final elaborada por los alumnos.

Compararon los esbozos de sus primeras gráficas elaboradas, con las gráficas realizadas después de la evaluación de las funciones asignadas, como se muestra en la figura 12.

Entendieron de manera inicial el término gráfica conjunta y el beneficio que ésta tiene al visualizar familias de funciones en el mismo plano cartesiano;

Usaron la aplicación de celular *Mathally* para capturar la nueva terna de funciones asignada por el profesor para visualizar la gráfica conjunta de ellas.

El 100% de los jóvenes, observaron el impacto que ocasiona un cambio en los argumentos de una función base y la forma de la gráfica respectiva.

Del mismo modo, observaron los cambios que provoca una modificación en las transformaciones, intersecciones con los ejes y monotonía, como se aprecia en la figura 13.

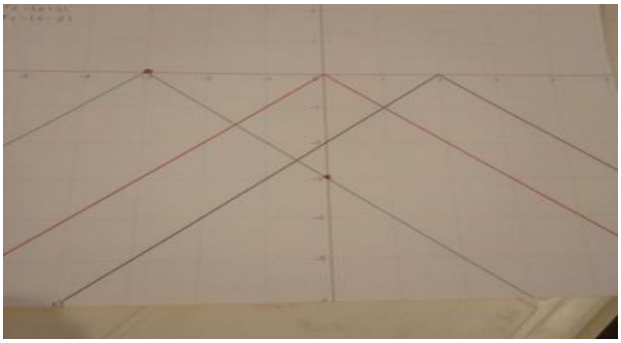


Figura 13. Gráfica de valor absoluto con concavidad negativa y desplazamientos horizontales.

El 90 % de los alumnos logró escribir un modelo matemático correcto para la regla de correspondencia de la función base y de las funciones con desplazamientos y/o transformaciones.

El 100% del alumnado, usó la aplicación de celular para identificar gráficamente los atributos específicos de diferentes funciones a través de la forma de la gráfica respectiva, como la abscisa y ordenada al origen para la función lineal.

El 100% del alumnado, usó la aplicación de celular para identificar gráficamente los atributos específicos de la función cuadrática, como el eje de simetría, la concavidad y raíces imaginaria.;

El 100% de los jóvenes estudiantes, identificaron el impacto en el cambio de los signos de los argumentos de una función base y la forma de la gráfica respectiva, como la concavidad, la monotonía y las intersecciones entre las funciones, como se muestra en la figura 14.

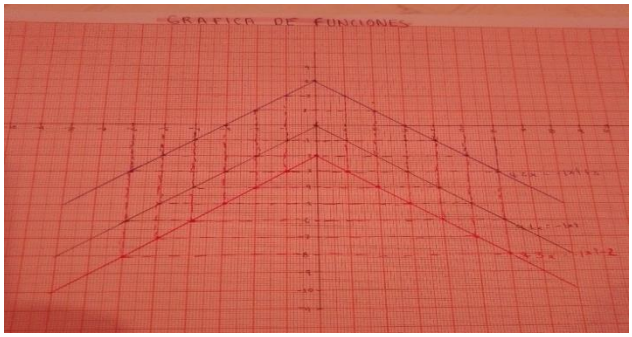


Figura 14. Gráfica de valor absoluto con concavidad negativa y desplazamientos horizontales.

Por lo que respecta a los resultados cualitativos, los más sobresalientes se presentan a continuación:

Apoyados con el uso de Mathally, los alumnos, participaron en el análisis de diversas funciones con mayor nivel de complejidad, basado en las funciones base y sus transformaciones para producir la gráfica conjunta.

Para funciones lineales, integraron conocimientos previos para resolver sistemas de ecuaciones lineales y obtener las intersecciones entre dos o más funciones de este tipo, como se presentó en la figura No. 14.

Para funciones cuadráticas, integraron el concepto de discriminante para obtener el tipo de raíces de la función y visualizar la forma de la gráfica respectiva, como se muestra en la figura 15.

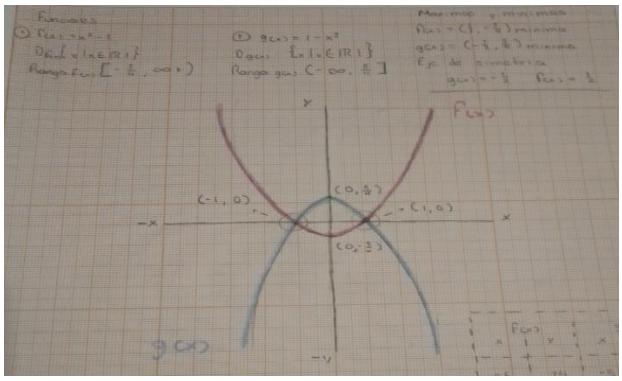


Figura 15. Gráfica de función cuadrática con diferente concavidad negativa e intersecciones entre dos funciones.

Del mismo modo, gracias a la visualización de las gráficas conjuntas, observaron las intersecciones entre funciones y propusieron un procedimiento matemático para calcular sus valores.

Para funciones radicales, integraron los conocimientos previos de todos los casos de desigualdades para obtener dominio, rango y monotonía.

Para funciones racionales, integraron los conceptos previos de división algebraica para obtener el dominio, rango e indeterminación de esta función.

Para el tema de funciones polinomiales, correspondiente al tercer parcial, integraron sus conocimientos previos del teorema del binomio, del factor, del residuo para obtener las raíces o ceros de esta función y enlazar con las intersecciones con los ejes.

Para el tema de funciones polinomiales, integraron sus conocimientos previos del análisis de monotonía por valores de x y f(x) para establecer intervalos de monotonía y la gráfica respectiva con raíces reales enteras y fraccionarias de orden mayor a 3.

Para sistemas de funciones exponenciales y logarítmicas, usaron sus conocimientos teóricos y los procedimientos matemáticos respectivos de propiedades y leyes de logaritmos, para resolver ecuaciones logarítmicas y exponenciales – incluso de diferentes bases – para encontrar las intersecciones con los ejes y entre funciones.

Considerando los resultados mostrados, el diseño previo de las ternas de funciones, el manejo del celular y el uso de la aplicación Mathally de manera previa por parte del profesor; constituyó uno de los pilares más importantes para el éxito de esta propuesta, pues la rapidez en la captura de las funciones, la visualización inmediata, expandir o disminuir el tamaño de la pantalla y contar con una tabla de valores de las funciones de manera inmediata, son avances muy significativos que sólo la tecnología de dispositivos móviles puede ofrecer al usuario. Estas aplicaciones móviles superan en mucho la portabilidad, acceso a datos y precisión de gráficas que se pueden realizar con la aplicación ofimática de Excel; además de ofrecer opciones para tomar captura de pantalla y guardar los archivos en formatos digitales como jpeg, png, y/o bmp, acorde a las necesidades del usuario y así, usarlas en otros ámbitos. Aunque se puede complementar el aprendizaje de matemáticas con el uso de Excel, las aplicaciones para móviles y estos dispositivos, han desplazado en muchas áreas el uso de la computadora personal.

Es ampliamente satisfactorio, apreciar que estas herramientas como los teléfonos inteligentes y las aplicaciones móviles, favorecen notablemente el desarrollo de las capacidades visuales – espaciales de los jóvenes. en poco tiempo de manejo y con miras a su formación como ingenieros químicos.

Un valor agregado no considerado que se obtuvo con esta estrategia de investigación, fue dar un uso más racional y significativo a estas tecnologías.

Inducir una chispa de curiosidad en los jóvenes para explorar aplicaciones de juegos matemáticos, calculadoras digitales u otras plataformas educativas, además de las que ya usan de manera cotidiana y así expandir de forma personal, las potencialidades que estos artefactos tecnológicos presentan actualmente.

Conclusiones

Es necesario reconocer que la incorporación de aparatos tecnológicos como: computadora, calculadora, tableta, y/o celular como los artefactos más novedosos de la tecnología computacional en los últimos años, ha sido exitoso en muchos países latinoamericanos.

Derivado de lo anterior, el celular se ha convertido en un aparato que acompaña a muchas personas en su vida diaria debido al impresionante desarrollo de las aplicaciones y sistemas operativos que existen hoy en día, al grado de tener "*casi*" el control de la vida del usuario. Por esto mismo y debido a sus potencialidades, los docentes de cualquier nivel educativo y en especial, los profesores de educación superior, se les presenta una amplia zona de oportunidad para explorar estas nuevas tecnologías y usarlas en provecho de la docencia que se desempeña actualmente. Lo deseable sería, no sólo ser espectador de estos cambios y revoluciones tecnológicas, sino tomar la iniciativa de explorarlas, entenderlas y asimilarlas para usarlas activamente, tanto en nuestra vida personal como en nuestras las clases cotidianas.

Con respecto a la estrategia de intervención diseñada y aplicada, definitivamente la presencia, guía y acompañamiento del docente en la realización de las acciones consideradas; es una experiencia enriquecedora, motivadora y de grandes aprendizajes. Que los alumnos tomen conciencia de sus debilidades conceptuales y procedimentales en matemáticas, des-aprender de errores del pasado basado en los resúmenes teóricos que elaboraron; desprenderse de procedimientos incompletos o débiles, re-aprender o re-afirmar muchos conceptos de forma correcta, ejecutar procedimientos acordes a las bases teóricas, integrar conocimientos previos en la construcción de nuevos conceptos de mayor nivel de complejidad matemática y realizar todas estas actividades en poco tiempo; son retos que implican mucha dedicación por parte del docente y esfuerzo permanente por parte de los estudiantes. Sin embargo, los productos elaborados en clase, la activa participación de los jóvenes, convertir el salón de clases en un laboratorio de análisis y apreciar los avances en conjunto e individuales; son la mejor muestra de que existen posibilidades de mejora en la nivelación de antecedentes matemáticos y cumplir con el análisis de las funciones matemáticas contempladas en el programa oficial de la materia y en el nivel cognoscitivo que se requieren en la ingeniería química, con solidez cognoscitiva y seguridad personal, son avances que se deben consolidar en el futuro inmediato.

Después de los deficientes resultados de los exámenes de diagnóstico específicos, apreciar junto con el alumno que identifique con claridad los cinco atributos más importantes de las funciones matemáticas básicas, son metas importantes para el docente y para el aprendizaje real del alumno. Que una aplicación de celular permita visualizar las trasformaciones de funciones matemáticas básicas de manera inmediata en un dispositivo que está en la palma de la mano, son avances tecnológicos que se deben valorar con mucha conciencia, pues la tecnología está rompiendo barreras que parecían inalcanzables. Y finalmente, fortalecer las habilidades visuales – espaciales de los jóvenes para construir gráficas con seguridad y claridad, además de proponer modelos matemáticos que representen cambios en la estructura base de las funciones, son logros que se tienen que compartir ante la comunidad docente actual.

La actualización permanente que los docentes de educación superior tienen que realizar en la actualidad, sobrepasan los aspectos eminentemente técnicos de las materias tradicionales, para agregar formación en diversas áreas complementarias como las psicopedagógicas, computacionales y tecnológicas; ya que tanto la tecnología como los jóvenes que acuden a las aulas de la educación superior, están cambiando sus características muy rápido y estar a la vanguardia en estos temas, será la base del nuevo docente del IPN y así seguir contribuyendo al lema que guía las acciones académicas diarias.

Referencias

Aguirre Jones, Martha Patricia y Rangel Zamudio, Luis Ignacio. Uso de MOODLE para agilizar la evaluación diagnóstica de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN. Memorias SOMECE 2015. http://somece2015.unam.mx/ anterior.html

Artracho, Amadeo. Aplicaciones matemáticas para Android.https://matematicascercanas.com/aplicaciones-matematicas-para-android/ Recuperado 15 enero 2018

Cubillo, Maria Del Rosario & Del-Castillo, Héctor & Arteaga-Martínez, Blanca. (2021). El uso de aplicaciones móviles en el aprendizaje de las matemáticas: una revisión sistemática. 36. 10.18239/ensayos. v36i1. 2631. https://www.researchgate.net/publication/352856125_El_uso_de_aplicaciones_moviles_en_el_aprendizaje_de_las_matematicas_una_revision_sistematica/citation/download Recuperado 5 enero 2024. Revisión favorable en el uso de apps de mate, 1329 referencia, 25 estudios reportados.

Díaz Bravo, Tito, Luciana Cordovés, Mayra, & García Noa, Macías Eduardo. (2023). Integración del teléfono móvil en la didáctica de la asignatura métodos numéricos de ingeniería química. *Referencia Pedagógica*, *11*(2), 187-199. Epub 20 de octubre de 2023. Recuperado 17 de enero de 2024, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2308-30422023000200187&lng=es & tlng=es

Gustavo Carlos Mangisch Moyano y María del Rosario Mangisch Spinelli. El uso de dispositivos móviles como estrategia educativa en la universidad. RIED. Revista Iberoamericana de Educación a Distancia, vol. 23, núm. 1, pp. 201-222, 2020. Asociación Iberoamericana de Educación Superior a Distancia. https://www.redalyc.org/journal/3314/331462375011/html/ Recuperado 15 – enero – 2024. http://basica.sep.gob.mx/preguntas/index.html Recuperado 18 febrero 2024

http://basica.sep.gob.mx/liinclusionyalfabetizaciondigital.pdf Recuperado 18 marzo 2024

https://www.tipos.co/tipos-de-celulares/ Recuperado 20 febrero 2024

http://www.tiposde.org/general/553-tipos-de-celulares/ Recuperado 16 – enero – 2024

https://es.wikipedia.org/wiki/Aplicaci%C3%B3n_m%C3%B3vil Recuperado 18 enero 2024.

https://www.oceano-it.es/news-individual/357/peligro-de-las-aplicaciones-movilesRecuperado16 enero 2024

http://matematicascercanas.com/aplicaciones-matematicas-para-android/Recuperado22febrero 2024

Yúbal FM. 17 aplicaciones para aprender matemáticas con Android. jhttp://www.xatakandroid.com/aplicaciones-android/17-aplicaciones-para-aprender-matematicas-con-android 02 junio 2015. Recuperado 16 enero 2024.

Mundo contact. México alcanza penetración móvil de 86%. [En línea] https://mundocontact.com/mexico-alcanza-penetracion-movil-de-86-the-ciu/ 02 julio 2023. Recuperado 15 enero 2024.

Notimex. Prevé gobierno federal entregar seis millones de tabletas durante sexenio. http://www.excelsior.com.mx/nacional/2015/03/16/1013788 recuperado el 14 enero 2018

Programa de Inclusión y Alfabetización Digital (PIAD). Presidencia de la República. 26 noviembre 2014. [En línea] https://www.gob.mx/epn/articulos/programa-de-inclusion-y-alfabetizacion-digital-piad?tab= Recuperado 14 enero 2018.

Rodríguez, Araceli. ¿Cuáles son los diferentes tipos de teléfonos celulares? https://www.cuidatudinero.com/13092146/cuales-son-los-diferentes-tipos-de-telefonos-celulares 01 09 2023. Recuperado 02 enero 2024.

Reverte Lorenzo, Juan Manuel. ¿Usamos el móvil en clase de matemáticas? Jornadas sobre el Aprendizaje y la Enseñanza de las Matemáticas. julio 2015. https://17jaem.semrm.com/aportaciones/n65.pdf Recuperado 16 enero 2024.

Programa oficial de la materia de Precálculo. ESIQIE. IPN. 2010

Procesos de Evaluación Educativa

Retos y logros en la implementación de exámenes parciales en línea de matemáticas, para alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia*

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

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
23/abril/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Exámenes en línea,
matemáticas,
ingeniería química

Keywords:
Online exams,
math,
chemical engineering

RESUMEN

Se presenta una estrategia diseñada para implementar exámenes parciales en línea del curso oficial de Precálculo, como una alternativa de recuperación en la evaluación de cada uno de los parciales de los alumnos de nuevo ingreso a las tres carreras que se imparten en ESIQIE-IPN. Dadas las deficiencias y errores presentados en los exámenes parciales escritos tipo departamental de esta materia que se aplicaron durante el 2018 y atendiendo las inconformidades de los jóvenes, se diseñaron pruebas en línea de los temas impartidos en cada parcial y en horarios específicos, usando la plataforma ESIQIE-Virtual; para mejorar las calificaciones obtenidas por los estudiantes. Los resultados obtenidos en este ejercicio piloto, fueron alentadores pues gracias al uso de esta plataforma educativa digital gratuita, se obtuvieron puntuaciones de los exámenes de forma inmediata, se mejoraron las calificaciones parciales de los alumnos y se superaron retos como: las limitaciones en el tiempo del examen.

ABSTRACT

A strategy designed to implement online midterm exams of the official Precalculus course is presented, as an alternative for recovery in the evaluation of each of the midterms of new students in the three careers taught at ESIQIE-IPN. Given the deficiencies and errors presented in the departmental written midterm exams of this subject that were applied during 2018 and considering the disagreements of young people, online tests were designed for the topics taught in each midterm and at specific times, using the platform ESIQIE – Virtual; to improve the grades obtained by the students. The results obtained in this pilot exercise were encouraging because thanks to the use of this free digital educational platform, exam scores were obtained immediately, the students' partial grades were improved and challenges were overcome such as: time limitations.

Introducción

Uno de los retos que actualmente enfrentan las Instituciones de Educación Superior (IES) en México, es mantener la calidad en la formación de capital humano en los niveles de excelencia que las han distinguido por muchos años y en especial, conservar las estrategias que han sido exitosas en la evaluación de los aprendizajes de los estudiantes. El Instituto Politécnico Nacional (IPN) es una de las escuelas del nivel superior que goza de la amplia aprobación social por el alto nivel en el perfil de egreso que presentan sus egresados en la mayoría de sus carreras profesionales; que les ha permitido insertarse con rapidez en el mercado laboral y demostrar desempeños apropiados para satisfacer las necesidades de nuestro país. También es bien conocido el nivel de exigencia que prevalece en todas las aulas de los diversos planteles de esta casa de estudios y en especial, en el aspecto de la asignación de las notas y/o calificaciones finales que se otorgan a cada alumno en las diversas materias que cursan a lo largo de sus años escolares.

A pesar de este nivel de exigencia tan alto, mantener los buenos estándares en la valoración de los aprendizajes de los alumnos a lo largo de los 86 años de trabajo continuo del IPN, en todas las carreras profesionales que oferta; ha sido una tarea ardua de labor colectiva de los docentes, de una filosofía de evaluación específica y de observar los señalamientos establecidos por la normatividad institucional vigente. Aunado a esto, cuidar la homogeneidad en criterios, usos, costumbres y actividades administrativas inherentes al proceso evaluativo, ha sido una de las preocupaciones más importantes por parte de los colegios de profesores y cuerpos académicos, para conservar estas tareas en los ritmos y tiempos que se han llevado a cabo por mucho tiempo; y que han otorgado la calidad que se desea en los jóvenes que cursan carreras profesionales en sus escuelas.

Sin embargo, todas las acciones inherentes al diseño de instrumentos de evaluación que garanticen la calidad educativa deseada en los jóvenes, es una tarea fuerte, que implica muchas horas de gabinete por parte de los docentes que laboran en este nivel educativo; ya que cumplir con la característica de que los exámenes escritos sean de tipo departamental, ha sido una de los logros que más orgullece a la planta docente de esta casa de estudios, en la mayoría de las carreras profesionales que oferta a la sociedad.

Es importante señalar que la operación de los esquemas de evaluación que se han realizado desde hace varias décadas en la mayoría de las escuelas superiores del IPN, se debe en gran medida a la permanencia y larga trayectoria académica de los cuerpos docentes conformados en academias, quienes han velado porque las acciones de evaluación se mantuvieran con buenos estándares, contribuyendo en el diseño, elaboración, aplicación y calificación de los exámenes que se aplicaron a las generaciones pasadas. Cuando un grupo de personas dedicados a la práctica docente de una materia específica durante varios años, genera una sinergia de gestión colectiva, de compartir las mismas ideas filosóficas sobre la evaluación y de obtener resultados de aprendizajes acorde al perfil deseado para el egresado; se alimenta y eleva el sentido de pertenencia a las academias y se acrecienta el orgullo de contribuir a la excelencia académica que distingue a los docentes que laboran en el IPN.

Especial mención merece el alto nivel de dedicación y desempeño que se presenta en el área de Ingeniería y Ciencias Físico – Matemáticas del IPN, que alberga a las escuelas que imparten licenciaturas de ingenierías, donde el nivel de complejidad de los exámenes y reactivos que se presentan al alumno para valorar sus aprendizajes, ha mantenido un elevado grado de reto y por ello, el nivel de aprobación de las materias básicas en estas carreras, siempre ha presentado niveles bajos y una de las áreas de conocimientos en las que más se presenta mayores nivel de reprobados es, en el currículo de Matemáticas. Sin embargo y a pesar de estos resultados, los miembros de los colegios de profesores y/o academias han mostrado mucha seguridad y amplio convencimiento de que sus acciones de evaluación son las adecuadas, argumentando que, aquellos alumnos que han acreditado sus respectivas materias, son merecedores de ostentar un título profesional de esta casa de estudios.

De hecho, muchos de estos cuerpos académicos han mantenido la misma base de profesores durante varias décadas y su carrera docente se ha visto fortalecida con las aportaciones que cada uno de ellos han realizado a las formas de evaluación que han usado en este tiempo. Sin embargo, es importante señalar que el perfil de estos profesores en activo, han sido profesionistas que egresaron de estas aulas, se insertaron en la industria mexicana para poner en práctica los conocimientos adquiridos, tuvieron trayectorias exitosas en los diversos sectores de la industria nacional y regresan con gran entusiasmo a su alma mater para realizar la función de enseñanza y de este modo, compartir sus experiencias con los jóvenes aspirantes para ser ingenieros. Pero la mayoría de ellos, carecían de formación pedagógica y/o didáctica al inicio de sus carreras de docencia, tanto para impartir clases a los jóvenes que estaban en sus cursos formales como para el diseño de los exámenes respectivos.

Sin embargo, esta estabilidad académica que se convirtió en una fortaleza, también se forjó en una fuerte coraza para aceptar cambios hacia la modernidad y la evolución pedagógica que el concepto de evaluación ha presentado a lo largo de las últimas décadas. Se reconoce que los conocimientos científicos y tecnológicos han avanzado rápidamente y del mismo modo, las innovaciones en las formas de evaluar los aprendizajes de los jóvenes han mostrado modificaciones, innovaciones y aportes tecnológicos que un cuerpo docente de muchos años de antigüedad, evade reconocer y mucho menos aceptar e incorporar, así como mostrar una resistencia para adecuar los instrumentos de evaluación para darles un toque de modernidad por parte de los profesores en activo, es una actividad poco favorecida. Para poder integrar estas nuevas formas de evaluar, hubiera sido deseable realizar una labor de convencimiento para que estos docentes con gran experiencia, realizaran una actualización pedagógica y refrescar sus conocimientos en este tema; pero lamentablemente, esta actualización carece de obligatoriedad en el IPN y las acciones formativas que esta casa de estudios ha ofrecido desde hace varias décadas, se han centrado preferentemente en cursos de tipo técnico y/o tecnológico y se ha dejado de lado la formación psicopedagógica.

Con el paso de los años, esta planta docente experimentada se ha retirado paulatinamente de sus actividades laborales – docentes, por lo que se ha prestado poca atención en conservar las "buenas prácticas de evaluación" para mantener el nivel de formación profesional que ha distinguido a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) por tantos años. Actualmente, se está presentando el fenómeno social de renovación de cuadros docentes y los criterios de selección de candidatos para ocupar las plazas disponibles, se han centrado en que éstos presenten estudios de posgrado preferentemente de tipo técnico y se deja a un lado, la formación pedagógica que se requiere para tener un desempeño aceptable desde el inicio de la carrera docente. Cuando los nuevos docentes se incorporan a los grupos asignados, se favorece la clase presencial, en dominar los temas técnicos, preparar material para impartir a sus alumnos y dejar al final, la evaluación del nivel de conocimientos que los jóvenes adquirieron; siendo esta actividad, la que debe cerrar un ciclo pedagógico exitoso. Lo deseable es que el diseño de la planeación didáctica sea el marco regulatorio de la actividad docente y los instrumentos de evaluación deben ser congruentes y pertinentes con este esquema y las competencias que se desea formar en el estudiante.

Estos cambios en la planta docente, se han presentado en todos los departamentos académicos de la ESIQIE, pero en especial, dentro del Departamento de Formación Básica (DFB) en la última década y la Academia de Matemáticas Básicas (AMB) no ha sido la excepción. La incorporación de nuevos prospectos para la carrera docente se ha visto favorecida con la inclusión de jóvenes recién egresados de las aulas del posgrado con sus respectivos grados de maestría y/o doctorado; sin embargo, la experiencia docente en los niveles de educación superior es escaza, así como su formación psicopedagógica. Estas debilidades en los perfiles profesionales de los nuevos docentes, ha tenido impacto inmediato en el aspecto de la evaluación de los aprendizajes de los alumnos, pues las "buenas prácticas de evaluación" que se habían cultivado por varias décadas y que se habían documentado apropiadamente, se abandonaron y se abrió la puerta a nuevas opciones para evaluar conocimientos matemáticos, sin tener la debida experiencia tanto en su diseño como en su aplicación.

De ahí nace la problemática que se aborda en este proyecto, pues presentar a los alumnos de nuevo ingreso, exámenes con deficiencias y errores en su diseño y/o elaboración, instrucciones con redacción deficiente y diversos reactivos con niveles de reto disparados del nivel que se abordó en la clase presencial; afectan severamente las calificaciones del alumno sustentante, creando un ambiente de molestia entre ellos, al malgastar tiempo en resolver un examen diseñado de forma deficiente, con omisiones de datos, omisiones de signos matemáticos y/o soluciones inexistentes; lo que eleva su inconformidad al obtener notas bajas en su exámenes parciales, desorientación sobre su seguridad en los conocimientos previos e incertidumbre en la tendencia para acreditar la materia al finalizar el periodo escolar.

Las habilidades para el diseño, conformación y aplicación de exámenes escritos de cualquier área del conocimiento, no es una tarea fácil y aunque existan libros y/o manuales con instrucciones y/o recomendaciones para realizar estas actividades, el éxito de todas ellas se basa en la constante selección de los conceptos que se desean evaluar, el nivel de complejidad que se presentará en el reactivo y la adecuada redacción de los mismos. Es fundamental tomar en cuenta, que el análisis posterior de los resultados obtenidos en la aplicación de estos exámenes y los reactivos elaborados por parte del docente, basados en los preceptos clásicos de la evaluación, es la única vía para adquirir experiencia y desarrollar las competencias necesarias para realizar una evaluación de los aprendizajes lo más cercana a la realidad del alumno. Del mismo modo, cuidar detalles que parecen obvios como las instrucciones para el alumno que se colocan en las pruebas, clarificar la puntuación de cada

reactivo, permitir o no la consulta de formularios y/o calculadoras para la realización de las exploraciones, señalar el tiempo adecuado para que el sustentante logre responder el número de reactivos que le permita demostrar sus aprendizajes verdaderos y aprobarlos, dentro de sus niveles de conocimientos propios; son características que todo instrumento de evaluación debe presentar.

Todas las desviaciones arriba señaladas, se han presentado en la materia de Precálculo, unidad de aprendizaje de nueva creación desde el 2010, ubicada en el primer semestre dentro del currículum de Matemáticas para las tres carreras que se imparten en ESIQIE, cuya finalidad en su diseño fue la de fortalecer el nivel de conocimientos matemáticos que presentaban los alumnos y que mejoraran las notas de acreditación en el resto de las materias de este currículum que los alumnos cursarían a lo largo de su formación como ingenieros químicos. Sin embargo, estas buenas intenciones se vieron fuertemente sacudidas por los malos resultados que los alumnos han presentado desde el 2015, hasta la fecha, ya que el nivel de reprobación creció hasta el 95 % de la población atendida, lo que ocasionó severos cuestionamientos hacia los miembros de la AMB sobre la forma de impartir, abordar y/o evaluar esta nueva materia.

Atendiendo los cuestionamientos que se presentaron a la AMB y a las deficientes notas que presentaron los alumnos inscritos en los grupos oficiales de la autora, se realizó un análisis reflexivo sobre la estructura de los exámenes parciales escritos que se habían aplicado en esos años, donde se ubicaron una serie de distorsiones en el diseño, aplicación y puntuaciones obtenidas en dichas pruebas parciales que se aplicaron en el 2018, por ser los periodos escolares donde se presentaron los mayores índices de reprobación. Es bien sabido que la ESIQIE es una de las escuelas con mayor antigüedad en la formación de Ingenieros Químicos – en sus tres especialidades – y todos los egresados que han transitado por sus aulas, se han enfrentado al férreo esquema de evaluación en el área de Matemáticas, desde hace varias décadas. Sin embargo, las altas cifras de reprobación que se habían presentado durante estos periodos escolares, ameritaron el análisis de las causas para proponer alternativas de solución y/o mitigación para estos niveles desfavorables.

Tomando como base lo anteriormente expuesto, la autora escuchó las protestas, comentarios y molestia del alumnado de los grupos oficiales atendidos en 2018 y basada en la experiencia previa de exámenes de diagnóstico en línea (Aguirre, 2019) – tanto para población como muestras de alumnos de las tres carreras que se imparten en la ESIQIE – se decidió implementar una estrategia de recuperación para los exámenes parciales *en línea* de la materia de Precálculo, tomando como base la conceptualización de este término como el conjunto de métodos, técnicas y recursos que utiliza el docente para valorar el aprendizaje del alumno que propone (Díaz Barriga y Hernández, 2006) bajo el enfoque formativo y cumplir con los fines de la evaluación para valorar el rendimiento de los alumnos, comprender el nivel del logro de los objetivos de aprendizaje y proporcionar retroalimentación sobre el proceso educativo. Del mismo modo, los docentes tenemos que aprovechar la información que proporciona la evaluación para recabar información con el fin de revisar y modificar la enseñanza y el aprendizaje en función de las necesidades de los alumnos y las expectativas de logro para alcanzar como lo señala (Anijovich y González, 2016) y así, realizar los cambios que sean necesarios desde la planeación y ejecución de las clases.

Acorde con estos conceptos, se decidió considerar el enfoque formativo, usar la técnica de evaluación cuantitativa de exámenes parciales *en línea*, con tipo de reactivos de opción múltiple, respetando los temas señalados para cada parcial por parte de la AMB, usando: la plataforma ESIQIE – Virtual como el recurso tecnológico base para la creación de los espacios necesarios para los exámenes y conformar la galería de reactivos necesaria, los centros de cómputo de la ESIQIE como los espacios físicos para las aplicaciones de las pruebas. Como complemento de esta estrategia se consideró importante que los estudiantes realizaran la memoria de cálculo respectiva para avalar los resultados que eligieron dentro de la plataforma. Los objetivos de esta estrategia fueron dos: promover la mejora en las puntuaciones obtenidas por los sustentantes en estas pruebas en comparación con las obtenidas en los exámenes parciales escritos y valorar el uso de la plataforma ESIQIE – Virtual en acciones evaluativas en línea para un curso formal.

Es importante señalar que existen esfuerzos por incorporar la tecnología computacional e informática a la evaluación de los aprendizajes de los estudiantes en todos los niveles educativos y los docentes que han sido audaces en esta tarea, han compartido sus experiencias en diversos foros como lo han hecho (López y Pulido, 2021) quienes realizaron un centro de evaluación en línea basado en MOODLE en la UAM – Azcapotzalco y que se usa para cursos de matemáticas y actividades en línea. Del mismo modo, existe la página web del sitio de la División de Ciencias Básicas (DCB) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) (https:// https://dcb.ingenieria.unam.mx/index.php/examenes-en-linea/) que permite a los alumnos acceder a

exámenes previamente preparados para asignaturas de matemáticas – además de otras asignaturas básicas – sólo con el número de cuenta de los estudiantes y elegir el curso con el que desean trabajar. También se han documentado las experiencias de (Blanco, M., & Ginovart, M. (2012) quienes crearon cuestionarios tipo test para materias de matemáticas en ingenierías en el primer año de la Escuela Superior de Agricultura de Barcelona, reportando resultados favorables para sus intentos y comentarios alentadores por parte de los estudiantes. Al analizar estas experiencias, creció la motivación por la puesta en marcha de la estrategia de recuperación que se presenta, sobre todo para contar con una segunda opción y puntuaciones sobre los aprendizajes de los alumnos de la autora y apreciar el impacto que tendrá en el esquema de evaluación del curso formal.

Metodología

La estrategia que se diseñó en tres etapas: a) planeación, b) ejecución y c) valoración.

Para la etapa de planeación se realizaron las siguientes acciones:

a.1) incluir los temas indicados por la AMB para cada uno de los parciales, en el diseño del examen.

a.2) realizar la matriz de especificaciones general para definir tema, peso, cantidad de reactivos, tipo de ítem, nivel de complejidad, posición en el examen y el tipo de examen a realizar.

a.3) elegir dos reactivos para cada uno de los temas de la galería de reactivos que se tiene preparada para los temas oficiales de la materia.

a.4) considerar algunos de los ítems propuestos en los exámenes parciales escritos que se aplicaron en la programación asignada por el o la titular del DFB y que carecieran de errores en la presentación y/o solución.

a.5) organizar las propuestas de las pruebas (A y B) con los reactivos elegidos.

a.6) verificar previamente que todos y cada uno de los ítems considerados en ambas pruebas, contaran con respuestas correctas.

a.7) creación de los espacios de ambos exámenes dentro de la plataforma ESIQIE – Virtual.

a.8) colocar las instrucciones para cada una de las pruebas.

a.9) colocar las puntuaciones para cada uno de los reactivos y la puntuación total del examen.

a.10) fijar parámetros para la apertura, cierre y tiempo de duración de cada una de las pruebas.

a.11) usar el horario del Taller UHE (Aguirre, 2023) para la realización de los exámenes en línea.

Para la etapa de ejecución se realizaron las siguientes acciones:

b.1) avisar con anticipación, del uso de la sala de cómputo previamente asignada.

b.2) solicitar a los alumnos su presencia en el centro de cómputo 10 minutos antes de la hora del examen, con sus útiles escolares completos.

b.3) ofrecer a los alumnos la libertad de elegir el espacio donde deseaban trabajar de los lugares disponibles en la sala, tomando una computadora por alumno.

b.4) proporcionar a los sustentantes, hojas de re-uso para la elaboración de la memoria de cálculo respectiva.

b.5) la asignación del tipo de examen que cada alumno resolvería, se realizó con el siguiente criterio: la columna uno resolvería el examen tipo A; la columna dos resolvería el examen tipo B, la columna tres resolvería el examen tipo A y la columna cuatro resolvería el examen tipo B.

b.6) solicitar al sustentante su usuario y contraseña para acceder a la plataforma.

b.7) conectar la computadora al navegador oficial y a la dirección IP de la plataforma ESIQIE – Virtual.

b.8) elegir en la pantalla principal de la plataforma, el tipo de examen asignado.

b.9) iniciar el examen asignado y en ese instante, para el alumno comienza su tiempo individual para la resolución.

b.10) elaborar su memoria de cálculo, sin usar calculadora, ni celular, ni consultar formulario, ni apuntes personales, ni conectarse a la internet.

b.11) enviar las respuestas elegidas para cada tipo de examen antes del tiempo programado para la actividad y confirmar el envío de ellas en la plataforma.

Para la etapa de valoración se realizaron las siguientes acciones:

c.1) cerrar todos los exámenes después de los 90 minutos establecidos para esta actividad.

c.2) recibir de forma inmediata las puntuaciones obtenidas por cada uno de los alumnos en cada uno de los reactivos y la puntuación global de la prueba que resolvió.

c.3) realizar la revisión individual de sus aciertos y errores para cada uno de los reactivos, acorde al tipo de examen que resolvió.

c.4) cerrar la sesión personal en la plataforma para garantizar el resguardo de sus puntuaciones en la plataforma y cerrar el navegador.

c.5) entregar a la profesora, las hojas donde elaboró su memoria de cálculo del examen asignado.

c.6) obtener un archivo de Excel de la plataforma con las puntuaciones de cada uno de los sustentantes para cada tipo de examen que se aplicó.

El tipo de estudio que se realizó fue:

Muestral. Se consideraron solamente los alumnos de nuevo ingreso inscritos a los grupos oficiales asignados a la autora, de cualquiera de las tres carreras que ofrece la ESIQIE.

De campo. Se obtuvieron datos directos de los sustentantes en la realización de los exámenes parciales.

Transversal. Se realizó la aplicación de cada uno de los exámenes parciales, durante la semana de exámenes programados por el titular del DFB para cada uno de los semestres del 2018.

Piloto. Ya que es la primera vez que se realiza esta actividad con este formato, en grupos oficialmente inscritos a primer semestre de cualquiera de las tres carreras que se imparten en ESIQIE.

Descriptivo. El objetivo del estudio es describir el comportamiento de las acciones que se propusieron para la estrategia de recuperación en la evaluación de exámenes parciales y promover la mejora en las puntuaciones obtenidas en las pruebas que se realizarían en línea

Las variables que se trabajaron son de tipo cualitativo: (a) estrategia de recuperación de exámenes parciales en línea para la materia de Precálculo y de tipo cuantitativo.

(b) puntuaciones obtenidas en las pruebas en línea propuestas.

Resultados y discusión

Después de la aplicación de la estrategia de recuperación propuesta durante los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del 2018 para los grupos oficiales de la autora; los resultados obtenidos son favorables y los retos que se presentaron, se superaron gracias a la experiencia previa de la autora en la aplicación de exámenes en línea que se han documentado en publicaciones previas.

Por lo que respecta a la fase de planeación:

a.1) Se respetaron los temas que la AMB indicó para cada uno de los parciales en los semestres indicados.

a.2) Se creó la matriz de especificaciones general para las pruebas propuestas y después se particularizaron los reactivos para los dos tipos de examen (Tipo A y B) para cada uno de los tres periodos de evaluación parcial.

a.3) El banco de reactivos que se ha conformado desde hace 10 años para que los alumnos ejercitaran los temas del programa oficial de la materia, fue una base muy sólida para la elección de los ítems que se colocarían en cada una de las pruebas. Ya que todos y cada uno de ellos tienen la respuesta correcta y están organizados en tres niveles de complejidad.

a.4) se crearon los espacios para cada uno de las pruebas propuestas en la plataforma ESIQIE – Virtual como se muestra en la figura 1;



Figura 1. Captura de pantalla de la creación de los espacios para las pruebas de la estrategia. Fuente: sistema ESIQIE – Virtual.

a.5) Se colocaron las instrucciones para cada una de las pruebas como se muestra en la figura 2;

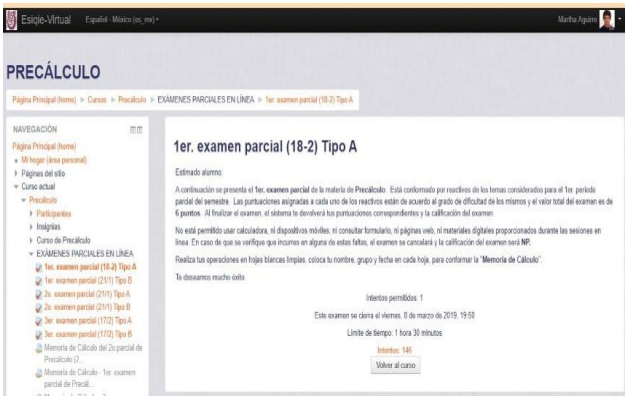


Figura 2. Captura de pantalla de las Instrucciones para las pruebas propuestas. Fuente: sistema ESIQIE – Virtual.

a.6) Se colocaron puntuaciones específicas para cada uno de los reactivos que conformarían ambas pruebas y la puntuación total del examen, como se muestra en la figura 3. Es importante dejar claro que la autora ha diseñado un esquema de evaluación para esta materia, donde el examen parcial tiene un peso del 60 %, el trabajo de clase tiene un peso del 20 % y el taller Una Hora Extra (UHE) tiene un peso del 20 % para sumar 100 % en cada uno de los parciales.



Figura 3. Captura de pantalla de las puntuaciones para cada reactivo y para el examen global. Sistema ESIQIE - Virtual

a.7) Se verificó que los ítems que se propusieron en ambas pruebas tuvieran un diseño *semejante* y así mantener el equilibrio en cada uno de ellos, como se muestra en la figura 4.

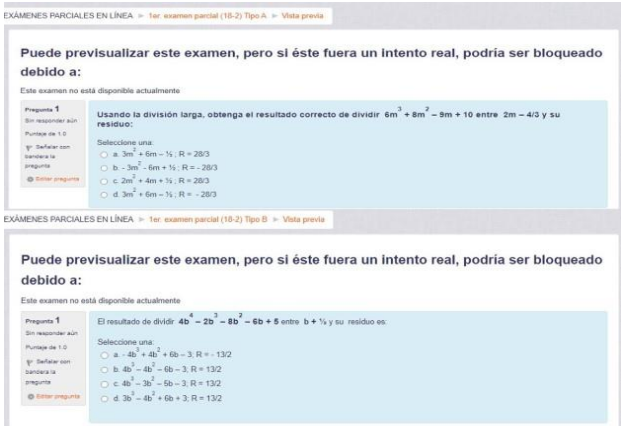


Figura 4. Captura de pantalla del equilibrio en los reactivos del tema 1, en ambos exámenes. Fuente: sistema ESIQIEI - Virtual

a.8) Se fijaron los parámetros para la apertura, cierre y tiempo de duración de cada una de las pruebas, considerando los horarios disponibles de los centros de cómputo y la duración oficial que se asignó a los exámenes por parte de la AMB como se muestra en la figura 3.

En la fase de ejecución, los resultados que se presentaron fueron los siguientes:

b.1) Se contó con el total apoyo por parte del titular del DI para hacer uso de alguna de las salas de cómputo disponibles en la ESIQIE, en los horarios en los que se aplicaron las pruebas.

b.2) Los alumnos se presentaron puntualmente en el centro de cómputo 10 minutos antes de la hora del examen, con sus útiles escolares completos y se observó su disposición para la realización de esta actividad.

b.3) Aunque los alumnos eligieron libremente el espacio donde deseaban trabajar de los lugares disponibles en la sala, tomando una computadora por alumno y buscando sentarse cerca de los amigos; la asignación de los dos tipos de pruebas propuestas por la profesora, rompió las intenciones de ayuda entre ellos.

b.4) El uso de las hojas de re-uso para la elaboración de la memoria de cálculo respectiva, fue una medida de tipo ambiental para evitar el uso de papel nuevo en los cuadernillos que el DFB proporciona a los alumnos en los exámenes parciales oficialmente programados.

b.5) La asignación del tipo de examen que cada alumno resolvería con el criterio descrito anteriormente, provocó sorpresa en todos los alumnos, pero atendieron la instrucción dada. Una de las ventajas que tiene esta plataforma es que el docente puede pasar lista de asistencia durante la aplicación para cada uno de los exámenes y al mismo tiempo, verificar que los alumnos están resolviendo el tipo de prueba que se les asignó y evitar desviaciones.

b.6) Los alumnos se conectaron al navegador oficial, a la dirección IP de la plataforma ESIQIE – Virtual, usaron sus respectivos usuarios y contraseñas para acceder a la plataforma y llegaron a la página principal del curso.

b.7) En la pantalla principal sólo se visualizaron los dos tipos de pruebas ya abiertos y el sustentante eligió el tipo que le fue asignado por la profesora titular del grupo.

b.8) En el instante que el alumno inicia su prueba, comienza su tiempo para la resolución y en el ángulo superior derecho de la pantalla, se presentan todos los reactivos que conforman dicho examen y el tiempo restante. Dentro de la configuración del examen, se otorgó un solo intento para el alumno y la calificación que aparecería, se presentó en decimales con una cifra significativa, como se muestra en la figura 5.

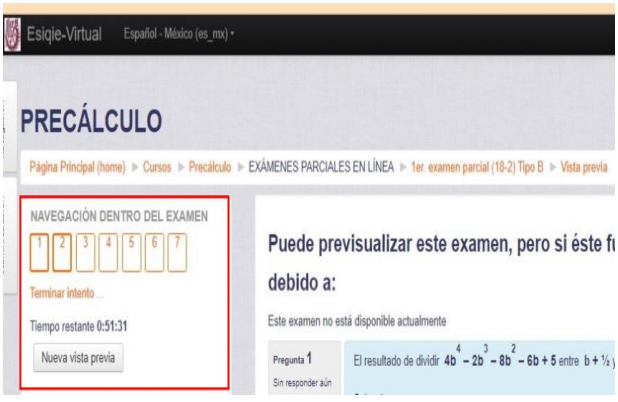


Figura 5. Captura de pantalla del número de reactivos de la prueba y tiempo restante. Fuente: sistema ESIQIE – Virtual.

b.10) Los sustentantes sólo usaron la papelería indispensable para elaborar su memoria de cálculo, sin usar calculadora, ni celular, ni consultar formulario, ni apuntes personales, ni conectarse a la internet.

b.11) La profesora titular del curso, estuvo presente en todo momento para resolver dudas sobre los reactivos que conformaron ambas pruebas o algún problema técnico que se presentara.

En la parte de valoración, se obtuvieron los siguientes resultados:

c.1) Los exámenes se cerraron después de transcurridos los 90 minutos que se indicaron para esta actividad por parte de la AMB y el alumno ya no puede resolver más reactivos, ni enviar más respuestas. Cuando los alumnos terminaron su prueba, usaron la opción de "enviar todo y terminar" que ofrece la plataforma y sus respuestas fueron enviadas al servidor respectivo, como se aprecia en la figura 6.



Figura 6. Captura de pantalla de las opciones de envío y término de la prueba. Fuente: sistema ESIQIE – Virtual.

c.2) Al cierre del examen, el alumno obtuvo de forma inmediata las puntuaciones obtenidas en cada uno de los reactivos y la puntuación global de la prueba que resolvió y a partir de ese momento, ellos realizaron la revisión de sus aciertos y errores para el tipo de examen que resolvió, como se muestra en la figura 7.

c.3) Después de la revisión de su examen, el alumno cerró su sesión en la plataforma, cerró el navegador e inició las actividades finales para entregar a la profesora, las hojas de re-uso donde elaboró su memoria de cálculo.

c.4) Al término de aplicación de las pruebas de recuperación, el alumno obtiene una puntuación muy cercana a su calificación parcial, lo que constituye una ventaja para él. Ya que no tiene que esperar de 3 a 10 días para que el profesor califique los exámenes parciales escritos, los devuelva a los estudiantes e informa de las notas finales del periodo.

O bien, esperar hasta el segundo periodo de evaluación parcial, para conocer sus calificaciones finales del primer periodo.



Figura 7. Captura de pantalla de las puntuaciones finales prueba B y retroalimentación. Fuente: sistema ESIQIE – Virtual.

Otra ventaja de esta propuesta es que el docente obtiene de la plataforma, un archivo de Excel con las puntuaciones de cada uno de los sustentantes para cada tipo de examen que se aplicó, como se muestra en la figura 8.



LISTA DE ASISTENCIA Y EVALUACIONES PARCIALES

MATERIA PRECÁLCULO GRUPO: 1MM12 SEMESTRE: Enero - Junio 2018 (Matutino)

Exámenes: 60 %; Resúmenes 20 %, Trabajo en clase 10 % ; Taller 10 %

No.	Nombre del Alumno	ref 1	tc 1	taller 1	examen 1	examen 2	examen	Def 1
1	ALMORA IZQUIERDO ANAYE	2.0	1.0	1.0	4.5	2.0	3.3	7.3
2	ALVAREZ SALOME JUAN ALEJANDRO	2.0	1.0	1.0	3.5	2.0	2.8	6.8
3	ARENAS TUXPAN JESUS DAVID	2.0	1.0	1.0	4.0	4.5	4.3	8.3
4	ARRONA HERRERA BRYAN ARMANDO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	BALTASAR BATRES ANET MONTSERRAT	2.0	1.0	1.0	6.0	1.0	3.5	7.5
6	BELTRAN CASTILLO JORGE	2.0	1.0	1.0	4.0	3.0	3.5	7.5
7	CORONA TORRALVA ANDRES MISAEL	2.0	1.0	1.0	3.5	3.0	3.3	7.3
8	CORRAL PLATA ALFONSO GEOVANNI	2.0	1.0	1.0	5.0	0.0	2.5	6.5
9	DIAZ VILLEGAS ENID YAFET	2.0	1.0	1.0	3.5	1.0	2.3	6.3
10	DOMINGUEZ ROBLES HECTOR OSVALDO	2.0	1.0	1.0	3.5	4.2	3.9	7.9
11	ESTEBAN CRUZ MARCO URIEL	2.0	1.0	1.0	0.0	2.0	1.0	5.0
12	FABIAN ZUNIGA SAMUEL	2.0	1.0	1.0	0.0	2.0	1.0	5.0
13	GARCIA CARRASCO KEVIN ASHMED	2.0	1.0	1.0	6.0	2.5	4.3	8.3
14	GONZALEZ LUGO ARATH	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	6.0
15	GRANDE PEREZ AILE BONESI	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	GUTIERREZ CRUZ RODRIGO ALEXIS	1.5	0.7	1.0	4.5	0.0	2.3	5.5
17	HERNANDEZ CHABLE JORGE ANGEL	2.0	1.0	1.0	5.0	3.5	4.3	8.3
18	HERNANDEZ CHAVEZ VLADIMIR	2.0	1.0	1.0	3.5	2.0	2.8	6.8
19	MARTINEZ LUGARDO LUIS DAMIAN	2.0	1.0	1.0	3.5	0.0	1.8	5.8

Figura 8. Captura de pantalla de las puntuaciones obtenidas por los alumnos en los exámenes escritos y las pruebas de recuperación. Fuente: listas personales de la autora.

c.7) Se presentaron diferencias en las notas obtenidas por los alumnos que participaron en esta estrategia de recuperación en comparación con las obtenidas en los exámenes parciales escritos. Es importante señalar, que estas diferencias no necesariamente son las deseadas por el docente; ya que no todos los alumnos aprobaron el parcial, pero – según los comentarios emitidos por los mismos alumnos – avanzar de una calificación de 0 (cero) a 2 (dos), es un "logro" importante para ellos, aunque parezca muy pobre para el docente.

A pesar de que algunas de las notas obtenidas por ellos no fueron las deseadas, en la parte cualitativa; los jóvenes tomaron conciencia de que sus hábitos y acciones de estudio tendrían que mejorar para acreditar la materia en el resto del periodo escolar. La calificación final para los exámenes en cada uno de los parciales, fue el promedio de ambos instrumentos de evaluación.

A continuación, se presentan tablas 1 y 2 con las diferencias obtenidas por los alumnos oficialmente inscritos en los grupos de la autora. Las diferencias se calcularon con la puntuación del examen de recuperación menos el examen escrito, mostrando valores positivos y negativos; es decir, que algunos alumnos obtuvieron menos puntuación en el examen de recuperación que en el examen escrito.

Tabla 1. Análisis de las diferencias obtenidas por los alumnos participantes en los exámenes escritos y las pruebas de recuperación. Semestre enero – junio 2018.

Grupo	Parcial 1		Parcial 2		Parcial 3	
	positiva	negativa	positiva	negativa	positiva	negativa
1MM12 (32 inscritos)	19	13	18	25	13	19
1MV11 (28 inscritos)	9	13	13	15	NP	NP
1IV3 (33 inscritos)	16	17	10	23	NP	NP

Fuente: listas personales por parcial y final de la autora.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, las diferencias positivas en algunos casos son mayores que las diferencias negativas, pero no en todos los parciales; incluso en dos de los grupos atendidos en el semestre enero – junio 2018, los alumnos decidieron no presentar el examen de recuperación del tercer parcial; ya que, debido a sus malas puntuaciones de los dos parciales anteriores, no tenían oportunidad de acreditar la materia con ninguna calificación posible.

Tabla 2. Análisis de las diferencias obtenidas por los alumnos participantes en los exámenes escritos y las pruebas de recuperación. Semestre agosto – diciembre 2018.

Grupo	Parcial 1		Parcial 2		Parcial 3	
	positiva	negativa	positiva	negativa	positiva	negativa
1MM11 (39 inscritos)	28	11	15	24	15	24
1MV11 (36 inscritos)	27	9	11	25	9	27
1IM13 (37 inscritos)	19	18	12	25	9	28

Fuente: listas personales por parcial y final de la autora.

Como se puede apreciar en la tabla No. 3, se presenta la misma tendencia en las diferencias positivas pues en algunos casos no son mayores que las diferencias negativas. En este periodo escolar se aprecia que sólo el primer parcial presenta los valores de diferencias positivas más altos y van descendiendo en los dos siguientes parciales, donde las diferencias negativas superan en número a las positivas.

Como comentario adicional, se desea señalar que los porcentajes de aprobados obtenidos para la materia de Precálculo y/o Matemáticas Básicas; fueron alentadores para la autora, son *satisfactorios* y son mejores resultados, que los que se han obtenido sin aplicar alguna estrategia de recuperación de exámenes, como la que se mostró en este documento. Siendo la primera vez que se aplica esta propuesta, que los alumnos obtengan mejores resultados en un examen en línea que en un examen escrito de la materia de matemáticas, ofrece una zona de oportunidad para seguir con la investigación educativa de este fenómeno y ahondar en los indicadores de motivación y aceptación del alumnado en general.

Tratar de resolver una problemática de evaluación donde se presentaron debilidades y omisiones en los exámenes parciales escritos – como falta de datos, errores de signos, instrucciones confusas, reactivos que carecen de la solución pertinente, como las más fuertes – hacerlo en poco tiempo y con una estrategia de recuperación innovadora, implicó esfuerzo por parte de los alumnos y un poco de audacia por parte de la profesora titular de los grupos. La necesidad de estas acciones estuvo fundamentada en los problemas ya mencionados y que los jóvenes externaron su molestia por estos errores e incluso por el maltrato de los profesores coordinadores de los exámenes, pues consideraron que los errores en los exámenes afectarían su desempeño en el parcial; aunque la propuesta de hacer las pruebas de reposición *en línea*, les ocasionó inquietud por ser novedosa tuvieron la disposición de trabajar en ella.

Es vital que el alumno tome conciencia de que solicitar opciones de recuperación en las evaluaciones, es una tarea que aumenta mucho el trabajo del docente; ya que se tiene que diseñar, elaborar, imprimir, fotocopiar, aplicar un examen diferente y calificar nuevamente para todos los alumnos de los grupos que el docente atiende de manera oficial, implica perder otra sesión de clase para llevar a cabo esta actividad. Por esta razón, la autora decidió usar la plataforma informática de ESIQIE – Virtual para agilizar el apoyo de la aplicación y calificación de los exámenes de recuperación que los alumnos solicitaron.

En el aspecto de los logros, se pueden mencionar que es la primera vez que la plataforma ESIQIE – Virtual se utiliza para la realización de pruebas de recuperación parciales de los temas oficiales de la materia, haciendo uso de la libertad de cátedra que el Reglamento de las Condiciones Interiores de Trabajo (RCIT) del IPN (Art. 36, Art. 55, 1980) le otorga al docente de esta institución sobre la posibilidad de realizar las acciones de evaluación que considere pertinentes, suficientes y necesarias para confirmar los aprendizajes de sus alumnos en el periodo escolar vigente.

También es motivante apreciar el crecimiento del uso que esta plataforma educativa ha presentado a lo largo de 10 años en los que se ha usado de manera constante y siempre al servicio de acciones académicas, en materias tanto humanísticas como de corte científico. Aprovechar las ventajas que ofrecen estas herramientas tecnológicas como ofrecerle al usuario sus puntuaciones de forma inmediata después de realizar un ejercicio o una prueba, son aportaciones que la tecnología ha traído a la educación y los docentes inquietos y audaces ahora tienen un espacio para modernizar sus clases cotidianas y darles un toque innovador. Para los jóvenes, quienes son usuarios hábiles y dispuestos a usar la tecnología, la realización de exámenes de matemáticas en línea ha sido una experiencia nueva, que recibieron con apertura y que los lanza hacia nuevos horizontes dentro de su formación profesional.

Del mismo modo, el trabajo del docente se aligera mucho cuando esta plataforma informática le presenta un archivo con las puntuaciones de cada reactivo y del examen en general, se usa racionalmente la tecnología, se acortan tiempos de calificación, se elimina el uso del papel, se reducen los tiempos de asignación de calificaciones y se cumple en tiempo y forma con los compromisos administrativos que los maestros deben realizar en cada periodo parcial de evaluación. Finalmente, apreciar la mejora en la mayoría de las notas obtenidas por los estudiantes con la estrategia de recuperación propuesta fue un logro compartido, tanto para alumnos como para la profesora titular de los grupos que participaron y estimular sus deseos para aumentar su esfuerzo personal y así, acreditar la materia con mejores notas.

Conclusiones

Enfrentar los efectos que los fenómenos sociales provocan en la educación y en especial en los procesos de evaluación de los aprendizajes de los alumnos, no es una tarea fácil de resolver y con el paso de los años, mantener la calidad en la formación de profesionistas de alto nivel, es una labor por la que no siempre se transita de manera suave y ligera.

Valorar usos y costumbres además de los indicadores de calidad empíricos que se forman con el trabajo continuo y permanente de un colegio de profesores a lo largo de varias décadas, es uno de los legados que las nuevas generaciones de docentes desprecian y desaprovechan con mucha facilidad, creyendo que la juventud y los altos niveles académicos podrán ser suficientes bases para renovar los procesos evaluativos de las competencias que se desean formar en los estudiantes.

Finalmente, todo se reduce a toma de decisiones basadas en la inexperiencia y por ello, se presentan problemáticas y situaciones adversas como la que se detalló en este documento. Tratar de subsanar omisiones y errores humanos en el diseño y elaboración de exámenes que afectan a los alumnos, es un reto muy importante de resolver, en tiempos cortos para mitigar las consecuencias de ello.

El conocimiento, manejo e incorporación de opciones tecnológicas que puedan favorecer la labor de evaluación de aprendizajes es parte de la actualización permanente que todo docente tiene que realizar, sin importar el nivel educativo donde imparta clase; ya que las herramientas tecnológicas que ofrece la Web, presentan un diseño que favorece la adaptación a un sinnúmero de materias, todo tipo de conocimientos, niveles de complejidad e incluso actividades lúdicas. El dominio de la materia por parte del docente y su creatividad en el diseño innovador de reactivos, serán de vital importancia en el aprovechamiento de éstas y modernizar no sólo sus clases, sino las actividades de evaluación de sus estudiantes, sin perder el nivel de reto y/o complejidad que ha caracterizado la evaluación en todas las carreras de ingeniería del IPN.

Después de varias décadas de docencia tradicional y experiencia en la incorporación de aplicaciones tecnológicas a las clases cotidianas, el diseño e implementación de la estrategia de recuperación que se presentó en este documento, conjugó una serie de actividades docentes, administrativas y de investigación para tratar de aminorar el impacto de decisiones equivocadas en el diseño de los nuevos exámenes escritos de Precálculo, procurando colocar los recursos informáticos y físicos con los que cuenta la ESIQIE para favorecer el desempeño de los estudiantes. Un aspecto importante de señalar, es respetar los lineamientos oficiales que marca la normatividad vigente del IPN sobre los temas de evaluación, aprovechar los espacios de libertad de cátedra y activar la originalidad en las estrategias que los docentes realizamos para que las innovaciones promuevan resultados favorables, aprovechando la infraestructura computacional con la que cuenta esta casa de estudios.

En la actual filosofía educativa, se tiene que considerar una serie de acciones para apoyar al estudiante en su desempeño académico sin caer en el abaratamiento de las calificaciones finales, pues el nivel de reto que los exámenes colocados en diversas herramientas informáticas pueden ser tanto o más elevado que el que se presentan en los exámenes escritos tradicionales.

También, es importante señalar que las evaluaciones diagnósticas de cada unidad de aprendizaje, se han convertido en una necesidad para ubicar con mayor detalle, el nivel de conocimientos previos en matemáticas que presentan los egresados de las escuelas del nivel de bachillerato del país; ya que la diversidad de escuelas y de esquemas de enseñanza, ocasionan que la heterogeneidad cognoscitiva de los jóvenes sea cada vez más amplia y en muchas ocasiones, poco favorable para iniciar la formación de futuros ingenieros.

Después de los resultados obtenidos y del análisis reflexivo sobre las ventajas y retos que la estrategia de recuperación presentó; se vislumbra un futuro prometedor para las clases de Matemáticas de la autora, en la AMB, en el DFB en general, pues el uso de diversas aplicaciones y plataformas – gratuitas o con licencia – podrán convertirse en el parteaguas de la educación del futuro inmediato.

Para la autora, iniciar la incorporación de esta estrategia de manera permanente a las formas de evaluación de esta materia, significa una nueva etapa en la docencia y la migración hacia otros caminos innovadores, cumpliendo así con los lineamientos que se señalan en los documentos oficiales del IPN en materia de incorporar activa e intensivamente los recursos tecnológicos en la docencia politécnica. Aunque es importante mantener aquellas "buenas prácticas" en la evaluación que se usaron en décadas anteriores, por su solidez y cuidar la seriedad en el proceso de evaluación para garantizar aprendizajes homogéneos en los conocimientos adquiridos por los egresados de esta casa de estudios.

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 solicitar los espacios físicos para las aplicaciones de las pruebas propuestas para todos y cada uno de los grupos oficiales de la autora ante la titular del Departamento de Informática (DI) de esta escuela, Lic. Yadira Marisol Dávila Ugalde para usar las aulas y equipo de cómputo.

Estas acciones administrativas presentaron un reto particular para encontrar un espacio en los centros de cómputo sin afectar las clases del resto de los profesores que hacen uso de esta instalación para otras unidades de aprendizaje oficiales, para que se realizara la aplicación de los exámenes dentro del horario del Taller Una Hora Extra (UHE) que se documentó en (Aguirre, 2023). Afortunadamente, se logró encontrar los espacios requeridos para la ejecución de esta propuesta de trabajo.

Referencias

Aguirre Jones, Martha Patricia. 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. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. UAM Azcapotzalco. Año 9. Número 9. 2023. https://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/libro_resumenes_2023.pdf febrero 2023.

Aguirre Jones, Martha Patricia. Aumento en la cobertura y diversificación del examen de diagnóstico en línea, en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. UAM Azcapotzalco. Año 5. Número 5. 2019. https://revistatediq.azc.uam.mx/Docs/revista_tendencias_2019.

Anijovich, R. y González, C. (2016). Evaluar para aprender. Conceptos e instrumentos. Buenos Aires. Grupo Editor Aique.

Blanco, M., & Ginovart, M. (2012). Los cuestionarios del entorno Moodle: su contribución a la evaluación virtual formativa de los alumnos de matemáticas de primer año de las titulaciones de Ingeniería. *RUSC. Universities and Knowledge Society Journal*, 9(1), 166-183.

Díaz Barriga Arceo, Frida y Hernández Rojas, Gerardo (2006). Estrategias Docentes para Un Aprendizaje Significativo. Una interpretación constructivista. 2ª. Ed. McGraw – Hill Interamericana. México. 2002. 476 pp.

https://dcb.ingenieria.unam.mx/index.php/examenes-en-linea/ liga para exámenes en línea DCB – Fac-ingeniería-UNAM

https://educrea.cl/tablas-especificaciones-nociones-basicas/

Instituto Politécnico Nacional. *Reglamento de las Condiciones Interiores de Trabajo* (Art. 36, Art. 55). México. 1980.

López Bautista, Ricardo y Pulido Rodríguez, Georgina. Cómo hacer miles de ejercicios de matemáticas, para evaluación en línea y con retroalimentación automática. Memorias de la Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas. Ponencia 46. Año 26. Número 26. Agosto 2021. ESFM – IPN – México. [En línea] recuperado de: https://www.esfm.ipn.mx/assets/files/esfm/docs/RNAFM/articulos-2021/XXVIRNAFM046.pdf

https://sitios.itesm.mx/va/pe/material/reactivos/tabla.html#:~:text=La%20tabla%20de%20especificaciones%20es,al%20n%C3%BAmero%20total%20de%20reactivos.

Sánchez Merino, Sixto. Evaluación de los aprendizajes de las Matemática en Ingenierías. [En línea] recuperado de: https://www.uma.es/ieducat/new_ieducat/ambito_6/Com1_PIE07_085.pdf

https://www.inee.edu.mx/wp-content/uploads/2019/08/P2A353.pdf

Caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica de la 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 en 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. 02200, México.

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

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
29/noviembre/2024

Palabras clave:
Enseñanza, excelencia, termodinámica

Keywords:
Teaching, excellence, thermodynamics

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue buscar identificar las características de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica de la ESIQIE-IPN, a fin de conocer y documentar sus buenas prácticas. 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 118 alumnos, y 6 profesores, no probabilística. El análisis estadístico se realizó mediante. frecuencias, porcientos y tablas estadísticas. Los resultados del trabajo reflejan que con un rango de 86% a un 100% se encontraron las categorías evaluadas como el conocimiento del contenido de enseñanza, el conocimiento didáctico del contenido entre otros.

ABSTRACT

The objective of the work is to investigate: the characteristics of the teaching practice of the excellent thermodynamics' professors at ESIQIE-IPN. The study followed a descriptive approach, employing a cross-sectional, prospective, and univariate design. The questionnaire comprised 89 items, evaluating various aspects including content knowledge, pedagogical content knowledge, among others. The items were measured using a Likert scale with five options: "strongly agree" to "strongly disagree". The sample consisted of 118 students and 6 non-probabilistic teachers. The statistical analysis was performed using frequencies, percentages, and statistical tables. The results showed that within a range of 86% to 100%, the evaluated categories such as content knowledge, pedagogical content knowledge, among others, were found.

Introducción

Las comunidades docentes, conformadas dentro de programas universitarios, en su mayoría los profesores solo cuentan con formación en ciencias en el área de conocimientos de la carrera que imparten, donde se utilizan principalmente estrategias de enseñanza tradicionales dejando en segundo plano los conocimientos pedagógicos. Esto tiene resultados desfavorables en las carreras de ingeniería que tienen bajo rendimiento terminal, bajos índices de titulación y altos índices de deserción (Mercedes de Agüero, S., Sánchez Mendiola M., Del Pilar A. M., Pompa M., y Mansilla M., 2021). Esto conlleva a revisar las prácticas pedagógicas de los profesores, pues es uno de los factores fundamentales en la explicación de estos fenómenos. Sin embargo, actualmente en todas las investigaciones se observa un consenso en lo referente a que el fracaso o éxito de los sistemas educativos, está estrechamente relacionado, a la calidad de sus docentes. Actualmente existe un gran interés en la profesionalización e investigaciones de la figura del docente y su práctica docente de excelencia y las características específicas de la configuración de su perfil profesional.

Para García Navarro existe una relación directa entre la calidad docente y la eficiencia escolar de la institución. En donde a mayor calidad del docente mejores resultados en la eficiencia escolar de los alumnos (García N., 2015).

La docencia es una actividad profesional en las universidades que tiene como finalidad formar integralmente a los profesionales, que la sociedad requiere en las diferentes áreas de la ciencia, a través del trabajo colaborativo e intergeneracional, donde interactúan valores y experiencias individuales y grupales. En el ejercicio de la práctica docente se requiere fundamentalmente, vocación, empatía, ética, asertividad, autonomía, alteridad y capacidad de apoyar al otro. Así como, un autoperfeccionamiento, que tenga como eje nodal la tarea docente. Esta implica atributos como los pedagógicos, didácticos, de actualización técnica, entre otros (García R., 1996). Para un profesor universitario de excelencia, el autoanálisis de su práctica docente es fundamental, práctica que desde las condiciones de desarrollo de sentidos y significados en el ámbito de la formación. Estas contribuyen, orientan y dan estructura a su práctica en el aula, asimismo, las experiencias y saberes las guían. Otro, factor preponderante en la práctica son los conocimientos y rutinas de los docentes que predominan. Para cabero, la práctica docente está constituida por una gama de dimensiones y es la enseñanza que se lleva a cabo en el espacio del aula.

Pero que, sin embargo, está delimitada por la planeación o el pensamiento crítico del docente, así como por la exposición de los contenidos por parte del docente y la discusión con los alumnos (García Cabrero, L. y Carranza, 2008).

Para Alanís, la calidad docente, también conocida como efectividad, desempeño, competencia o eficiencia docente, es el fundamento de la excelencia académica según (Alanís, citado en Guzmán, 2016). Un profesor de excelencia es aquel que cumple con los estándares de conducta, normativas y principios establecidos por las instituciones en términos de calidad académica. Estos criterios se formalizan en lo que se conoce como evaluación docente, la cual se basa en los objetivos y principios propios de las universidades, así como en los estándares establecidos por instituciones internacionales (Alanís, citado en Guzmán, 2016).

Así también, un profesor de excelencia es aquel que no solo enseña los contenidos de una unidad de aprendizaje. Es un docente que motivan y desafían a sus estudiantes a alcanzar su máximo potencial. Tiene un profundo conocimiento de su campo de estudio y la capacidad de comunicar ese conocimiento de manera clara y efectiva. Además, fomentan un clima de aprendizaje inclusivo, respetuoso y colaborativo. Este profesor suele tener un entusiasmo desmedido por la enseñanza y está comprometido con el éxito académico y personal de sus alumnos. Su impacto trasciende el aula, dejando una huella duradera en las vidas de los alumnos.

Los principales criterios para identificar a los profesores excelentes, según Bruns y Luque, en las evaluaciones docentes abarcan los siguientes aspectos:

a) Competencia en la enseñanza.

b) Desempeño integral, incluyendo observación en el aula, opinión de los alumnos y logros de aprendizaje de estos.

c) Implementación de sistemas de evaluación efectivos, respaldados por instrumentos validados que aseguren la integridad del proceso de evaluación. d) Garantía de sistemas que imparcialmente validen los resultados de las evaluaciones (Bruns y Luque, 2014).

En cuanto a la preparación de la enseñanza, Bruns y Luque destacan los siguientes indicadores:

a) Dominio de los contenidos y del programa.
b) Conocimiento de las características individuales de los alumnos.
c) Competencia en didáctica.
d) Organización coherente de objetivos y contenidos.

e) Utilización de estrategias de evaluación justas para los alumnos (Bruns y Luque, 2014).

En relación con el ambiente de aprendizaje generado en el aula, los aspectos señalados por Bruns y Luque son:

a) Fomento de una atmósfera de aceptación, equidad, confianza y respeto mutuo.

b) Motivación de los estudiantes hacia el aprendizaje.

c) Establecimiento de normas en colaboración con los alumnos.

d) Creación de un entorno de trabajo organizado (Bruns y Luque, 2014).

En cuanto a las responsabilidades profesionales, Bruns y Luque sugieren lo siguiente:

a) Mantener una reflexión continua sobre la enseñanza.

b) Colaborar en equipo con colegas.

c) Orientar a los alumnos.

d) Mantenerse actualizado mediante formación docente continua (Bruns y Luque, 2014).

En lo que respecta a la enseñanza para facilitar el aprendizaje de los estudiantes, Bruns y Luque enfatizan en las siguientes características:

a) Comunicar claramente los objetivos de aprendizaje y utilizar estrategias de enseñanza coherentes y significativas para los alumnos.

b) Impartir el contenido de la clase de manera precisa, accesible y clara para los estudiantes.

c) Optimizar el tiempo de clase.

d) Fomentar el pensamiento crítico y lógico, y evaluar y verificar el aprendizaje de los estudiantes (Bruns y Luque, 2014).

Metodología

La investigación tiene como objetivo: indagar las características de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica del primer nivel de la ESIQIE-IPN. Lo anterior, se hace con el fin de identificar las buenas prácticas utilizadas por estos profesores que los hace ser identificados como excelentes docentes por los estudiantes y que estas sirvan como punto de referencia para la mejora de la actividad académica.

La definición conceptual de la variable es: La caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica son los rasgos que debe tener un docente para que su trabajo sea eficaz y eficiente en el proceso de enseñanza aprendizaje de los alumnos en la unidad de aprendizaje de termodinámica.

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

Tabla 1. Operacionalización de la variable.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Características de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica del primer nivel de la ESIQIE-IPN	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, caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica del primer nivel de la ESIQIE-IPN, en virtud de que los datos fueron recabados en un solo periodo 2024. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2024 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. 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; caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica del primer nivel de la ESIQIE-IPN. La investigación es de tipo transversal ya que solo se hizo una medición 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 caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica del primer nivel de la ESIQIE-IPN fue una adaptación del instrumento: "Cuestionario de Autosuficiencia de las Competencias Profesionales del Docente (CACPD)" (Rodríguez, 2017). Este cuestionario tiene las siguientes características:

Está constituido por 89 ítems que miden:

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). Se agregó una pregunta abierta, en la cual a los alumnos se les pregunto: ¿Por qué creían que eran excelentes profesores? Y a los docentes se les inquirió ¿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)

Totalmente desacuerdo (1)

La validez y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 0.81. Este valor expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hernández, 2010), que para este caso es considerado regular.

Los cuestionarios fueron aplicados a la mitad del semestre después del último examen extraordinario. Una vez recolectados los datos se procesaron.

Los cuestionarios fueron aplicados a los alumnos de primer segundo tercer y cuarto semestre mediante la aplicación de Forms. Una vez recolectados los datos se procesaron en Exel.

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 118 alumnos que cursan el primer semestre, segundo, tercer y cuarto de la carrera de Ingeniería Química Industrial. La muestra fue de 118 alumnos.

Muestra Recolección de la información. Se les envió el cuestionario a 300 alumnos y solo lo contestaron 118 estudiantes.

Resultados y discución

Descripción de la muestra. Se aplicaron 300 encuestas de las cuales se validaron 118. Los resultados demostraron que el 47.45% de la muestra son hombres y 52.54% son mujeres. Turno en que cursa: el 67.3% cursan en el turno matutino y 32.7% cursan en turno mixto. El lugar de procedencia reporta, que solo el 20% de la población es de la Ciudad de México y el 80% provienen de otros estados principalmente del Estado de México. El 66% de los alumnos no trabajan y el 34% trabaja sobre todo en fines de semana.

Resultados de la variable; caracterización de la práctica docente de los profesores de excelencia de termodinámica de la ESIQIE-IPN

En la figura 1, se muestran los porcentajes de las respuestas que los alumnos dan al conocimiento del contenido de enseñanza por parte del profesor. Como se observa, los alumnos con un 93.33% piensan que, con la presentación del contenido de enseñanza, el alumno es capaz de aplicarlo a la vida cotidiana. En lo referente a la presentación de los temas de la materia, si estos les genera procesos reflexivos, en la resolución de los problemas que se les presente en la vida, ellos afirmaron con un 93.33% que así es.

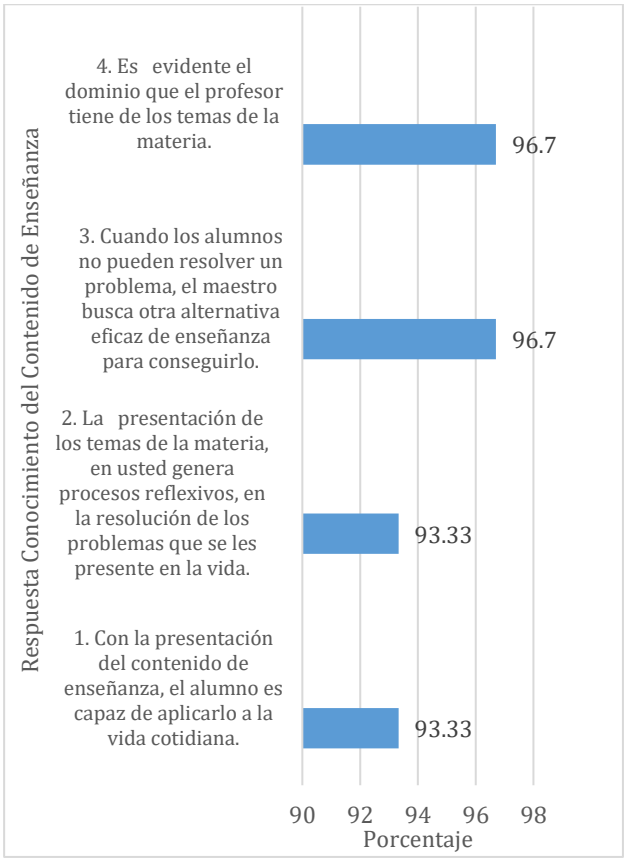


Figura 1. Muestra los porcentajes de las respuestas que los alumnos dan al conocimiento del contenido de enseñanza por parte del profesor.

En lo concerniente a la situación de cuando los alumnos no pueden resolver un problema, el maestro busca otra alternativa eficaz de enseñanza para conseguirlo. Los alumnos con un 96.7% que así es.

Finalmente, los estudiantes con un 96.3% afirman que es evidente el dominio que el profesor tiene de los temas de la materia.

En la figura 2, se muestran los resultados relativos a la categoría, al conocimiento didáctico del contenido por parte del profesor con un 100% respondieron, que, con el número de sesiones por tema de aprendizaje, a los alumnos les queda claro los temas. Con un 96.7% afirmaron que la programación de las diferentes unidades didácticas se atiende a todos los estudiantes para la asimilación de los temas. Con un 96.7% los estudiantes afirmaron que, el maestro enseñanza desde diferentes disciplinas los temas, para generar aprendizaje en los alumnos. Por último, con un 96.7% los encuestados afirman que el maestro utilizó los recursos materiales que son eficaces para el aprendizaje.

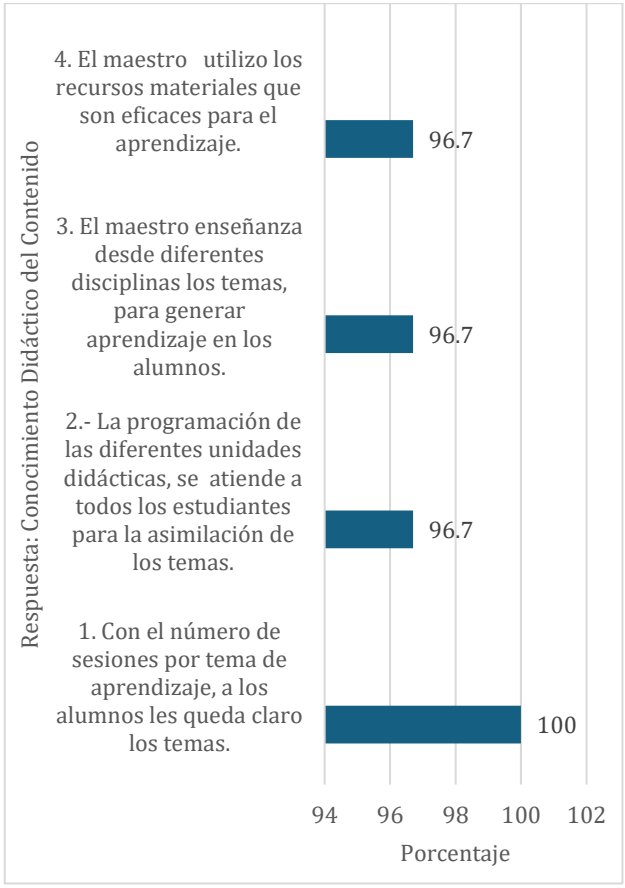


Figura 2. Muestran los resultados relativos a la categoría, al conocimiento didáctico del contenido.

En la figura 3, se observan los resultados relacionados a las actividades y tareas, que desarrolla el docente dentro y fuera del aula. Con 90%, el maestro para el aprendizaje de los alumnos diseña problemas con aplicación a la vida cotidiana. Mientras que con un 93.3% profesor resuelve problemas en clase, el maestro apoyado en las Tics.

Con un 96.7% los estudiantes consideran que el maestro aborda los temas con problemas. Y con un 100% de la población encuestada afirman que, con la presentación de los problemas en clase, el maestro da pautas para su resolución, en progresión de dificultad, con aplicación a la vida cotidiana.

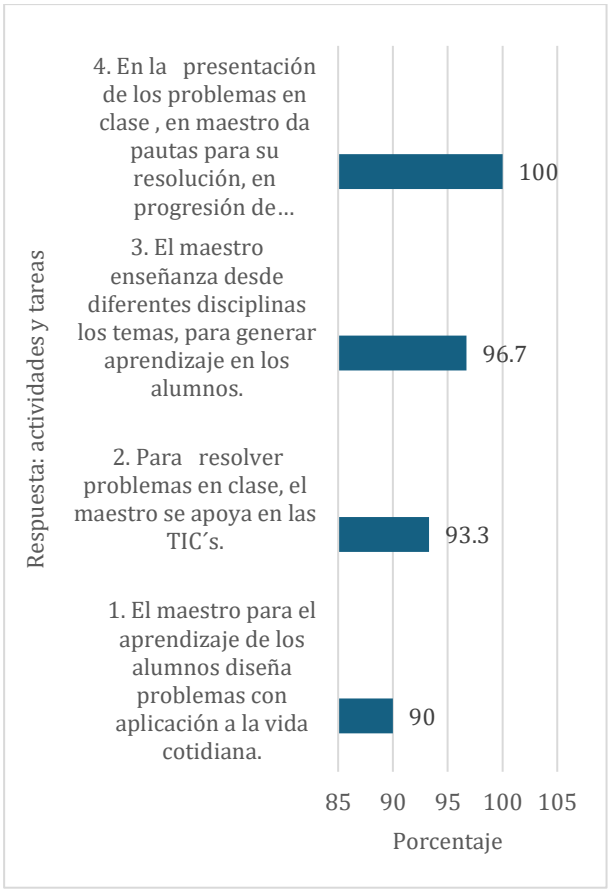


Figura 3. Muestra los resultados relacionados a las actividades y tareas.

En la figura 4 se muestran los resultados de la categoría aprendizajes del alumnado, en donde los estudiantes reportan con un 90% que, si es necesario, el maestro, cambia de estrategia de resolución de problemas, cuando los alumnos no entienden los temas. Con un 93.3% los encuestados señalaron que, el método de enseñanza del maestro en los estudiantes genera indagación y búsqueda de soluciones y guía el proceso de aprendizaje. Mientras que con un 96.7%, los estudiantes afirman que el maestro los estimula para que se comprometan en los aprendizajes, con ejemplos de la vida cotidiana. Así también, con un 96.7%, refieren que el maestro controla el tiempo en cada tema de aprendizaje y antes de terminar la sesión realiza una síntesis de lo aprendido detectando el nivel de consecución del objetivo propuesto.

Así también, reportaron con un 100% que en la resolución de problemas los estudiantes aprenden con significado preciso de forma organizada relacionándolo con conocimientos previos. Los encuestados afirmaron con un 100%, se genera aprendizaje crítico, concreto, constructivo y creativo en los estudiantes, para resolver problemas de la vida cotidiana.

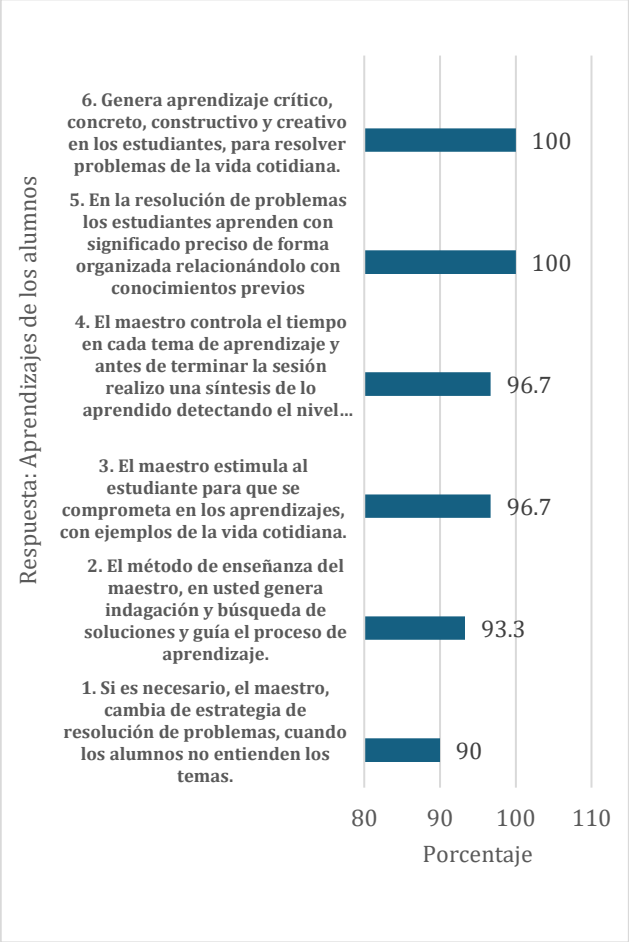


Figura 4. Muestra los resultados de los aprendizajes de los alumnos.

En la figura 5 se muestran los resultados de la categoría evaluación. Con un 100% respectivamente, los alumnos encuestados consideran que: el maestro explica los criterios de evaluación y los estándares de evaluación, el maestro explica claramente los instrumentos de evaluación, y el maestro aplica los criterios de evaluación y los estándares de evaluación. Mientras que con un 96.7%, respectivamente: el maestro detecta los posibles errores en la realización de una determinada situación de enseñanza y, ofrece estrategias concretas y eficaces, para corregir, el maestro deja tareas para comprobar los conocimientos de los temas.

Finalmente, con un 93.3%, el maestro resuelve las tareas que deja para casa en la siguiente clase, para comprobar los conocimientos de los temas.

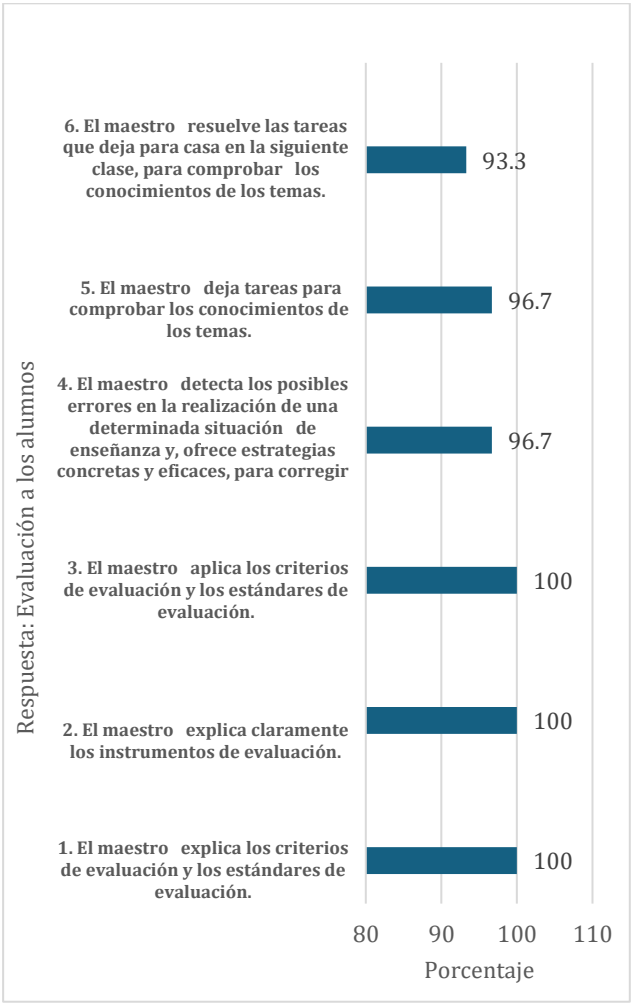


Figura 5. Muestra los resultados de Evaluación a los alumnos.

En la figura 6, se muestran los resultados de la categoría organización de la clase. El 86.7% de los alumnos afirman que el docente utilizó todo tipo de agrupamientos en el desempeño de las actividades y tareas, organizando a los estudiantes en el menos tiempo posible. En lo referente a si el docente mantiene el orden en clase mediante un castigo, el 90% de los alumnos contesto afirmativamente. Los alumnos encuestados con un 90% reconocen que el maestro dirime los conflictos que se producen en clase con educación y respeto. Así también, el 90% de los estudiantes opinan que el profesor organizó el trabajo por grupo haciendo un seguimiento del desarrollo del objetivo y estableciendo una coevaluación para constatar los progresos, generando actitudes democráticas y respeto mutuo.

Con un 96.7% los alumnos respectivamente reportaron que el docente para dar información sobre la tarea realizada, suele motivarlo afectivamente.

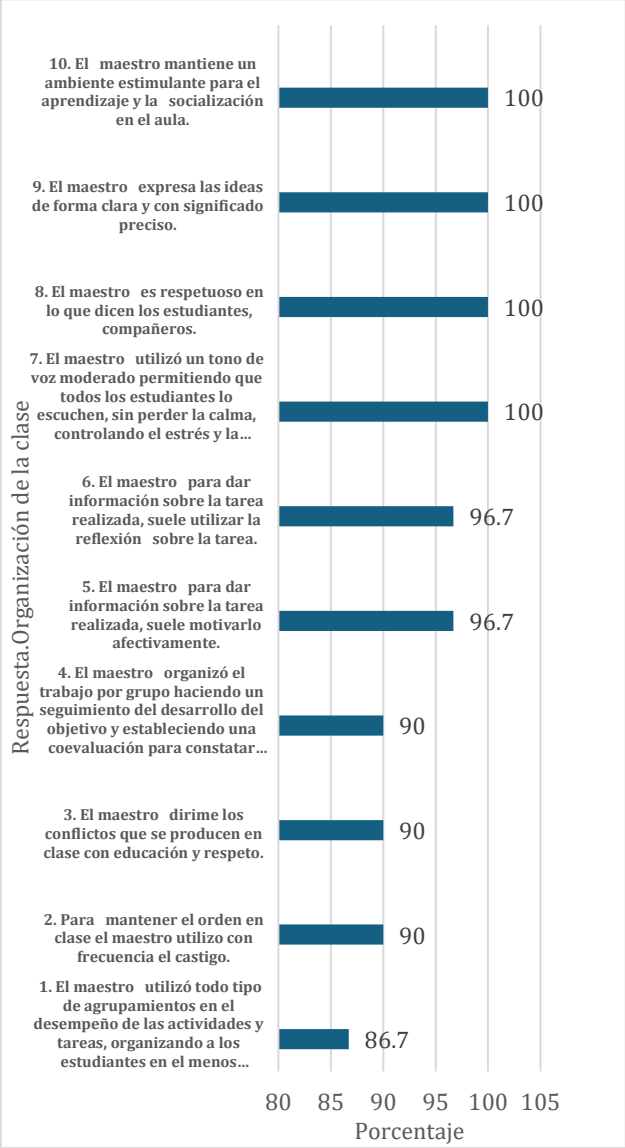


Figura 6. Muestra los resultados de Organización de la clase.

Así también, el maestro para dar información sobre la tarea realizada suele utilizar la reflexión sobre la tarea.

Los alumnos encuestados significaron con un 100% los siguientes indicadores de organización de la clase: en donde el maestro utilizó un tono de voz moderado permitiendo que todos los estudiantes lo escuchen, sin perder la calma, controlando el estrés y la situación. Así también, el docente es respetuoso en lo que dicen los estudiantes, compañeros.

Asimismo, cuando el profesor expresa las ideas de forma clara y con significado preciso. Y finalmente reconocen que el docente mantiene un ambiente estimulante para el aprendizaje y la socialización en el aula.

En lo concerniente a la dimensión afectiva o emocional. Los alumnos consideraron con un 100% que el maestro expone con claridad a los estudiantes los objetivos formativos de enseñanza, los criterios de evaluación y los estándares de evaluación. También el maestro alcanzó las metas de enseñanza, manifestando responsabilidad y capacidad de esfuerzo para lograr calidad y eficacia en el mínimo tiempo, el maestro actúa con responsabilidad respecto al rendimiento de los estudiantes sea alto, bajo o media e intenta mejorarlo, el maestro es además de enseñar: guía, consejero, formador de personas. Así también el maestro tiene la habilidad para persuadir e influir sobre personas o situaciones, para obtener actitud positiva sin presionar. El maestro motiva a los alumnos para aprender, realizando con compromiso, responsabilidad y eficacia su trabajo. El maestro se denota muy comprometido con su trabajo de enseñar. Así también el maestro trabaja con una actitud de empatía hacia los estudiantes, brindando afecto, seguridad y confianza. El maestro es coherente con los deberes éticos de la profesión, lealtad e integridad en las diferentes funciones asumidas en la clase.

Caracterización de la variable

Los resultados de trabajo reflejan que con un rango de 86% a un 100% se encontraron las categorías evaluadas como el conocimiento del contenido de enseñanza, el conocimiento didáctico del contenido, la gestión y organización de la clase, la capacidad de liderazgo y creatividad. Siendo los ítems de a la dimensión afectiva o emocional, todos tienen evaluaciones de 100%.

Conclusiones

La perspectiva acerca de la realidad en el proceso de enseñanza aprendizaje de la termodinámica refleja, que el éxito de este radica en la combinación de resultados cuantitativos con perspectivas cualitativas. Esto significa el contar con profesores de excelencia (cualitativo) es la única vía para mejorar los resultados en la enseñanza y el rendimiento de los alumnos (cuantitativo).

Unas de las principales características del profesorado de excelencia son la capacitación y profesionalidad del personal docente, estos desempeñan un papel determinante en la relevancia de la enseñanza de la termodinámica.

Esto se ven reflejado en las evaluaciones por encima del 90% como son las dimensión afectiva o emocional, conocimiento del contenido de enseñanza, el conocimiento didáctico del contenido, la gestión y organización de la clase.

Otra característica se refleja, en cuanto que los alumnos consideran profesores de excelencia, a aquellos que tienen una maestría en química o doctorado y una maestría o doctorado en educación.

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. https://virtualeduca.org/documentos/centrodocumentacion/2014/spanish-excellent-teachers-report.pdf

García Cabrero, L. y Carranza (2008). Análisis de la práctica educativa de los docentes. *Revista Electrónica de Investigación Educativa,* 6. https://www.redalyc.org/pdf/155/15511127006.pdf

García Navarro, (2015). El Perfil Docente Excelente: Un estudio en los Centros Públicos de Educación Infantil y Primaria de la Región de Murcia. Tesis doctoral Universidad de Murcia. España. https://usie.es/wp-content/uploads/2017/04/SP-21-44-Art%C3%ADculo-Hacia-el-perfil-docente-excelente-GARC%C3%8DA-NAVARRO-def.pdf

García Ramis L. J., Valle Lima Alberto y Ferrer López M. A., (1996). Editorial Pueblo y Educación. Cuba.

Guzmán, E. (2016). Excelencia académica y compromiso organizacional de docentes en una institución de educación privada en México. *EDETANIA*, 50. file:///C:/Users/lamor/Downloads/Dialnet-ExcelenciaAcademicaYCompromisoOrganizacionalDeDoce-6039915%20(3).pdf

Hernández, R. (2010). Metodología de la Investigación Mc. Graw Hill.

Instituto Politécnico Nacional, (2003). Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. Materiales para la Reforma. IPN.

Mercedes de Agüero, S., Sánchez Mendiola M., Del Pilar A. M., Pompa M., y Mansilla M. (2021). La formación y profesionalización para la docencia universitaria en México desde la voz de los profesores. *Educación y Pedagogía*, 8, [5], 62-79. https://doi.org/10.15658/rev.electron.educ.pedagog21.04050804

Rodríguez, G. I. (2017). Hacia un modelo de autoeficacia docente en educación primaria, secundaria y bachillerato. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España. https://repositorio.uam.es

QUÍMICA AMBIENTAL

Legislación Ambiental

Empleo de tablas dinámicas para sistematizar la categorización de los residuos químicos gestionados en la Facultad de Química, UNAM

Cruz Delgado Balú Adrián*, Carrillo García Cinthia

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: balucd@quimica.unam.mx

Recibido:
12/mayo/2024

Aceptado:
02/diciembre/2024

Palabras clave:
Gestión de residuos,
sistematizar,
tabla dinámica

Keywords:
Waste management,
systematize,
dynamic table

RESUMEN

La gestión de residuos es fundamental aplicar un plan que considere la prevención, reducción, tratamiento y disposición final de materiales peligrosos, la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química de la UNAM es el área encargada de gestionar el manejo de residuos desde su generación hasta su disposición final. El objetivo de este trabajo es diseñar e implementar una herramienta denominada tabla dinámica con el fin de sistematizar la categorización de los residuos colectados por la UGA. Con el diseño de dicha tabla, es posible obtener información eficiente y ágil con el fin de optimizar la toma de decisiones con respecto a la sistematización de la categorización de los residuos asegurando su correcta gestión integral.

ABSTRACT

Waste management is essential to implement a plan that considers the prevention, reduction, treatment, and final disposal of hazardous materials. The UGA of the School of Chemistry, UNAM, is responsible entity for managing waste from its generation to its final disposal. The objective of the present work is to design and implement a tool named a dynamic table to systematize the categorization of waste collected by the UGA. With the design of this table, it is possible to obtain efficient and agile information to optimize decision-making regarding the categorization of waste, ensuring its proper integral management.

Introducción

Los residuos que son generados en las actividades de docencia e investigación representan un riesgo para las personas e instalaciones, por lo que su correcta gestión desde el origen, composición, clasificación, tratamiento y disposición final permite prevenir riesgos al ambiente y a la salud humana (Cortinas de Nava, 2002). La Facultad de Química de la UNAM, consciente de su responsabilidad designó a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) como el área encargada de gestionar el manejo de residuos desde su generación hasta su disposición final, apegado a lo establecido en las Leyes, Reglamentos y Normas Oficiales Mexicanas.

Para la gestión de residuos es fundamental aplicar un plan que considere la prevención, reducción, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos, por lo que la facultad cuenta con un Reglamento para el Manejo, Tratamiento y Minimización de Residuos Generados en la Facultad de Química de la UNAM (Gaceta FQ, UNAM, 2007).

En dicho reglamento se establece que cada generador de residuos tiene la obligación de registrar sus residuos peligrosos en el formato establecido por la solicitud de recolección de residuos químicos, que posteriormente envía a la UGA para la recolección, tratamiento y/o disposición final de los mismos.

Debido al aumento de la demanda de las solicitudes de recolección de residuos químicos, se ha generado una dificultad en el procesamiento y análisis de la información, por lo que surge la necesidad de implementar una herramienta tecnológica que permita analizar datos de forma sencilla y resumida.

Atendiendo a las necesidades de la UGA, este trabajo, presenta la elaboración de una tabla dinámica como herramienta para llevar el control y seguimiento de la trazabilidad generador - disposición final de los residuos generados en la facultad, permitiendo almacenar y manejar grandes cantidades de datos.

El objetivo de este trabajo es diseñar e implementar una herramienta denominada tabla dinámica que cumpla con los elementos especificados en los formatos de aceptación e informe de recolección según lo establecido en el Sistema de Gestión de Calidad (SGC) que la UGA tiene certificado con el fin de sistematizar la categorización de los residuos colectados por la UGA de la Facultad de Química de la UNAM.

Metodología

La metodología para el desarrollo de la tabla dinámica para sistematizar la categorización de los residuos colectados por la UGA comprende varias actividades y etapas, las cuales se mencionan a continuación:

Etapa 1. Revisión del sistema de captura electrónico de solicitudes de recolección de residuos de la UGA

Para el diseño de la tabla dinámica, es importante primero conocer el sistema de captura electrónico de solicitud que cada generador elabora para que la UGA realice la recolecta de residuos, como se presenta en la figura 1.

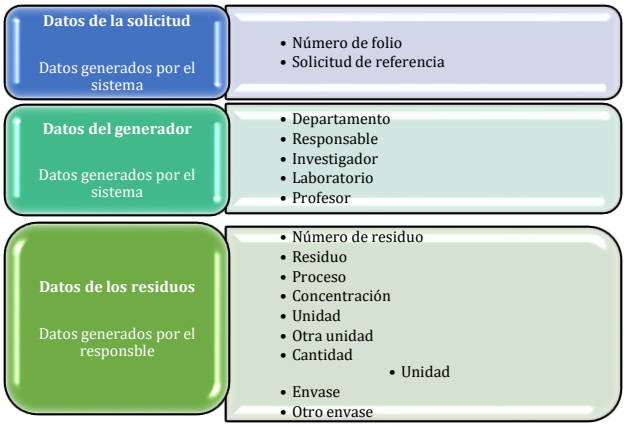


Figura 1. Campos requeridos en la captura de las solicitudes de recolección de residuos.

Es responsabilidad del generador proporcionar la información correcta de la descripción del contenido del residuo, debido a que esta información es muy importante para que a partir de ésta se realice la clasificación y categorización (LGEEPA, 2022), además de que, si se suscitara un accidente por omisión de algún dato referente al riesgo en el manejo del residuo, será imputable al generador, de ahí la necesidad de mantener registros trazables (LGPIR, 2021).

Etapa 2. Análisis de las características y elementos de las solicitudes de recolección de residuos

Una vez que el usuario completa la información de los residuos que requiere que sean recolectados, el sistema envía automáticamente por correo electrónico a la UGA y al responsable de cada departamento, los archivos de las solicitudes generadas en los formatos PDF y Excel, dichos archivos están estructurados bajo el formato UGA-FOR-001 del SGC de la UGA.

En las figuras 2 y 3 se muestran las solicitudes de recolección de residuos enviadas por los usuarios.

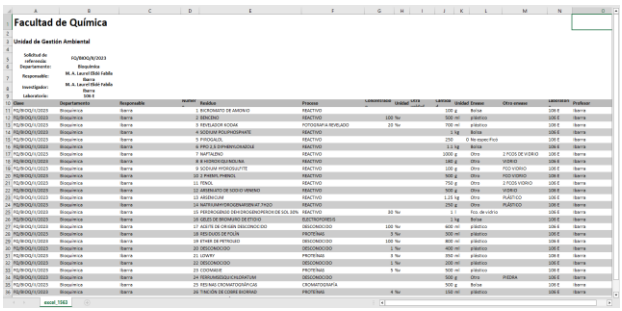


Figura 2. Captura de pantalla de la solicitud de excel_1563.

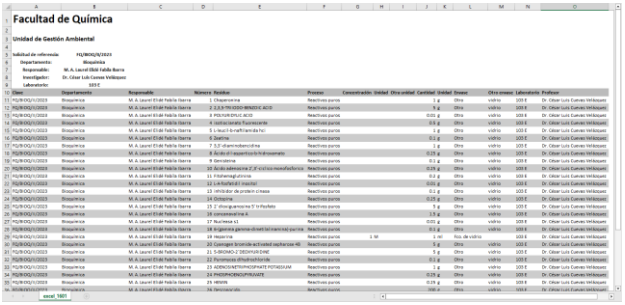


Figura 3. Captura de pantalla de la solicitud de excel_1601.

Etapa 3. Diseño y elaboración de la lista de registro, tabla dinámica y formatos

A partir de las solicitudes de recolección de residuos anteriores se realizó la transferencia y agrupación de la información a la hoja de cálculo "UGA" de Microsoft Excel, dicha información no fue modificada, es así como se utilizó para el análisis y clasificación de los residuos. En la columna "Número de folio" se escribió manualmente el número de la solicitud a la que pertenecen los residuos, para llevar un orden en el listado de los residuos por solicitud (Figura 4).

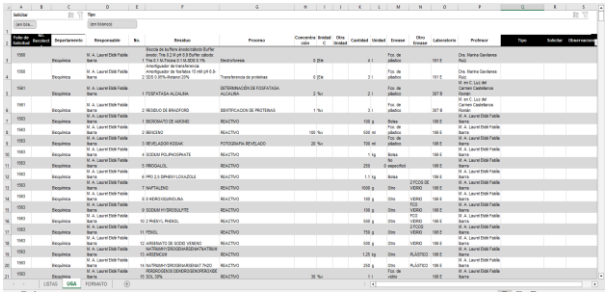


Figura 4. Captura de pantalla de la transferencia y agrupación de los datos de las solicitudes.

Posteriormente en la columna "No. Recolecta", se seleccionó el número de recolecta de acuerdo con la fecha que se realizó, la UGA tiene programadas cinco recolectas en el transcurso del año, por lo cual es muy importante identificar a que recolecta pertenece cada residuo (Figura 5).

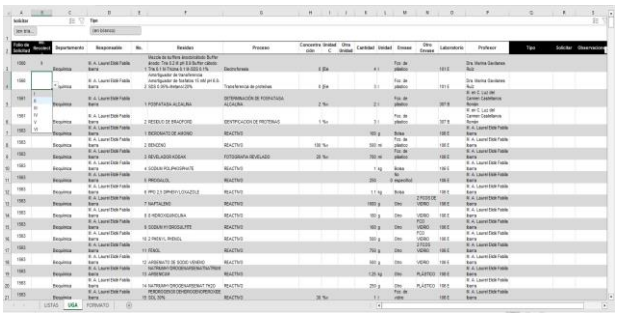


Figura 5. Captura de pantalla del registro del número de recolecta.

Una vez que se tiene recopilada la información de cada residuo, se realiza el llenado de las columnas restantes, en la columna "Tipo" se seleccionó la clasificación del residuo de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas (Figura 6).

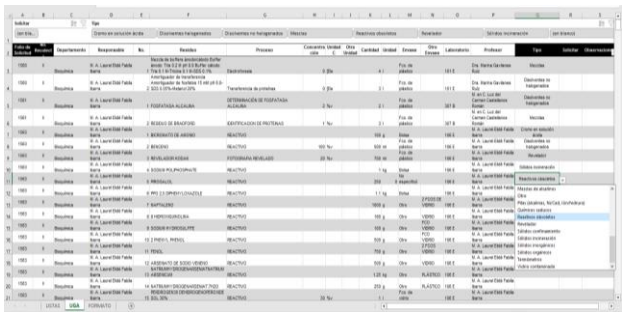


Figura 6. Captura de pantalla de la selección del tipo de residuo.

En la columna "Solicitar" se selecciona la opción Sí o No, dependiendo de la capacidad de trabajo de la UGA para recolectar el residuo (Figura 7) y en la columna "Observación, se deja la opción para anotar algunos aspectos relevantes para el manejo y tratamiento de cada residuo (Figura7).

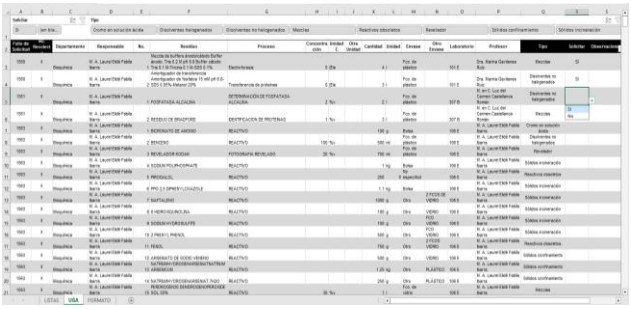


Figura 7. Captura de pantalla del registro de la aprobación por la UGA.

A partir de la lista de la figura 8 se generó la tabla dinámica que enlista los residuos que la UGA puede recolectar para dar su tratamiento y/o disposición final (Figura 9).

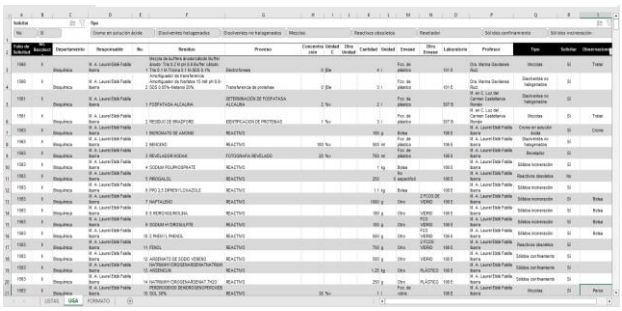


Figura 8. Captura de pantalla del llenado de la columna Observación, si aplica.

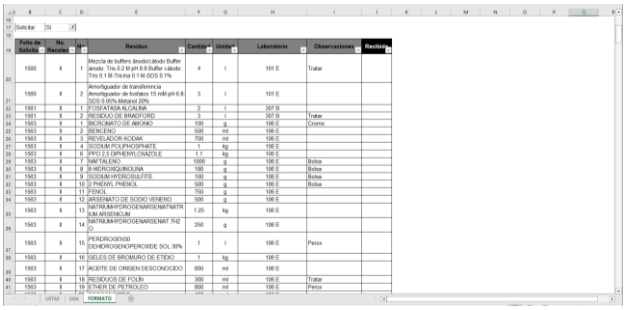


Figura 9. Captura de la tabla dinámica que enlista los residuos a recolectar por la UGA.

Una vez hecho el análisis y clasificación de los residuos la UGA debe realizar un formato de Aceptación con el listado de los residuos aprobados y los datos de la recepción de estos, para que posteriormente se le envíe al responsable; el día que se lleva a cabo la recolecta de residuos, la Unidad lleva un registro de los residuos que entregó el responsable, para generar un nuevo formato llamado Informe, que de igual manera se le hará llegar al responsable. Dichos formatos se encuentran en la tercera hoja de cálculo "Formatos".

En la hoja de cálculo Formato, se dio clic en el botón Aceptación para ejecutar las macros que muestra los cuadros de diálogo en donde se establece la fecha y hora de recolección (Figuras 10 y 11) y posteriormente, automáticamente se genera el archivo PDF del formato de aceptación UGA-FOR-002 (Figura 12), ubicado en la carpeta Documentos del equipo usado.

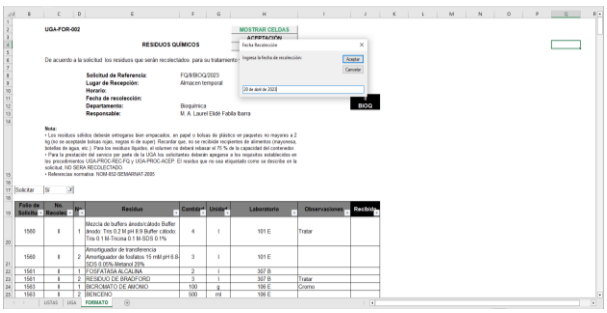


Figura 10. Captura de pantalla del cuadro de diálogo "Fecha Recolección".

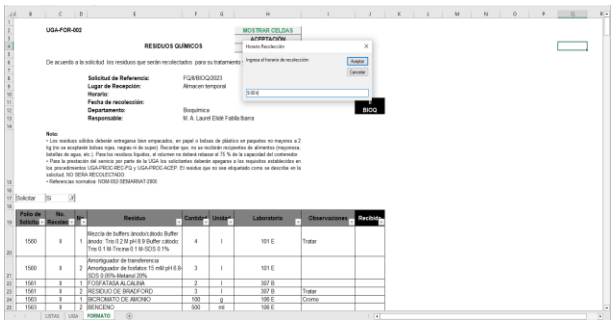


Figura 11. Captura de pantalla del cuadro de diálogo "Horario Recolección".

FACULTAD DE QUÍMICA
UNIDAD DE GESTIÓN AMBIENTAL

UGA-FOR-002

RESIDUOS QUÍMICOS

De acuerdo a la solicitud los residuos que serán recolectados para su tratamiento y/o disposición son:

Solicitud de Referencia:	FQ/II/BIOQ/2023
Lugar de Recepción:	Almacen temporal
Horario:	9:00 h
Fecha de recolección:	20 de abril de 2023
Departamento:	Bioquímica
Responsable:	M. A. Laurel Elidé Fabila Ibarra

Nota:
- Los residuos sólidos deberán entregarse bien empacados, en papel o bolsas de plástico en paquetes no mayores a 2 kg (no se aceptarán bolsas rojas, negras ni de super). Recordar que, no se recibirán recipientes de alimentos (mayonesa, botellas de agua, etc.). Para los residuos líquidos, el volumen no deberá rebasar el 75 % de la capacidad del contenedor.
- Para la prestación del servicio por parte de la UGA los solicitantes deberán apegarse a los requisitos establecidos en los procedimientos UGA-PROC-REC-FQ y UGA-PROC-ACEP. El residuo que no sea etiquetado como se describe en la solicitud, NO SERA RECOLECTADO.
- Referencias normativa: NOM-052-SEMARNAT-2005

No. Recolecta	No.	Residuo	Cantidad	Unidad	Laboratorio
II	1	Mezcla de buffers ánodo/cátodo Buffer ánodo: Tris 0.2 M pH 8.9 Buffer cátodo: Tris 0.1 M-Tricina 0.1 M-SDS 0.1%	4	l	101 E
II	2	Amortiguador de transferencia Amortiguador de fosfatos 15 mM pH 6.8-SDS 0.05%-Metanol 20%	3	l	101 E
II	1	FOSFATASA ALCALINA	2	l	307 B
II	2	RESIDUO DE BRADFORD	3	l	307 B
II	1	BICROMATO DE AMONIO	100	g	106 E
II	2	BENCENO	500	ml	106 E
II	3	REVELADOR KODAK	700	ml	106 E
II	4	SODIUM POLIPHOSPHATE	1	kg	106 E
II	6	PPO 2,5 DIPHENYLOXAZOLE	1.1	kg	106 E
II	7	NAFTALENO	1000	g	106 E
II	8	8 HIDROXIQUINOLINA	180	g	106 E
II	9	SODIUM HYDROSULFITE	100	g	106 E
II	10	2 PHENYL PHENOL	500	g	106 E
II	11	FENOL	750	g	106 E
II	12	ARSENIATO DE SODIO VENENO	500	g	106 E
II	13	NATRIUMHYDROGENARSENIATNATRIUM ARSENICUM	1.25	kg	106 E
II	14	NATRIUMHYDROGENARSENIAT.7H2O	250	g	106 E
II	15	PERDROGEN30 DEHIDROGENOPEROXIDE SOL 30%	1	l	106 E
II	16	GELES DE BROMURO DE ETIDIO	1	kg	106 E
II	17	ACEITE DE ORIGEN DESCONOCIDO	600	ml	106 E

Figura 12. Captura de pantalla de la página 1 de 3 del formato de Aceptación.

Una vez que el usuario ha entregado los residuos apegados a lo establecido en la Aceptación que se le hizo llegar, se llevó a cabo el registro en la columna "Recibido", *Sí* o *No* fue recibido por la UGA para proceder a su tratamiento y / o disposición final (Figura 13), se dio clic en el botón Informe que ejecutó la macros que genera automáticamente el archivo PDF del formato de informe UGA-FOR-003, ubicado en la carpeta Documentos del equipo usado (Figura 14).

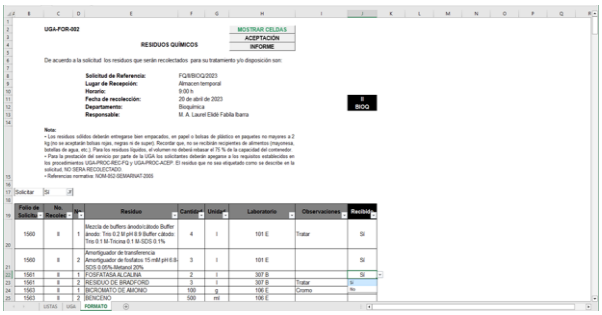
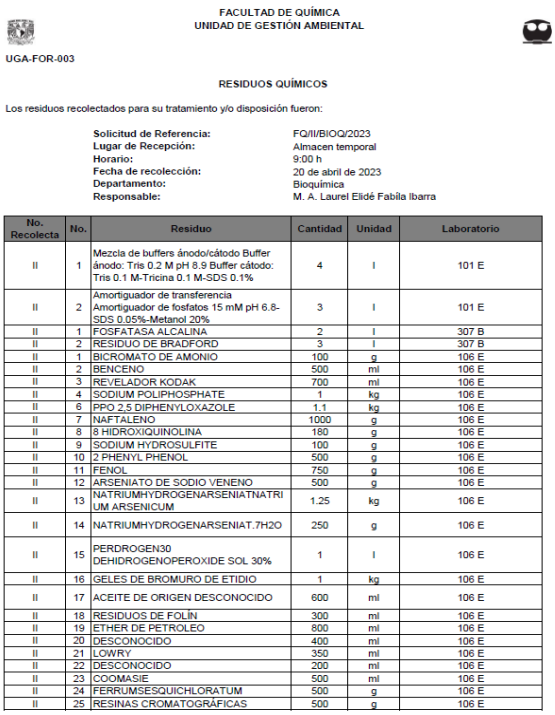


Figura 13. Captura de pantalla del registro de la recepción de los residuos.



FACULTAD DE QUÍMICA
UNIDAD DE GESTIÓN AMBIENTAL

UGA-FOR-003

RESIDUOS QUÍMICOS

Los residuos recolectados para su tratamiento y/o disposición fueron:

Solicitud de Referencia: FQ/II/BIOQ/2023
Lugar de Recepción: Almacen temporal
Horario: 9:00 h
Fecha de recolección: 20 de abril de 2023
Departamento: Bioquímica
Responsable: M. A. Laurel Elidé Fabila Ibarra

No. Recolecta	No.	Residuo	Cantidad	Unidad	Laboratorio
II	1	Mezcla de buffers ánodo/cátodo Buffer ánodo: Tris 0.2 M pH 8.9 Buffer cátodo: Tris 0.1 M-Tricina 0.1 M-SDS 0.1%	4	l	101 E
II	2	Amortiguador de transferencia Amortiguador de fosfatos 15 mM pH 6.8-SDS 0.05%-Metanol 20%	3	l	101 E
II	1	FOSFATASA ALCALINA	2	l	307 B
II	2	RESIDUO DE BRADFORD	3	l	307 B
II	1	BICROMATO DE AMONIO	100	g	106 E
II	2	BENCENO	500	ml	106 E
II	3	REVELADOR KODAK	700	ml	106 E
II	4	SODIUM POLIPHOSPHATE	1	kg	106 E
II	6	PPO 2,5 DIPHENYLOXAZOLE	1.1	kg	106 E
II	7	NAFTALENO	1000	g	106 E
II	8	8 HIDROXIQUINOLINA	180	g	106 E
II	9	SODIUM HYDROSULFITE	100	g	106 E
II	10	2 PHENYL PHENOL	500	g	106 E
II	11	FENOL	750	g	106 E
II	12	ARSENIATO DE SODIO VENENO	500	g	106 E
II	13	NATRIUMHYDROGENARSENIATNATRIUM ARSENICUM	1.25	kg	106 E
II	14	NATRIUMHYDROGENARSENIAT.7H2O	250	g	106 E
II	15	PERDROGEN30 DEHIDROGENOPEROXIDE SOL 30%	1	l	106 E
II	16	GELES DE BROMURO DE ETIDIO	1	kg	106 E
II	17	ACEITE DE ORIGEN DESCONOCIDO	600	ml	106 E
II	18	RESIDUOS DE FOLÍN	300	ml	106 E
II	19	ETHER DE PETROLEO	800	ml	106 E
II	20	DESCONOCIDO	400	ml	106 E
II	21	LOWRY	350	ml	106 E
II	22	DESCONOCIDO	200	ml	106 E
II	23	COOMASIE	500	ml	106 E
II	24	FERRUMSESQUICHLORATUM	500	g	106 E
II	25	RESINAS CROMATOGRÁFICAS	500	g	106 E

Figura 14. Captura de pantalla de la página 1 de 2 del formato de Informe.

Conclusiones

Se desarrolló una tabla dinámica en Microsoft Excel como herramienta de captura y manejo de datos sobre los residuos peligrosos químicos, recolectados por la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de acuerdo con las necesidades requeridas por la misma. Con el diseño de dicha tabla, es posible obtener información eficiente y ágil con el fin de optimizar la toma de decisiones con respecto a la sistematización de la categorización de los residuos asegurando su correcta gestión integral.

Se realizó un estudio sobre las necesidades de la UGA, los requerimientos normativos establecidos en la legislación mexicana ambiental en materia de residuos peligrosos y los datos obtenidos de los usuarios de los servicios de recolección de residuos que ofrece la UGA, así mismo, se verificó la funcionalidad de la propuesta de tabla dinámica mediante pruebas piloto y se ajustaron las fallas detectadas.

Esta herramienta facilita a los miembros de la UGA llevar un control y seguimiento a partir de la información de los usuarios, garantizando la trazabilidad de cada registro, es decir, residuo por generador – destino final por residuo, permitiendo detectar anomalía asociadas al manejo integral , además permite sistematizar el trámite de las solicitudes de recolección de residuos, aumenta la productividad y eficiencia, disminuyendo errores humanos de captura, optimiza el tiempo, lo que redunda en una mejor planeación de las actividades realizadas por la UGA.

La tabla dinámica propuesta en esté trabajo cumple con los requisitos para el uso interno de la UGA, cabe señalar que, en otras entidades dentro o fuera de la UNAM no se recomienda su uso en forma directa, ya que requiere de adaptarse a las necesidades particulares de cada entidad, tales como frecuencia de recolección, responsables por laboratorio, sitios de recepción, etc.

Referencias

Cortinas de Nava, D. C. (2002). Gestión de Residuos Peligrosos. Programa Universitario de Medio Ambiente.

Gaceta FQ, UNAM. (2007). Reglamento para el Manejo, Tratamiento y Minimización de Residuos Generados en la Facultad de Química de la UNAM. Recuperado el 19 de junio de 2023 de https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2016/02/residuos.pdf

LGEEPA. (2022). Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección Ambiental, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de enero de 1988, última reforma publicada DOF 11-04-2022. Recuperado 6 abril 2023 de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/724790/2._LGEEPA_11_04_22.pdf

LGPGIR (2021). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 8 de octubre de 2003, última reforma publicada DOF 18-01-2021. Recuperado 11 abril 2023 de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/724794/6._LGPGIR_18_01_21.pdf

Química del Aire

Evaluación de los perfiles de emisión de COVs de vehículos a gasolina y su impacto en la formación de ozono troposférico en la Ciudad de México

Martínez Reyes Claudia Adriana*, Mugica-Álvarez Violeta, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: adriana.martineziq@gmail.com

Recibido:
10/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Emisión de COV, ozono troposférico, vehículos a gasolina

Keywords:
VOC emissions, tropospheric ozone, gasoline vehicles

RESUMEN

A principios del 2018, la gasolina en México era distribuida en su totalidad por PEMEX, sin embargo, la situación cambió debido a la apertura del mercado de gasolina de compañías extranjeras provocando una modificación importante en los perfiles de emisión de COV de los vehículos a gasolina, en comparación a los reportados hace casi dos décadas. El objetivo de este trabajo fue determinar los nuevos perfiles de emisión de COV de vehículos a gasolina. Se analizaron por cromatografía de gases 20 muestras de COV recolectadas con canisters y 28 muestras head space de las distintas gasolinas expedidas en la Ciudad de México. Las emisiones de escape están compuestas en promedio por 69% de parafinas y 16% de aromático8ks, mientras que las emisiones evaporativas de gasolina por 19% de parafinas y 9% de aromáticos. El contenido de aromáticos disminuyó del 26% al 17%, lo cual, es importante para reducir la reactividad fotoquímica para la formación de ozono.

ABSTRACT

At the beginning of 2018, gasoline in Mexico was distributed entirely by PEMEX, however, the situation changed due to the opening of the gasoline market of foreign companies causing an important modification in the VOC emission profiles of gasoline vehicles, compared to those reported almost two decades ago. The objective of this work was to determine the new VOC emission profiles of gasoline vehicles. Twenty VOC samples collected with canisters and 28 headspace samples of the different gasolines issued in Mexico City were analysed by gas chromatography. Exhaust emissions are composed on average of 69% paraffins and 16% aromatics, while gasoline evaporative emissions are composed of 19% paraffins and 9% aromatics. The content of aromatics decreased from 26% to 17%, which is important for reducing photochemical reactivity for ozone formation.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son un grupo de compuestos orgánicos, sumamente volátiles y presentan alta presión de vapor que en conjunto con los óxidos de nitrógeno (NOx) son precursores de formación de ozono. La mayoría se agrupan en parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (EPA, 2014). Existen diversas fuentes de emisión de COV hacia la atmósfera y entre éstas se incluyen las emisiones evaporativas provenientes de los automóviles, la evaporación de la gasolina, los procesos industriales, la distribución del GLP y el uso de disolventes a escala doméstica e industrial (Zhang et. al., 2013). Como resultado de la apertura del mercado de la gasolina a empresas extranjeras en México a principios de 2018, la composición de las emisiones de COV de los vehículos a gasolina ha cambiado, así como la composición de COV en la gasolina en los últimos 20 años desde que el contenido de aromáticos disminuyó del 26% al 17%, así como el contenido insaturado de COV del 24% al 16%, lo que es importante para reducir la reactividad fotoquímica para la formación de ozono (Mugica, 1999).

Ciclo de formación y destrucción del ozono

La formación de ozono troposférico se forma a través de reacciones fotoquímicas a partir de precursores como el NO y los COVs como se describe a continuación. El NO actúa como contaminante primario al formar NO_2 como la ecuación (1) y al descomponerse fotoquímicamente genera un radical de oxígeno como lo describe la ecuación (2), que a su vez al reaccionar con el O_2 forma el ozono como la ecuación (3) y finalmente el ozono al reaccionar con su primer precursor, el NO, destruyéndose como lo muestra la ecuación (4).

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (1)$$

$$NO_2 + luz\ (\lambda < 400\ nm) \rightarrow NO + O\bullet \quad (2)$$

$$\bullet O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (3)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (4)$$

De esta manera se evita la acumulación de ozono en el aire, pero cuando los COVs intervienen provocan una serie de reacciones a partir de radicales hidroxilos que provienen de la descomposición fotoquímica del agua como lo muestra la ecuación (5) formando una serie de reacciones produciendo radicales orgánicos, peróxidos y óxidos como se muestran en las ecuaciones (6-8) (González y Arcas, 2007).

$$H_2O\ h\nu \rightarrow H\bullet + \bullet OH \quad (5)$$

$$CH_3 - CH_3 + \bullet OH \rightarrow CH_3 - CH_2\bullet + H_2O \quad (6)$$

$$CH_3 - CH_2\bullet + O_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - O - O\bullet \quad (7)$$

$$CH_3 - CH_2 - O - O\bullet + NO \rightarrow CH_3 - CH_2 - O + NO_2 \quad (8)$$

Existen varias maneras de cuantificar la reactividad atmosférica de los COVs, pero la más utilizada es la reactividad incremental máxima (MIR), la cual se define como el cambio real de formación de ozono en una cuenca atmosférica, esto no solo depende de que tan rápido reaccionen los COVs y de la naturaleza del mecanismo de reacción atmosférica, sino también de la naturaleza de la cuenca atmosférica donde se emite incluyendo los efectos de los otros contaminantes que están presentes (Carter, 2009). El potencial de formación de ozono se calcula como lo describe la ecuación (9).

$$\text{PFO} = \Sigma[COV]\ x\ MIR \quad (9)$$

Metodología

Se realizaron muestreos en dos túneles de la Ciudad de México donde se han reportado altas concentraciones de ozono, al centro de la ciudad en Av. Chapultepec y al sur en Av. Mixcoac. Las muestras fueron tomadas por canisters y posteriormente fueron analizadas por Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama en el Laboratorio de Compuestos Volátiles en CENICA ubicado en UAM-I (Figura 1).

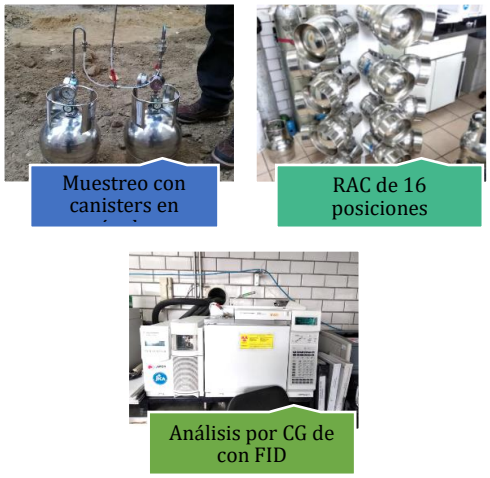


Figura 1. Muestreo y análisis de COVs.

Los análisis de la evaporación de la gasolina consistieron en colocar tres gotas de muestra de gasolina en un vial para evaporar a baño maría y posteriormente se analizaron por Cromatografía de Gases con detector FID por el método DHA en el Laboratorio de Nanotecnología y Calidad Ambiental 1 ubicado en UAM-A (Figura 2).

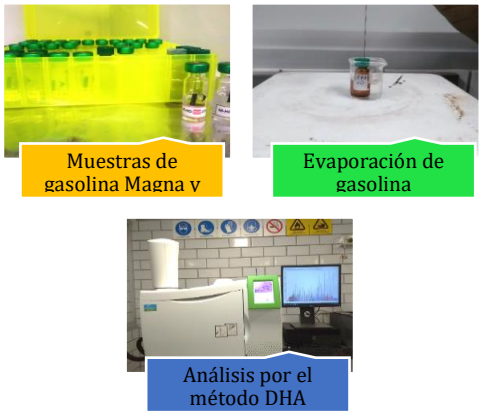


Figura 2. Muestreo y análisis de gasolina evaporativa.

Resultados y discusión

El perfil de emisión evaporativas de las gasolinas nos indica a los compuestos que por sus propiedades se evaporan más fácilmente y por lo tanto serán los que contribuyan más a la formación de ozono troposférico. En la figura 3 se puede observar la composición de los vapores de gasolinas Magna y Premium, donde las isoparafinas se encuentran en mayor proporción seguidas de las parafinas y las olefinas.

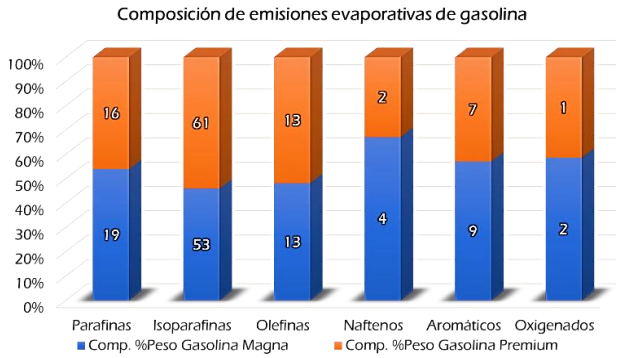


Figura 3. Composición de los vapores de gasolina Magna y Premium en % peso.

La tabla 1 muestra una comparación de los perfiles de emisión realizados por Mugica *et* al. en 1998 donde el contenido de Parafinas tuvo un aumento en 2018 en las emisiones de escape mientras que en las emisiones evaporativas hubo un aumento en las olefinas. Cabe mencionar que en ambos perfiles se observa una disminución del contenido de aromáticos.

En las tablas 2 y 3 se muestran las concentraciones de los perfiles de emisión de vapores de gasolina Magna y Premium realizados en 2018 donde los compuestos que se encuentran en mayor abundancia son el isopentano, 2-metilpentano, n-pentano y n-butano.

Tabla 1. Comparación de los perfiles de emisión de escape de vehículos a gasolina y vapores de gasolina (Mugica, 1998).

Grupo	Emisiones de escape (1998)	Emisiones de escape (2018)	Emisiones evaporativas (1998)	Emisiones evaporativas (2018)
Parafinas	50	67	66	17
Aromáticos	26	17	11	8
Olefinas	16	12	10	13
Acetileno	8	4	0.437	-

Tabla 2. Concentraciones del perfil de emisión evaporativa de gasolina Magna en µg/m³.

Compuesto	Composición (% peso)
i-pentano	21.097
2-metilpentano	12.670
n-pentano	9.326
n-butano	5.212
4-metil-c-penteno-2	3.932
2,2,4-trimetilpentano	3.808
n-hexano	2.281
3-metilpentano	2.162
tolueno	1.916
2,2-dimetilbutano	1.617
metilciclopentano	1.187
2-metilbuteno-2	1.139
1,3-dimetilbenceno	0.970
3-metilhexano	0.933
penteno-1	0.882

Tabla 3. Concentraciones en % peso del perfil de emisión evaporativa de gasolina Premium en µg/m³.

Compuesto	Composición (% peso)
i-pentano	34.525
2-metilpentano	13.948
n-pentano	7.941
n-butano	5.494
4-metil-c-penteno-2	3.703
2,2,4-trimetilpentano	2.496
2-metilbuteno-2	2.010
tolueno	1.820
3-metilpentano	1.767
n-hexano	1.453
t-penteno-2	1.359
2-metilbuteno-1	1.052
2,2-dimetilbutano	0.872
2,3,3-trimetilpentano	0.797
metanol	0.788

Mientras que en la tabla 4 se muestran las concentraciones del perfil de emisión de escape donde se observa que los compuestos en mayor abundancia son el propano, butano, isopentano, tolueno y etileno.

Tabla 4. Perfil de emisión de escape en µg/m³.

Compuesto	Concentración (% peso)
propano	24.240
butano	6.385
isopentano	5.934
tolueno	5.257
etileno	5.034
2,2,4-trimetilpentano	4.952
acetileno	3.815
2-metilpentano	3.282
n-pentano	2.911
n-Hexano	2.608
isobutano	2.574
propileno	2.572
1-buteno	2.407
p-xileno	2.276
etano	1.882

Finalmente, los compuestos que presentan mayor potencial de formación de ozono troposférico son el 4-metil-c-penteno-2 con un 31.93 µg/m³ para el perfil de emisión evaporativa Magna, mientras que el isopentano con un 50.06 µg/m³ para la Premium y el etileno con un 553.32 µg/m³ para el perfil de emisión de escape.

Conclusiones

La composición de las emisiones de escape en túnel es de 67% parafinas, 17% aromáticos, 12% olefinas y 4% acetileno. Comparado con el perfil de emisión de hace 20 años, el contenido de parafinas en la gasolina ha incrementado el 17% mientras que en los aromáticos disminuyó un 9%.

Los compuestos que presentan mayor PFO son el etileno y propileno para emisiones de escape, mientras que el isopentano y 4-metil-c-penteno-2 para emisiones evaporativas Magna y Premium.

La diferencia entre las gasolinas Magna y Premium son la cantidad de aromáticos que se encuentran en mayor abundancia en la gasolina Premium para incrementar el octanaje, así como el 2-metilpentano, isopentano, 2,2,4-trimetilpentano, tolueno y 1,3-dimetilbenceno.

Estadísticamente no se encontraron diferencias significativas entre las emisiones evaporativas entre las distintas marcas de cada tipo de gasolinas.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a lo largo de la maestría. La realización de este proyecto se debió en gran parte al financiamiento otorgado por la Secretaría de Educación, Ciencia, Tecnología e Innovación (SECTEI) al proyecto 099/2017 “Emisiones de precursores de ozono emitidos por vehículos, debido a los diferentes combustibles diésel y gasolina que se expenden en la Ciudad de México”.

Referencias

Carter, W. P. (2009). Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. *California Air Resources Board Contract*, 1–64.

EPA U.S. (2014). Volatile Organic Compounds Emissions. Retrieved June 25, 2019, from https://cfpub.epa.gov/roe/indicator.cfm?i=23.

González, F. V. de C., & Arcas, S. J. (2007). La contaminación por ozono troposférico. El caso de Motril (Granada). Observatorio Medioambiental, 10, 265–280.

Mugica, V. “Determinación de los perfiles de emisión de compuestos orgánicos volátiles en la ZMCM y su aplicación en el modelo CMB,” Universidad Nacional Autónoma de México, 1999.

Zhang, Y., Wang, X., Zhang, Z., Lü, S., Shao, M., Lee, F. S. C., & Yu, J. (2013). Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China. *Atmospheric Environment*, *79*, 110–118.

Dinámica de fluidos de nanopartículas en un reactor de oxidación atmosférica cilíndrico anular

Cisneros Vélez Mariana[1], Velázquez Alberto[1], Villarreal Medina Rodrigo[1], Ramírez Argáez Marco Aurelio[1], Castro Romero Telma Gloria[2], Beristain Montiel Erik[1]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio climático, Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

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

Recibido:
11/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Dinámica computacional de fluidos,
reactor de oxidación atmosférica,
aerosol secundario

Keywords:
Computational fluid dynamics,
oxidation flow reactor,
secondary aerosol

RESUMEN

Este trabajo presenta la caracterización física de un reactor de flujo oxidante tipo cilíndrico anular (AC-OFR), diseñado para investigar procesos de oxidación atmosférica bajo condiciones controladas. Se modeló y analizó la dinámica de flujo dentro del reactor, resolviendo las ecuaciones de continuidad y de Navier-Stokes para identificar regiones de recirculación, zonas de estancamiento y distribuciones de tiempo de residencia de nanopartículas de cloruro de cetil trimetil amonio. Los resultados mostraron que el diseño anular mejora la uniformidad de la distribución de la luz y la reactividad química, con porcentajes de transmisión de partículas superiores al 80%, incrementándose a más del 95% tras la saturación de las paredes. La distribución del tiempo de residencia indicó un flujo laminar alto (Re=763) y un flujo pistón del 58.7%. Las simulaciones se ajustaron en más del 96% a los resultados experimentales para nanopartículas de 100 a 800 nm. Estos hallazgos destacan la importancia de un diseño optimizado para replicar procesos atmosféricos reales.

ABSTRACT

This work presents the physical characterization of an annular cylindrical oxidation flow reactor (AC-OFR), designed to investigate atmospheric oxidation processes under controlled conditions. The flow dynamics within the reactor were modeled and analyzed by solving the continuity and Navier-Stokes equations to identify recirculation regions, stagnation zones, and residence time distributions of cetyltrimethylammonium chloride nanoparticles. The results showed that the annular design improves the uniformity of light distribution and chemical reactivity, with particle transmission percentages exceeding 80%, increasing to over 95% once the reactor walls were saturated. The residence time distribution indicated a high degree of laminar flow (Re=763) and a piston flow percentage of 58.7%. The simulations matched the experimental results for nanoparticles sized between 100 and 800 nm by more than 96%. These findings underscore the importance of an optimized design for accurately replicating real atmospheric processes.

Introducción

La composición de la atmósfera terrestre es dinámica y está sujeta a cambios continuos debido a la influencia de emisiones tanto antropogénicas como naturales (Finlayson-Pitts et al., 2000). Estas emisiones participan en diversos procesos de transformación, incluyendo la coagulación de partículas, deposición y reacciones químicas mediadas por la radiación solar, la humedad relativa y la interacción entre diversas especies. Debido a la complejidad de la composición atmosférica, predecir las transformaciones químicas dentro de los aerosoles sigue siendo un desafío (Boucher, 2015). Sin embargo, los oxidantes como el ozono y los radicales hidroxilos juegan un papel clave en la mediación de reacciones atmosféricas (Chapleski et al., 2016).

Para estudiar estas especies transitorias, se emplean instrumentos especializados como cámaras ambientales y reactores de flujo de oxidación (OFRs, por sus siglas en inglés) (Chu et al., 2022). Mientras que las cámaras ambientales ofrecen volúmenes en la escala de varios metros cúbicos, los OFRs típicamente varían en tamaño desde unos pocos decímetros cúbicos. Esta diferencia de tamaño conlleva mayores efectos de pared en las cámaras ambientales, impactando la precisión experimental (Bruns et al., 2015). Además, las concentraciones de oxidantes en las cámaras ambientales se asemejan a los niveles atmosféricos, permitiendo la simulación de hasta un día de exposición a oxidantes. En contraste, los OFRs pueden simular semanas de oxidación atmosférica en cuestión de minutos debido a sus mayores concentraciones de oxidantes.

Los reactores de flujo de oxidación (OFRs) son típicamente reactores tubulares diseñados para introducir reactivos en fase gaseosa y precursores de partículas en un extremo, mientras conectan el otro extremo a instrumentos analíticos para la medición (Mitroo et al., 2018). Las lámparas UV dentro del reactor generan oxidantes como el ozono y los radicales hidroxilo, facilitando el estudio de reacciones químicas complejas y la formación de aerosoles bajo condiciones controladas.

Entender la dinámica del flujo interno de los OFRs es crucial para optimizar el rendimiento del reactor y los resultados experimentales. Esto incluye caracterizar los regímenes de flujo como flujos laminares o turbulentos, que pueden influir en las tasas de mezcla y reacción de gases y partículas. Además, la transmisión y distribución del tiempo de residencia de las especies químicas dentro del reactor afectan la extensión y eficiencia de las reacciones.

Patrones de flujo uniformes y bien distribuidos mejoran la reproducibilidad y precisión de los experimentos, minimizando problemas potenciales como los efectos de pared o concentraciones localizadas de reactivos y subproductos (Lambe et al., 2011).

Este trabajo presenta el desarrollo de un reactor de flujo de oxidación de cilindro anular (AC-OFR, por sus siglas en inglés) que presenta un diseño de flujo en anillo, donde una lámpara UV está posicionada centralmente dentro de un reactor cilíndrico. Esta configuración se aparta del enfoque convencional de emplear dos o más lámparas UV colocadas horizontalmente alrededor del reactor cilíndrico, lo que puede resultar en un gradiente de radiación hacia el centro del reactor (Simonen et al., 2017; Wu et al., 2023; Xu & Collins, 2021).

Se realizó un estudio exhaustivo utilizando un modelo matemático 3D mediante el software de simulación CFD Ansys Fluent 2020 R2 para caracterizar la dinámica del flujo dentro del reactor. Al resolver la ecuación de continuidad y las ecuaciones de Navier-Stokes para los componentes radiales (r) y axiales (z), este análisis proporciona información sobre posibles regiones de recirculación, zonas de estancamiento y distribuciones del tiempo de residencia dentro del reactor (Huang et al., 2017).

La comprensión de estas dinámicas de flujo es crucial para optimizar la eficiencia y efectividad del reactor en la replicación de condiciones atmosféricas (Ghatak & Himadri, 2019). Este estudio también investiga el impacto de la ubicación de la lámpara UV en la distribución de la luz y la reactividad química, ofreciendo información clave sobre la producción y transformación de especies químicas. Dichas evaluaciones son fundamentales para refinar los diseños de los OFRs y mejorar la alineación con los procesos atmosféricos del mundo real.

Metodología

Diseño del AC-OFR

El reactor de oxidación atmosférica se diseñó con una geometría cilíndrico anular. Ésta se distingue de otros reactores descritos en la literatura (Huang et al., 2017; Lambe et al., 2011; Simonen et al., 2017; Wu et al., 2023; Xu & Collins, 2021) porque contiene una lámpara de luz UV-C (185 nm) en el centro del cilindro en lugar de en las paredes de éste. Este diseño disminuye el gradiente de exposición a oxidantes de las especies más alejadas de la lámpara y mantiene una mínima reactividad para especies cercanas a las paredes del reactor. La figura 1 muestra un esquema del AC-OFR y sus dimensiones y la figura 2 una fotografía de éste.

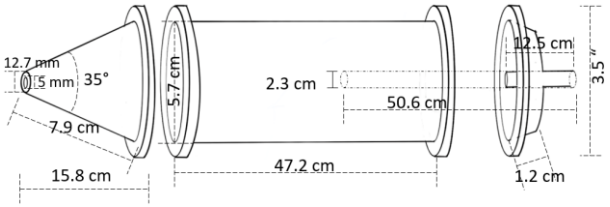


Figura 1. Representación esquemática de la geometría y dimensiones del AC-OFR.

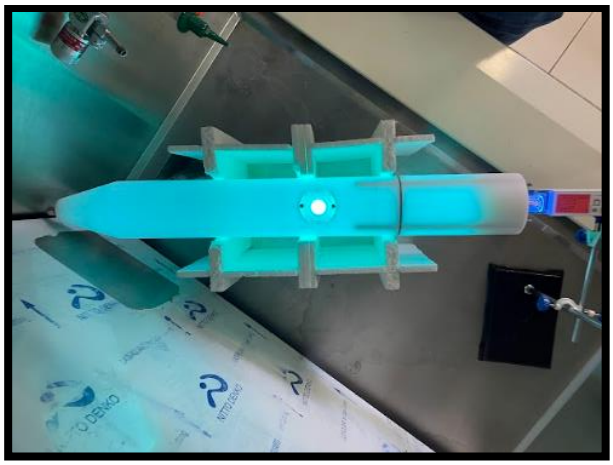


Figura 2. Fotografía del AC-OFR.

En el reactor se hacen pasar de manera continua y constante a los precursores de estudio en forma de aerosol o fase gas, acarreados con una mezcla de aire sintético de ultra alta pureza (99.998%). La lámpara UV-C dentro del reactor emite la energía suficiente para la formación de ozono y en presencia de humedad, produce al radical hidroxilo. Ambas especies son los principales oxidantes de la atmósfera. Las concentraciones de ambas especies están varios órdenes de magnitud por encima de la concentración que hay en la atmósfera, pero en la misma relación. esto último permite simular condiciones de oxidación equivalentes a unas pocas horas y hasta semanas de exposición equivalente a la que ocurre en la atmósfera.

Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)

Se empleó el software Ansys Fluent 2022R para optimizar la geometría del reactor mediante un diseño de malla. Se consideraron condiciones estándar para la operación simulada del reactor (293 K y 1 atm). El aire dentro del reactor es de tipo Newtoniano, incompresible bajo estado estacionario. Se empleó la ecuación de continuidad (Ecuación 1) y la de Navier-Stokes en los ejes radiales (Ecuación 2) y de profundidad (Ecuación 3) para definir el grado de flujo laminar. Se empleó un diseño de experimentos factorial 23, dos niveles (alto y bajo) y tres factores (radio, ángulo y longitud del reactor), la matriz de diseño se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Matriz del diseño de experimentos factorial 2^3.

Factor / Nivel	Bajo	Alto
Radio	6 cm	10 cm
Ángulo	20°	35°
Relación longitud radio	0.25	0.5

$$\frac{\delta}{\delta z}(\rho V_z) + \frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}(\rho r V_r) = 0$$

Ecuación 1. Ecuación de continuidad

$$\frac{\delta}{\delta z}(\rho V_z^2) + \frac{1}{\delta}\frac{\delta}{\delta r}(\rho r V_r\, V_z) =$$
$$-\frac{\delta P}{\delta z} + \frac{2\delta}{\delta z}\left(\mu\frac{\delta V_z}{\delta z}\right) + \frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}\left(r\mu\left(\frac{\delta V_z}{\delta r} + \frac{\delta V_r}{\delta z}\right)\right)$$

Ecuación 2. Ecuación de Navier - Stokes en el eje radial

$$\frac{\delta}{\delta z}(\rho V_r\, V_z) + \frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}(\rho r V_r^2) =$$
$$-\frac{\delta P}{\delta r} + \frac{2\delta}{r\delta r}\left(\mu\frac{r\delta V_r}{\delta r}\right) - \frac{2V_r}{r^2}\mu + \frac{\delta}{\delta z}\left(\mu\left(\frac{\delta V_z}{\delta r} + \frac{\delta V_r}{\delta z}\right)\right)$$

Ecuación 3. Ecuación de Navier - Stokes en el eje profundidad

Donde ρ es la densidad, r es el radio del reactor, V es la velocidad en los ejes radial (Vr) y de profundidad (Vz), P es la presión y μ es la viscosidad cinemática. Se realizó la discretización del dominio de cálculo contemplando mallas de 75 000 a 700 000 elementos. Se obtuvieron las curvas de distribución de tiempos de residencia considerando una velocidad de flujo de 2 L min^{-1}. Los resultados del diseño de experimentos permitieron obtener las mejores dimensiones del reactor que permiten el mayor grado de flujo laminar.

Experimentos con trazadores

Para la validación de los resultados obtenidos con CFD se realizaron experimentos con trazadores en fase partícula y en fase gas para determinar las distribuciones del tiempo de residencia (RTD) en el AC-OFR y se compararon con aquellas determinadas por CFD y con el modelo de distribución de Taylor (Higgins et al., 2022). Las RTD describen el grado de flujo pistón y laminar dentro del AC-OFR, así como el perfil de llenado y vaciado del reactor. También describen el tiempo promedio de exposición que las especies son expuestas a los oxidantes dentro del reactor.

Para estos experimentos, un pulso de partículas de diámetros 100 a 800 nm en intervalos de 50 nm fueron generados empleando un atomizador (TSI 3076) a un flujo de 1 L min^{-1}.

Las partículas fueron de cloruro de cetil trimetil amonio en disolución. El agua fue removida de las partículas con un desecador de silica gel. El tamaño de partículas fue generado con clasificador electrostático (TSI 3080) con una fuente radiactiva de ^{87}Kr. Las partículas entraron al AC-OFR diluidas con un flujo adicional de aire ultrapuro a un flujo total de 2 L min^{-1}. A la salida del reactor un contador de partículas por condensación (TSI 3789) se encargó de medir la concentración de partículas y su distribución en el tiempo.

Resultados y discusión

Grado de flujo laminar y pistón

Los resultados obtenidos del diseño de experimentos factorial para la determinación del grado de flujo laminar y las curvas teóricas de distribución del tiempo de residencia de especies dentro del OFR permitieron establecer que las dimensiones del reactor con mayor grado de flujo de laminar (número de Reynolds Re = 763) y mayor porcentaje de flujo pistón (58.66%) son las mostradas en la figura 1.

De entre las ocho diferentes combinaciones para las dimensiones del AC-OFR, se obtuvo que un reactor con ángulo de apertura de 35°, una longitud de 64.2 cm y un diámetro de 5.7 cm fue el óptimo de acuerdo con el mayor grado de flujo laminar (Re = 763). Los tiempos de residencia estimados para este reactor son mayores a 8s empleando una velocidad de flujo de 10 $Lmin^{-1}$ y se extiende por encima de los 35 s para flujos menores a $2Lmin^{-1}$.

Un ejemplo de los vectores de velocidad de flujo en la entrada del reactor se muestra en la figura 3. En dichos experimentos, fue posible determinar que la entrada del reactor tiene un impacto sustancias en el grado de flujo laminar y pistón que se desarrolla dentro del AC-OFR. De acuerdo con los resultados, no se recomienda emplear el reactor bajo regímenes con flujos mayores a 5 L min^{-1}. Adicionalmente se obtuvieron las curvas teóricas de la distribución del tiempo de residencia, la cuales son mostradas en la figura 4. En este análisis se destaca que cuatro de los reactores mostraron visiblemente un grado de flujo pistón mayor en comparación a los otros cuatro diseños de reactor probados.

En la figura 4, se destaca al diseño de reactor B como óptimo, con el menor tiempo de residencia para un flujo de 2 L min^{-1} de 30 s. Para comprobar los resultados de la optimización por CFD, se construyó el reactor mostrado en la figura 1 y se realizaron los experimentos para la determinación del tiempo de residencia de especies en laboratorio.

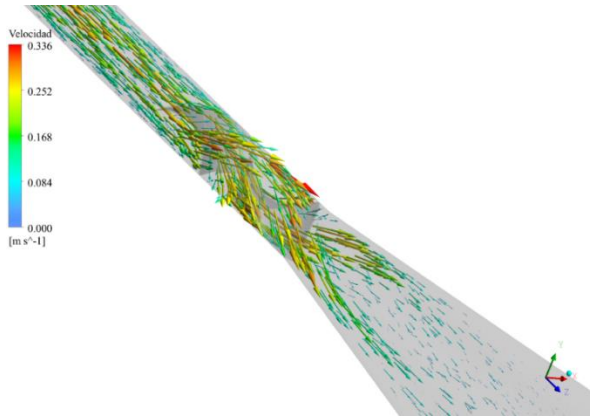


Figura 3. Vectores de velocidad de flujo a la entrada del OFR

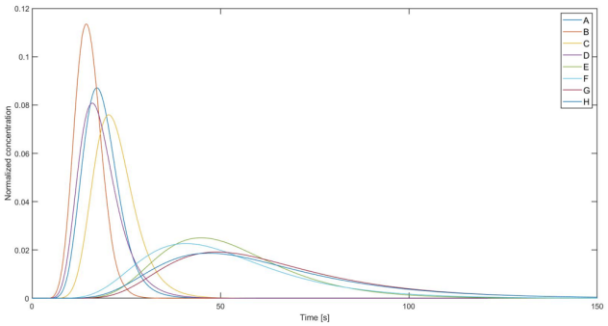


Figura 4. Curvas teóricas de la distribución del tiempo de residencia en ocho diferentes diseños del OFR

Validación del diseño del AC-OFR

Se determinaron las distribuciones del tiempo de residencia experimental de partículas de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC) para partículas desde 100 nm hasta 800 nm en intervalos de 50 nm. Cada experimento se realizó por triplicado y los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.

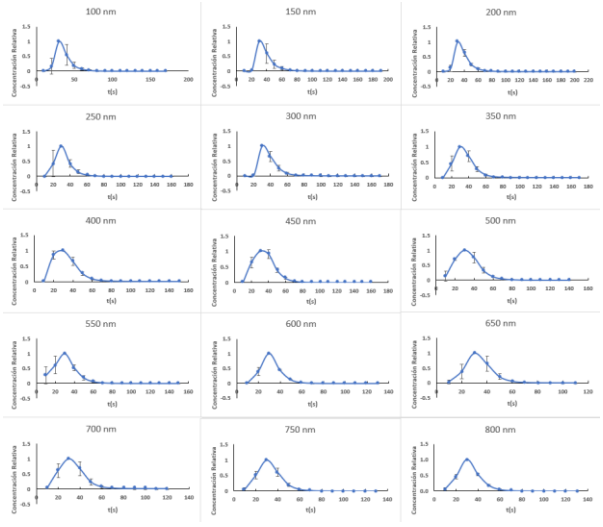


Figura 5. Distribuciones experimentales del tiempo de residencia de partículas en aerosol de CTAC en el OFR

Los resultados mostraron que la mayoría de las distribuciones se ajustaron a un flujo laminar de tipo postón con un tiempo de residencia promedio de 34 s, muy cercano al determinado por dinámica de fluidos computacional que fue de 30 s. Adicionalmente, los experimentos del porcentaje de transmisión de partículas mostraron que un 80% de las partículas pasan a través del reactor y se incrementa al 95% después de 10 minutos, posiblemente debido a los efectos iniciales de las paredes del reactor. Se tiene la hipótesis de que las paredes del reactor necesitan un tiempo de acondicionamiento (saturación de las paredes con partículas) para mejorar la transmisión.

Adicionalmente, se empleó un modelo de distribución de tiempos de residencia conocido como modelo de Taylor. Este último es un modelo matemático de orden estadístico, que tiene como finalidad, describir como ocurre el transporte de masa al interior de un reactor que trabaja en forma continua. El modelo de Taylor considera dos regímenes, el régimen de flujo pistón y el régimen de salida del reactor. Durante el régimen de flujo pistón la mayor parte de la masa de aerosol sale del reactor, mientras que, en el régimen de salida, las partículas retenidas por efectos de las paredes o posible turbulencia salen del reactor.

De esta manera, se realizó la comparación del modelo de distribución de Taylor con los resultados experimentales, los cuales se muestran en la Figura 6. Los resultados mostraron que todas las distribuciones del tiempo de residencia experimentales se ajustaron a un modelo de Taylor con los coeficientes mostrados en la tabla 2.

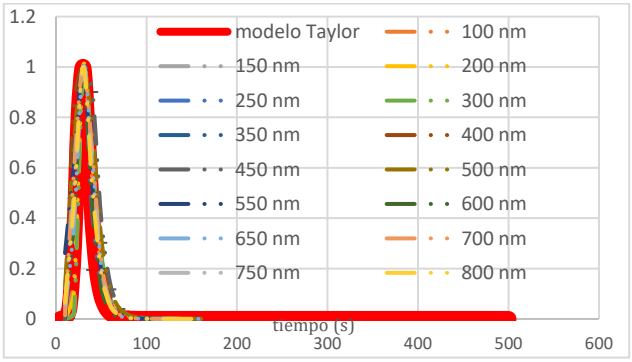


Figura 6. Ajuste de distribuciones de tiempo de residencia con el modelo de dispersión de Taylor.

La tabla 2 muestra la comparación entre los tiempos de residencia obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante el modelo de dispersión de Taylor.

Se observa que para los tamaños de partícula entre 100 nm y 400 nm el modelo de Taylor subestima el tiempo de residencia experimental hasta en un 40% en el caso más extremo, mientras que para los tamaños de partícula mayores a 400 nm el ajuste fue ideal, con una dispersión respecto de los resultados experimentales del 10% como máximo. De esta manera se comprobó que la dinámica de fluidos se ajustó a los resultados experimentales.

Tabla 2. Comparación de resultados experimentales con el modelo de dispersión de Taylor CFD.

Tamaño (nm)	100	150	200	250	300	350	400
RTD CDF (s)	30	30	30	30	30	30	30
RTD Exp (s)	18.4	17.6	18.6	16.0	16.6	22.8	26.6
Tamaño (nm)	450	500	550	600	650	700	750
RTD CDF (s)	30	30	30	30	30	30	30
RTD Exp (s)	30.0	30.0	30.0	26.2	26.2	26.2	26.2

Exp: experimental

Conclusiones

Se obtuvo un diseño óptimo para el diseño de un reactor de oxidación de flujo continuo. Las dimensiones óptimas fueron 5.7 cm de diámetro interno, 64.2 cm de longitud y 35° de ángulo de apertura en la entrada del reactor.

El tiempo de residencia promedio obtenido por dinámica de fluidos computacional (30 s) se ajustó a los resultados experimentales (34 s) con solo una diferencia de 4 s entre ellos.

La transmisión de partículas del reactor fue del 80% y se incrementó al 95% una vez que el reactor se acondiciona al flujo de trabajo por 10 minutos.

Finalmente, se compararon los resultados experimentales de la distribución de partículas a través del reactor con el modelo de dispersión de Taylor, mostrando un ajuste ideal.

Aún hay trabajo pendiente respecto a la caracterización de la dinámica de fluidos de especies gaseosas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IA202223) por los fondos de investigación.

Los autores también agradecen al taller de vacío de la Facultad de Química, UNAM, por la construcción del AC-OFR. Asimismo, los autores agradecen a Ana Karen por el apoyo en la configuración de los experimentos con gases.

Referencias

Boucher, O. (2015). Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Aerosols*, 9–24.

Bruns, E. A., Haddad, I. El, Keller, A., Klein, F., Kumar, N. K., Pieber, S. M., Corbin, J. C., Slowik, J. G., Brune, W. H., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2015). Inter-comparison of laboratory smog chamber and flow reactor systems on organic aerosol yield and composition. *Atmos. Meas. Tech. Discuss*, 8, 309–352.

Chapleski, R. C., Zhang, Y., Troya, D., & Morris, J. R. (2016). Heterogeneous chemistry and reaction dynamics of the atmospheric oxidants, O3, NO3, and OH, on organic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 45(13), 3731–3746.

Chu, B. J., Chen, T., Liu, Y., Ma, Q., Mu, Y., Wang, Y., Ma, J., Zhang, P., Liu, J., Liu, C., Gui, H., Hu, R., Hu, B., Wang, X., Wang, Y., Liu, J., Xie, P., Chen, J., Liu, Q., … He, H. (2022). Application of smog chambers in atmospheric process studies. *National Science Review*, 9(2).

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., Fynlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. In Academic Press (Ed.), *Academic Press* (1st ed., Vol. 111, Issue 479).

Ghatak, H. R., & Himadri, R. G. (2019). Nonideal Flow in Reactors. In Reaction Engineering Principles (pp. 281–330).

Higgins, D. N., Taylor, M. S., Krasnomowitz, J. M., & Johnston, M. V. (2022). Growth Rate Dependence of Secondary Organic Aerosol on Seed Particle Size, Composition, and Phase. *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(9), 2158–2166.

Huang, Y., Coggon, M. M., Zhao, R., Lignell, H., Bauer, M. U., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2017). The Caltech Photooxidation Flow Tube reactor: Design, fluid dynamics and characterization. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(3), 839–867.

Lambe, A. T., Ahern, A. T., Williams, L. R., Slowik, J. G., Wong, J. P. S., Abbatt, J. P. D., Brune, W. H., Ng, N. L., Wright, J. P., Croasdale, D. R., Worsnop, D. R., Davidovits, P., & Onasch, T. B. (2011). Characterization of aerosol photooxidation flow reactors: Heterogeneous oxidation, secondary organic aerosol formation and cloud condensation nuclei activity measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(3), 445–461.

Simonen, P., Saukko, E., Karjalainen, P., Timonen, H., Bloss, M., Aakko-Saksa, P., Rönkkö, T., Keskinen, J., & Dal Maso, M. (2017). A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(4), 1519–1537.

Wu, C., Brown, R. A., Brown, Z. E., Trounce, H., Horchler, E. J., Wang, L., Miljevic, B., Zhang, C., Wang, H., Wang, B., Ristovski, Z., & Stevanovic, S. (2023). A new oxidation flow reactor for the measurements of secondary aerosol formation: Characterisation and a case study. *Atmospheric Environment*, 309, 119886.

Xu, N., & Collins, D. R. (2021). Design and characterization of a new oxidation flow reactor for laboratory and long-term ambient studies. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(4), 2891–2906.

Química del Agua

Propuesta de coagulante sintetizado a partir de *Moringa oleífera* para remover turbidez del río Magdalena, Ciudad de México

Martínez González Jesús[1]*, Meléndez Estrada Jorge, Osorio Berthet Luis Jesús, Oscar Cruz Castro, García Martínez Magdalena, Chávez Mejía Alma Concepción[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación Unidad Zacatenco. Av. Juan de Dios Bátiz s/n, Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.
[2]Instituto de Ingeniería UNAM, Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: jmelendez@ipn.mx ORCID *: 0009-0001-4098-1654

Recibido:
10/mayo/2024

Aceptado:
13/diciembre/2024

Palabras clave:
Coagulante, turbiedad, eficiencia

Keywords:
Coagulant, turbidity, efficiency

RESUMEN

Las semillas de *Moringa oleífera* (moringacae) constituyen una opción viable para remover la turbiedad en el caudal del río Magdalena, Ciudad de México. En el presente trabajo se comparó la eficiencia de remoción de turbiedad de la *Moringa oleífera* con un coagulante comercial ampliamente utilizado de Al $(SO_4)_3$*14 H_2O. En el año 2023, en temporada de estiaje, una dosis de 300 mg/L de coagulante fabricado con *Moringa oleífera* tiene una eficiencia de remoción de 85.45% mientras que 20 mg/L de Al $(SO_4)_3$*14 H_2O obtuvo una eficiencia de 96.45%. En temporada de lluvias, la dosis óptima de *Moringa oleífera* fue de 300 mg/L, mientras que la dosis óptima de Al $(SO_4)_3$*14 H_2O fue de 100mg/L. En el año 2024, la dosis óptima de *Moringa oleífera* fue 300 mg/L con una eficiencia del 87.44% mientras la dosis óptima de Al $(SO_4)_3$*14 H_2O fue de 20 mg/L, con eficiencia de remoción 92%, todas las dosis de *Moringa oleífera* lograron reducir *E. coli,* demostrando su poder desinfectante, sin alteraciones importantes en el pH.

Moringa oleifera (moringacae) seeds constitute a viable option to remove turbidity in the flow of the Magdalena River, Mexico City. In this work, the turbidity removal efficiency of *Moringa oleifera* was compared with a widely used commercial coagulant of Al $(SO_4)_3$*14 H_2O. In the year 2023, in the dry season, a dose of 300 mg/L of coagulant manufactured with *Moringa oleifera* has a removal efficiency of 85.45% while 20 mg/L of Al $(SO_4)_3$*14 H_2O obtained an efficiency of 96.45 %. In the rainy season, the optimal dose of *Moringa oleifera* was 300 mg/L, while the optimal dose of Al $(SO_4)_3$*14 H_2O was 100 mg/L. In 2024, the optimal dose of *Moringa oleifera* was 300 mg/L with an efficiency of 87.44% while the optimal dose of Al $(SO_4)_3$*14 H_2O was 20 mg/L with a removal efficiency of 92%, all doses of *Moringa oleifera* managed to reduce *E. coli*, demonstrating its disinfectant power, without significant alterations in pH.

Introducción

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas, la seguridad alimentaria propicia que los países más pobres enfrenten un aumento en su vulnerabilidad al carecer de disponibilidad de agua de buena calidad para su uso y consumo humano, de este modo, la situación de hambre se acentúa con la deshidratación, el mal saneamiento del agua y su escasez (Naciones Unidas, 2018).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) las enfermedades diarreicas relacionadas al consumo de agua de baja calidad son la segunda causa de muerte en infantes menores de cinco años en el mundo (OMS, 2017).

Desarrollar sistemas de tratamiento de aguas tiene el propósito de entregar agua apta para el consumo humano, que tenga buen sabor, que esté libre de organismos patógenos para el ser humano y que sea estéticamente buena a la vista, es decir, que no sea turbia y que carezca de olores (Mihelcic & Zimmerman, 2012). De este modo, se garantiza una disminución de enfermedades que son ocasionadas por organismos patógenos.

A pesar de que el volumen de agua en el planeta Tierra se mantiene constante, la cantidad que se puede aprovechar para consumo humano es desigual para cada región o país (Legarreta, 2006). Por ello, se debe conocer cuánta agua se puede aprovechar para el uso y consumo de cada habitante en cualquier país

No está garantizado que se disponga siempre de una calidad apta para el uso y consumo humano debido a la creciente contaminación, consecuencia del crecimiento industrial y urbano. Por lo tanto, se hace latente el deterioro en la calidad de las fuentes de agua que se disponen (Galvín, 2008).

Las aguas de origen superficial como ríos y lagos contienen una gran cantidad de material suspendido, la forma adecuada de tratar dichas fuentes de agua depende del tipo de materia que existe en estos cuerpos de agua, la materia inorgánica es básicamente, arcillas o minerales, la materia orgánica son; virus, bacterias protozoos, y lixiviados de algunos desechos orgánicos, desechos coloidales y disueltos (Howe *et al.,*2017).

Ante la creciente problemática hídrica en México, existe la necesidad de cuidar el agua para uso y consumo humano que está disponible. El río Magdalena es el único cuerpo de agua considerado como el *último río vivo* de la Ciudad de México, y del cual dependen algunos habitantes de las colonias adyacentes al mencionado río Magdalena (SEDEMA, 2008).

Gran parte del caudal del río Magdalena no se aprovecha de manera adecuada, pasando directamente al drenaje, a pesar de que existe una planta que potabiliza sólo una fracción del caudal del río, de acuerdo con (CONAGUA, 2021). La planta potabiliza 200 l/s, por lo que un coagulante podría ayudar a aprovechar el caudal de manera adecuada y coadyuvar a la solución de los actuales problemas hídricos que aquejan a nivel nacional.

De acuerdo con (Razis *et al.,* 2014), la *Moringa oleífera* (M.O.) tiene diversos beneficios a la salud humana; ayuda a combatir la ansiedad, y diversos problemas relacionados con impurezas sanguíneas e infecciones en la piel, también es un producto anticancerígeno.

En algunos países que se encuentran en desarrollo, se utiliza la M.O. como un componente o herramienta para ayudar a tratar el agua a través de la disminución de la turbiedad, las semillas se pulverizan, una vez obtenido el polvo, éste se coloca en un recipiente con agua y se agita y se obtienen las proteínas catiónicas que ayudan al proceso de coagulación (Nordmark *et al.,* 2016).

Metodología

Los Sistemas de Información Geográfica (SIG) son herramientas que permiten la gestión y el analisis de información georreferenciada con el fin de atender problemas de índole territorial y medioambiental mediante el uso de computadoras para el tratamiento de la información generada y comprende la información geográfica (Preciado, 2020).

Se generaron datos mediante SIG para crear un mapa de escurrimientos con el fin de verificar en qué punto se puede realizar un muestreo que garantice la mejor recolección de datos de una muestra simple del río Magdalena.

Se obtuvieron semillas de M.O. se retiró la cáscara, dejando únicamente la parte interna de la *semilla* debido a que el grano color blanco posee una importante porción de componentes que ayudan al proceso de coagulación del agua debido a sus propiedades ionicas que desestabilizan la materia coloidal (Meza *et al*., 2008).

De acuerdo con la metodología para la fabricación del coagulante de M.O. de Ramírez, (2022), se removió la cáscara color marron para obtener el grano blanco que tiene por dentro la *semilla* color blanca porque sólo el endospermo blanco posee las propiedades iónicas para realizar la reacción (Nordmark, *et al.* 2016). Una vez retirada la cáscara, las semillas se trituraron en un mortero cerámico para obtener un polvo fino.

Con el fin de obtener las proteínas que son de interés para fabricar el coagulante, se removieron las grasas del polvo. Para lograr la extracción de los aceites se utilizó el método Soxhlet (Núñez, 2008).

En la etapa de coagulación debe haber un mezclado rápido que permita dispersar el coagulante, en contraste con la etapa de floculación cuyo mezclado debe realizarse lentamente, de tal manera que permita la aglomeración de partículas al tiempo que se evita dañar los flóculos o el conjunto de partículas formadas (CONAGUA, 2007).

Una vez obtenido el polvo de la M.O. con los aceites removidos, se añadió a un litro de agua desionizada. Posteriormente, se fabricaron coagulantes con M.O. a velocidades de agitación de 60 RPM durante 20 minutos para mezclar el polvo en un litro de agua. Posteriormente, para obtener la dosis óptima, se calcularon las eficiencias de remoción de la turbiedad, la dosis que resultó más eficiente y que no altere de manera el pH.

Obtención de parámetros físicos, químicos y microbiológicos del agua cruda del río Magdalena

Durante el año 2023, se realizaron muestreos simples del agua del río Magdalena, en temporadas de estiaje y de lluvias. Se realizó la medición de los parámetros; turbiedad, conductividad, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos disueltos totales (SDT), pH, coliformes totales, coliformes fecales, cromo, arsénico, níquel, plomo y cadmio del agua cruda, del agua con coagulante natural de M.O. y de coagulante de $Al_2 (SO_4)_3$ * H_2O. Durante el año 2024, se realizaron muestreos en temporada de estiaje y se midieron los parámetros; turbiedad, pH, conductividad, SDT, SST , Potencial REDOX (ORP), *E. coli,* oxígeno disuelto, CL y NH_4-N.

Obtención de la dosis óptima

Para la obtención de la dosis óptima, se tomaron muestras del río Magdalena en temporada de estiaje y en temporada de lluvias durante el año 2023 y en temporada de estiaje durante el año 2024.

Se obtuvieron los parámetros físicos, químicos y microbiológicos del agua del río Magdalena, antes y posterior de la prueba de jarras.

Para la prueba de jarras en temporada de estiaje, se utilizaron 6 vasos de precipitado cilíndricos con capacidad de 1 l cada uno; a cada vaso se le adicionó un litro de agua del río Magdalena. Se colocaron en el equipo de prueba de jarras concentraciones 400, 350, 300, 250, 200, 100, 80, 60, 40 y 10 mg/L de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, para temporada de lluvias.

Se adicionaron las dosis con 100, 80,60, 40 y 10 mg/L, tomando en cuenta un blanco para cada prueba. Para obtener la dosis óptima del coagulante de M.O, en temporada de estiaje se realizaron pruebas de jarras con concentraciones de 1500, 1200, 900, 600, 300, 240, 180, 120, 60 y 30 mg/L, mientras que en temporada de lluvias se realizaron con dosis de 540, 480, 420, 360 y 300 mg/L. Se cuantificaron la turbiedad y el pH como variables de interés para determinar la dosis óptima. Posteriormente, se calcularon las eficiencias de remoción de turbiedad de cada uno.

Resultados y discusión

Con el software Arqgis, se obtuvo el mapa mostrado en la figura 1, se puede observar que existen escurrimientos que confluyen en un cauce principal, que es el río Magdalena, tambien se aprecia la separación de la zona boscosa de la zona urbana, es decir,una fracción del caudal del río Magdalena se va directo al drenaje, desperdiciando gran cantidad de agua, el punto rojo representa una planta potabilizadora que no trata todo el caudal del río. Apreciando que se distingue el caudal principal, se puede tomar la decisión de tomar muestreos en esa zona, es decir, el mapa generado es de utilidad para generalizar la zona y tomar muestreos más confiables, posteriormente tambien se realizan visitas de campo para identificar la zona.

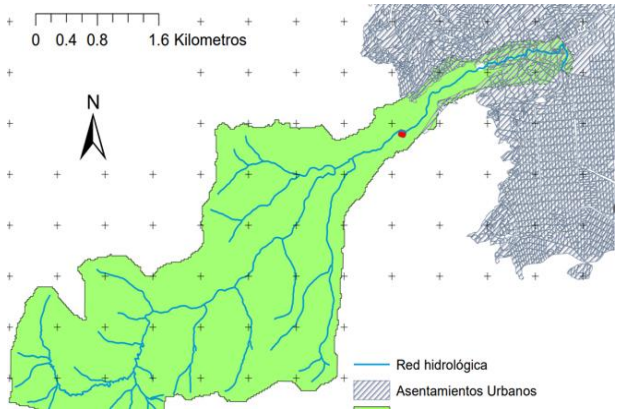


Figura 1. Mapa de red hidrológica. Fuente. ArcGIS.

Obtención de los parámetros físicos químicos y microbiológicos del agua cruda del río Magdalena

Los parámetros iniciales del agua cruda son los valores promedio de los blancos en cada prueba de distintas dosis en temporada de estiaje, tabla 1. Se observa que el valor de la turbiedad no está dentro de la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-2021), que menciona los límites permisibles de la calidad del agua para uso y consumo humano. En el caso de la turbiedad, el límite permisible es de 4 unidades nefelométricas de turbiedad (NTU).

El intervalo de pH permisible se encuentra en un mínimo de 6.5 y un máximo de 8.5. pH y la turbiedad son fundamentales para la medición de las eficiencias de remoción de cada coagulante.

Tabla 1. Parámetros del agua cruda del río Magdalena.

Parámetro	Estiaje	Lluvias	Unidades
Turbiedad	8.9	17.3	NTU
Conductividad	0.14	0.06	Ms
SST	11	11	mg/L
SDT	0.06	0.06	Ppt
pH	7.5	7	UpH
Coliformes fecales	>8	>8	NMP
Cromo	0.01	0.001	mg/L
Arsénico	0.01	*N.D.	mg/L
Níquel	0.01	0.005	mg/L
Plomo	0.03	0.007	mg/L
Cadmio	N.D.	N.D.	mg/L

*N.D. no detectable

Obtención de la dosis optima

La figura 2 muestra el valor de la turbiedad en función de las dosis de Al $(SO_4)_3$ * 14 H_2O mg/L, en temporada de estiaje y de lluvias. Se observa que en temporada de estiaje la dosis de 10 mg/L puede obtener un valor final de la turbiedad de 0.28 NTU y la dosis de 60 mg/L obtiene una turbiedad final de 0.24 NTU. Sin embargo, con el objetivo de adicionar la menor cantidad de coagulante, se opta por la dosis de 10 mg/L. En temporada de lluvias se observa que la dosis de 100 mg/L disminuye la turbiedad a un valor final de 0.58 NTU.

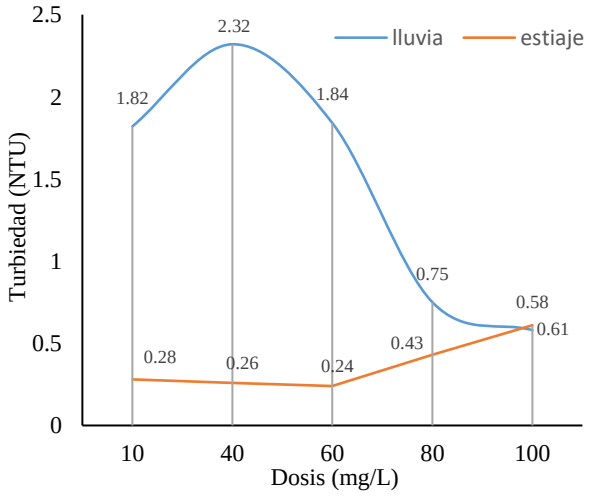


Figura 2. Curva de Turbiedad con dosis de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$.

La figura 3, muestra la turbiedad en función de las dosis de coagulante fabricado con M.O. en la temporada de estiaje.

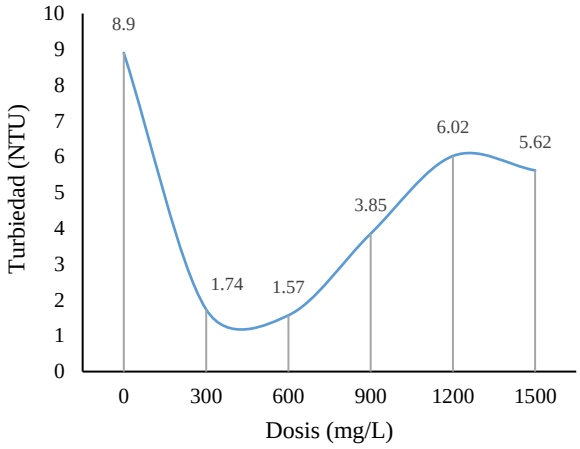


Figura 3. Curva de turbiedad de la M.O. en estiaje.

Mientras que en la figura 4 se muestra para la temporada de lluvias. Se observa que la turbiedad inicial del río Magdalena incrementa debido a que unos metros antes de que el caudal ingrese a una planta potabilizadora existe un desnivel topográfico que genera ligera turbulencia cuando llueve, haciendo que algo de la materia se levante del fondo del caudal.

La dosis que remueve más turbiedad del río Magdalena en temporada de estiaje es de 300 mg/L, la misma cantidad para la temporada de lluvias, en temporada de estiaje la turbiedad inicial fue de 8.9, bajando a 1.74 NTU con la adición del coagulante natural, mientras que, en temporada de lluvias, la turbiedad inicial fue de 17.3 NTU con una turbiedad final de 3.36 NTU.

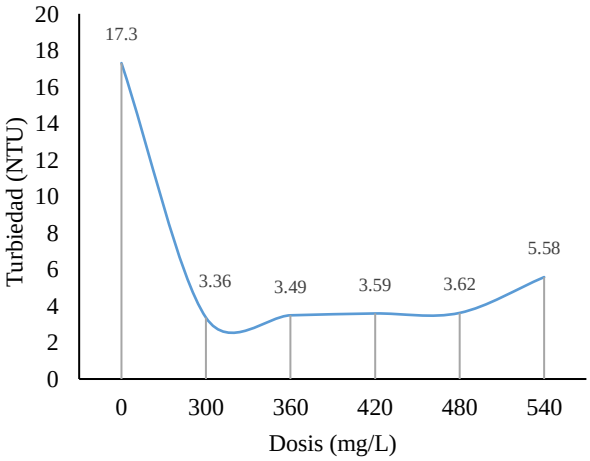


Figura 4. Curva de turbiedad de la M.O. en temporada de lluvias.

Se determinaron los valores de pH obtenidas del coagulante de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$. la figura 5 muestra la variación del pH en función de las dosis añadidas, se observa que con mayor dosis de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, el pH disminuye, por lo tanto, se busca la dosis que no altere de manera importante el pH y lo mantenga en un rango normativo. Las dosis de 10, 40, 60, 80 y 100 mg/L mantienen un pH permisible.

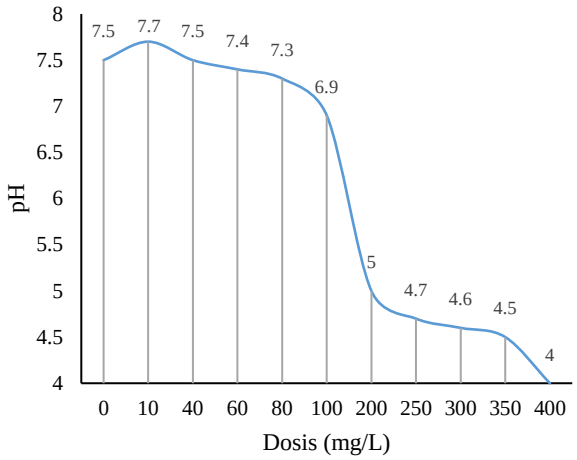


Figura 5. pH en función de las dosis de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$.

La figura 6 muestra los valores de pH en función de las dosis añadidas de coagulante fabricado con M.O. se puede apreciar que cualquier dosis mantendrá al pH dentro del rango permisible.

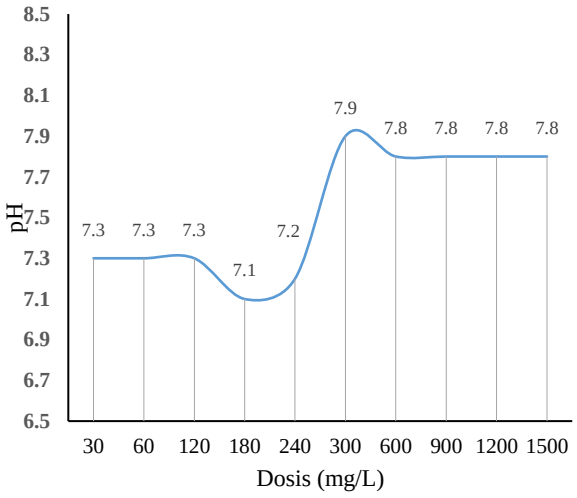


Figura 6. pH en función de las dosis de M.O.

La figura 7 muestra las eficiencias de remoción con el coagulante natural de M.O en la temporada de estiaje. La figura 8 muestra las eficiencias de remoción en función de la dosis añadida de M.O.

En ambos casos la dosis más eficiente resultó de 300 mg/L. En estiaje con una eficiencia del 85.45%, mientras que en temporada de lluvias con una eficiencia de 85.58%.

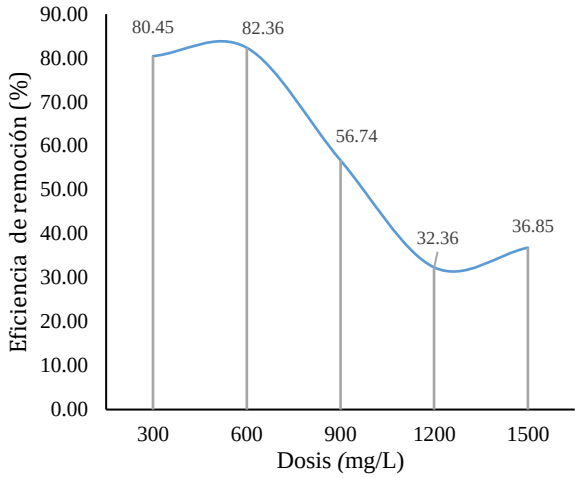


Figura 7. Eficiencias de remoción de la turbiedad con Moringa oleífera en temporada de estiaje.

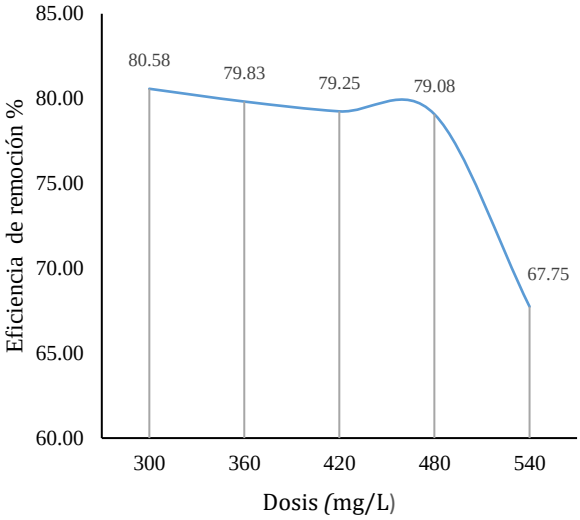


Figura 8. Eficiencias de remoción de la turbiedad con M.O. en temporada de lluvias.

Los resultados después de la adición del coagulante de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$ se muestran en la tabla 2.

Se observa que la turbiedad aumenta en la temporada de lluvias, en el punto de muestreo existe un desnivel muy pronunciado debido a la topografía del terreno, lo que hace que naturalmente se genere turbulencia que propicia levantamiento de material en ese punto. El $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$ logra una reducción importante de la turbiedad.

Tabla 2. Parámetros del agua con dosis óptima de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$.

Parámetro	Estiaje	Lluvias	Unidades
Turbiedad	0.28	0.58	NTU
Conductividad	0.63	2.61	Ms
SST	0	3	mg/L
SDT	0.32	1.32	Ppt
pH	7.7	3.4	UpH
Coliformes fecales	N. D	N. D	NMP
Cromo	0.01	0.001	mg/L
Arsénico	ND	0.006	mg/L
Níquel	0.01	0.007	mg/L
Plomo	0.03	0.003	mg/L
Cadmio	N.D.	N.D.	mg/L

*N.D. no detectable

La tabla 3 muestra los parámetros del agua del río Magdalena con la dosis óptima de M.O. como coagulante.

Tabla 3. Parámetros del agua con dosis óptima de M.O.

Parámetro	estiaje	lluvias	Unidades
Turbiedad	1.74	3.36	NTU
Conductividad	0.11	0.05	Ms
SST	0	0.1	mg/L
SDT	0.05	14	Ppt
pH	7.3	7.9	UpH
Coliformes fecales	*N. D	*N. D	NMP
Cromo	0.01	0.001	mg/L
Arsénico	ND	ND	mg/L
Níquel	0.01	0.004	mg/L
Plomo	0.02	N. D	mg/L
Cadmio	ND	0.001	mg/L

*N.D. no detectable

Durante el año 2024, se determinaron *In situ*, los parámetros turbiedad, pH, Oxígeno disuelto, temperatura, la tabla 4 muestra el valor de estas medidas. se realizaron pruebas con coagulante de M.O. y el $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ posterior a las pruebas de jarras, se midieron los siguientes parámetros; pH, turbiedad, conductividad, SDT, *E. coli,* oxígeno disuelto, ORP, NH_4-N y Cl. Se observa que existe la tendencia de un aumento en la turbiedad a través de los meses, el pH no varía de manera importante, al igual que el oxígeno disuelto.

Tabla 4. Parámetros *In situ* del río Magdalena.

Parámetro	29/02/24	14/03/24	11/04/24
pH (UpH)	7.52	6.95	7.87
Temperatura (°C)	9.7	10.5	15.4
Oxígeno disuelto (mg/L)	7.9	7.55	6.83
Turbiedad (NTU)	1.32	1.59	1.84

Posteriormente, se realizaron pruebas de jarras con diversas dosis de M.O. La figura 9 muestra la turbiedad en función de la dosis adicionada, se observa que la dosis que obtuvo una mayor remoción de turbiedad fue de 300 mg/L que es similar a la dosis encontrada en el año 2023 y equivale al 87.44% de eficiencia de remoción de la turbiedad.

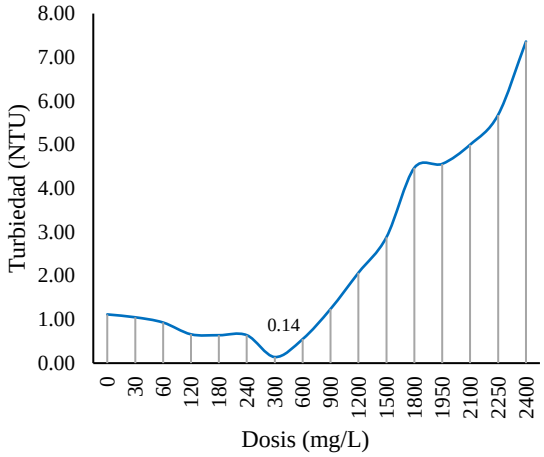


Figura 9. Turbiedad en función de dosis de M.O.

La figura 10 muestra el pH en función de distintas dosis de M.O.

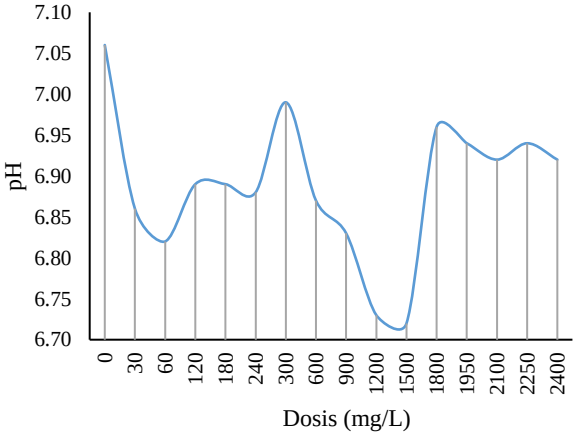


Figura 10. pH del agua con coagulante de M.O.

También se observa que el pH se mantiene en un rango estable, es decir, no varía de manera importante. Por lo tanto, el pH no se verá afectado con el coagulante natural, lo que puede representar un ahorro a largo plazo, si el agua superficial se mantiene en rangos normativos de pH.

La figura 11 muestra la turbiedad en función de las dosis añadidas de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$, la cual indica que la dosis que removió mayor turbiedad es de 20 mg/L que indica una eficiencia de remoción de la turbiedad del 92%.

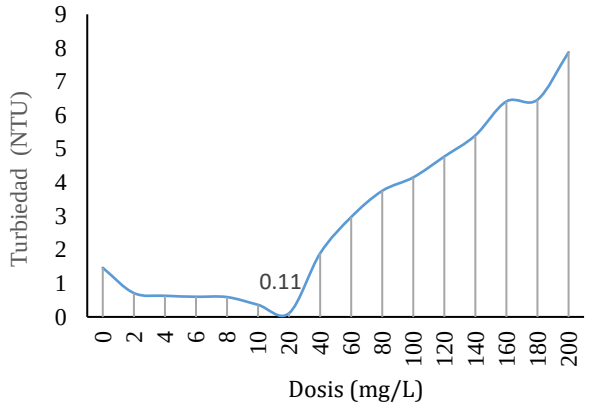


Figura 11. pH en función de las dosis añadidas de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\ H_2O$.

La figura 12 muestra al pH en función de las dosis adicionadas, se observa que cuando se adiciona mayor cantidad de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, el pH tiende a disminuir, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, el coagulante natural presenta una gran ventaja porque se puede experimentar con dosis diversas sin alterar el pH del agua, para el caso del río Magdalena, los valores del pH del agua cruda se mantienen dentro de un rango permisible.

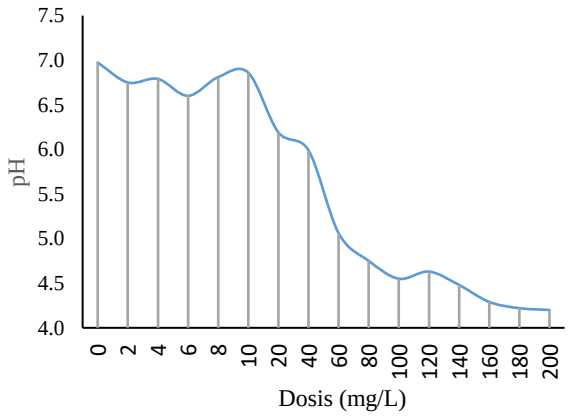


Figura 12. pH del agua con coagulante de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$.

Posteriormente, se determinaron los parámetros del agua con las dosis óptimas de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, y con M.O. y se compararon con el agua cruda para conocer sus efectos. La tabla 5 muestra las medidas de los parámetros medidos con las dosis óptimas adicionadas al agua, se aprecia que uno de los beneficios de la M.O. es la disminución de *E. coli*, lo que indica su poder desinfectante.

Tabla 5. Parámetros obtenidos con la adición de coagulantes.

Parámetro	Agua cruda	M.O.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ mg/L
Turbiedad (NTU)	1.16	0.14	0.11
Conductividad (mS)	968.37	974.7	1011
SDT (mg/L)	541.07	585	573.4
pH (UpH)	6.61	6.99	6.19
Temperatura (°C)	13.72	12.9	16
Oxígeno disuelto (mg/L)	7.76	7.85	7.89
E. coli (*UFC/100)	24	0	0
ORP	158	146	191
NH_4-N (mg/L)	0.63	1.04	0.75
CL (mg/L)	3.61	1.53	1.79

Conclusiones

Se observa que el coagulante de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, es más eficiente que el coagulante natural sintetizado a partir de semillas de M.O. para aguas superficiales como el río Magdalena. Dicho río presentó una turbidez inicial baja de 8.9 NTU, en temporada de estiaje. No obstante, tambien la aplicación del coagulante natural M.O. logró reducir la turbidez de tal manera que se cumple con la normativa vigente. Se observa que para aguas superficiales con baja turbidez, la dosis óptima de coagulante de M.O. puede reducir eficazmente contaminación coloidal que propicia la turbidez, la dosis óptima de éste en el agua del río Magdalena tiene eficiencia de remoción de turbiedad del 85.45% en temporada de estiaje y de 85.58% en temporada de lluvias, durante el año 2023.

Mientras que el coagulante de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, tiene eficiencia de 96.85% en temporada de estiaje y del 96.65% en temporada de lluvias. Con respecto al año 2024, la la eficiencia de remoción del coagulante de M.O. fue del 87.44% mientras que la eficiencia de remoción del $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, fue del 92%.

Por lo que es interés dejar como antecedente este dato para agua de estas características. Cabe mencionar que la M.O. no presenta desventajas en el ambito de salud. También contribuye a dar seguimiento a la linea de sustentabilidad, en especial, el cuidado al agua.

Una ventaja observada en la metodología es la mínima injerencia que tiene la M.O. en el pH. Por lo tanto, no es necesario adicionar algun modificador de éste, lo que se traduce en ahorro económico.

Adicionalmente, se aprecia su poder desinfectante con capacidad de remover *E. coli*, sin representar un problema para la salud humana. El Al $(SO_4)_3$*14 H_2O representa una opción viable para la remoción de la turbiedad. Sin embargo, representa una desventaja para la salud humana y por lo tanto es contrario las directrices que México requiere seguir para el cumplimiento de la Agenda 2030.

Gran parte del río Magdalena no es potabilizado ni aprovechado, desperdiciandose un ingente volúmen de agua. Por lo tanto, el uso de materiales renovables y eficientes para remover la contaminación se sugiere para aprovechar el caudal en su totalidad, en especial, en temporada de lluvias. El uso de M.O. en el tratamiento del agua del río Magdalena puede disminuir el desperdicio de agua que actualmente se tiene.

Agradecimientos

Mis agradecimientos sinceros; al Instituto Politécnico Nacional, de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Unidad Zacatenco, por permitir el acceso a su Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental y facilitarme las instalaciones necesarias para llevar a cabo los experimentos pertinentes.

Al Instituto de Ingeniería, UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones, en especial el laboratorio de Ingeniería ambiental, que fue fundamental para realizar la experimentación del año 2024.

A CONAHCYT por el apoyo económico que fue indispensable para culminar con éxito los objetivos planteados.

Al Dr. Jorge Meléndez Estrada, por el apoyo técnico y asesoramiento en los laboratorios, el préstamo de sus equipos para mediciones de los parámetros del agua y por compartir su valioso conocimiento que estructuró gran parte del presente trabajo.

Al Dr. Luis Jesús Osornio Berthet por el apoyo y asesoramiento, por compartir su conocimiento de Sistemas de Información Geográfica que fueron de gran utilidad en este trabajo, además de las valiosas retroalimentaciones que fueron de gran utilidad para mejorar en la forma de trabajo.

A la Dra. Alma Chávez Mejía por recibirme en su gran equipo de trabajo y el asesoramiento técnico y teórico con respecto a los experimentos con los coagulantes, el préstamo de sus instrumentos para medir parámetros físicos, químicos y microbiológicos del agua y brindarme todas las facilidades para realizar la experimentación.

A la M. en I. Ingrid Elizabeth Ruiz Velázquez y al M en I. Ulises Molina Valencia por su invaluable asesoramiento técnico y teórico en el uso de la instrumentación dentro del laboratorio de Ingeniería ambiental del Instituto de Ingeniería, UNAM y la gran ayuda para la toma de muestras.

Referencias

CONAGUA. (diciembre de 2007). Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento, diseño de plantas potabilizadoras tipo de tecnología simplificada. Obtenido de Comisión Nacional del Agua: http://www.conagua.gob.mx/conagua07/publicaciones/Libros/11DisenoDePlantasPotabilizadorasTipoDeTecnologiaSimplificada.pdf

CONAGUA. (diciembre de 2021). Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Aguas residuales en Operación. Obtenido de Comision Nacional del Agua: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/759492/Inventario_2021.pdf

Galvín, R. M. (2008). Características físicas, químicas y biológicas de las aguas. España.

Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., & Tchobanoglous, G. (2017). Principios de tratamiento del agua. México: CENGAGE learning.

Legarreta, M. G. (2006). El agua. México: Fondo de Cultura Económica.

Meza Leones, M., Riaños Donado, K., Mercado Martínez, I., Olivero Verbel, R., & Jurado Eraso, M. (2008). Evaluación del poder coagulante del sulfato de aluminio y las semillas de Moringa oleífera en el proceso de clarificación del agua de la ciénaga de Malambo, Atlántico. *Revista UIS Ingenierías, 17*(2).

Mihelcic, J. R., & Zimmerman, J. B. (2012). Ingeniería ambiental fundamentos, sustentabilidad, diseño. México: Alfaomega.

Naciones Unidas. (2018). En La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe (Vols. (LC/G.2681-P/Rev.3)). Santiago.

Nordmark, B. A., Przybycien, T. M., & Tilton, R. D. (2016). Comparative coagulation performance study of Moringa oleifera cationic protein fractions with varying water hardness. *Journal of Environmental Chemical Engeeniring,* 4690-4698.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. (s.f.). Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles para la calidad del agua.

Núñez, C. E. (2008). Extracciones con equipo soxhlet. 15. Obtenido de https://www.academia.edu/download/64786945/39_ExtraccinconequipoSoxhlet.pdf

OMS. (2 de mayo de 2017). enfermedades diarreicas. Obtenido de Organización Mundial de la Salud: https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/diarrhoeal-disease

Preciado, J. M. (2020). Sistemas de Información Geofráfica. Madrid: UNED.

Ramírez, M. C. (2022). Remoción de la carga contaminante en agua residual urbana empleando extracto de Moringa oleífera como coagulante natural. (tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.

Razis, A. F., Ibrahim, M. D., & Kntayya, S. B. (2014). Health benefits og Moringa Oleifera. Asian pacific journal of cancer prevention.

Secretaría de salud (SSA). (2021). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano, límites permisibles de la calidad del agua. Ciudad de México: SSA.

SEDEMA. (octubre de 2008). El caso del río Magdalena, publicaciones. Obtenido de secretaria del Medio Ambiente: http://www.sadsma.cdmx.gob.mx:9000/datos/rio-magdalena

Escalamiento piloto en el tratamiento de un agua residual textil mediante un proceso foto-Fenton

Pinedo Hernández Samantha Yadira[1,2*], García Rivas José Luis[2], Illescas Javier[2]

[1]Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), Av. Insurgentes Sur 1582, Alcaldía Benito Juárez, Colonia Crédito Constructor, C.P. 03940 Ciudad de México
[2]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, CP 52149. Metepec, Estado de México

*Autor para correspondencia: samantha.ph@toluca.tecnm.mx

Recibido:
30/mayo/2024

Aceptado:
13/diciembre/2024

Palabras clave:
Foto-Fenton,
reactor Bach,
Agua Industria textil

Keywords:
Fenton-photo,
Bach reactor,
water textile industry

RESUMEN

La industria textil es la mayor consumidora de colorantes sintéticos a nivel global, los efluentes de industrias textiles están cargados de diversos colorantes empleados durante todos sus procesos; al descargar sus efluentes ponen en riesgo el medio ambiente. Actualmente, para este tipo de efluentes industriales existen diversos tratamientos terciarios, como son los procesos oxidación avanzada. Entre la gran variedad de tecnologías de oxidación avanzada se han consolidado como una alternativa eficiente es el foto-Fenton puede llegar a degradar gran cantidad de contaminantes orgánicos, convirtiéndolo en un tratamiento viable, obteniéndose disminución del color y reducción del contenido orgánico. En la presente investigación se evaluó el tratamiento foto-Fenton de un efluente proveniente de la industria textil en el Estado de México en dos períodos estacionales, empleando un reactor Bach, bajo la NOM-001-SEMARNAT-2021.

ABSTRACT

The textile industry is the largest consumer of synthetic dyes globally, the effluents of textile industries are loaded with various dyes used during all their processes; By discharging their effluents they put the environment at risk. Currently, for this type of industrial effluents there are various tertiary treatments, such as advanced oxidation processes. Among the wide variety of advanced oxidation technologies that have been established as an efficient alternative, photo- Fenton can degrade a large number of organic contaminants, making it a viable treatment, obtaining a decrease in colour and a reduction in organic content. In the present investigation, the photo-Fenton treatment of an effluent from the textile industry in the State of Mexico was evaluated in two seasonal periods, using a Bach reactor, under NOM-001-SEMARNAT-2021.

Introducción

El agua residual industrial sigue siendo un problema medioambiental en México debido a que contienen contaminantes que son difíciles de tratar con métodos convencionales, uno de ellos es la mezcla de los residuos de varios colorantes utilizados en la industria. Se han planteado problemas de salud debido a su efecto peligroso en humanos y ecosistemas; al obstaculizar la transferencia de luz solar y oxígeno a cuerpos de agua, debido a los efectos potencialmente tóxicos; así como sus subproductos de transformación como las aminas aromáticas (Hassan H. y Zahidi M., 2019; Ganiyu, 2020). México es uno de los grandes productores de mezclilla en el mundo. La industria textil es una de las industrias con mayor consumo de agua, generan un enorme volumen de aguas residuales coloridas. La mayoría de ellos son recalcitrantes y presentan toxicidad para los seres humanos y los organismos acuáticos. Se estima que no menos del 15% de los colorantes de los efluentes de la industria textil se vierten a cuerpos de agua no contaminados. En consecuencia, los colorantes de los efluentes de la industria textil son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales, ya que contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza (Godiya C.B., et al., 2018; Wei Q., et al., 2021). Debido a la potencial toxicidad de los colorantes en los ecosistemas acuáticos naturales, es importante que estas aguas sean tratadas a fin de minimizar las cargas de colorante. Existen varias tecnologías disponibles para el tratamiento de efluentes con colorantes, adsorción, coagulación-floculación, oxidación avanzada y filtración adsorción, la fotocatálisis, coagulación-floculación, catálisis, foto degradación y adsorción con Fenton (Godiya C.B., et al., 2018; Aichour y Zaghouane-Boudiaf, 2020; Chen XL et al., 2020; Cui M., et al., 2021; Ahmed, I. A., 2021; Selvaraj, et al 2021). A pesar de que éstos pueden llegar a ser efectivos, pero complejos y de difícil aplicación a gran escala. (Oussalah et al., 2018; Baigorria et al. 2020).

Los Procesos Avanzados de Oxidación ciertamente han emergido como una poderosa herramienta en la lucha contra la contaminación ambiental. Estas tecnologías emplean diversas estrategias para descomponer compuestos tóxicos. Éstos son particularmente atractivos, capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos (López et al.,2021; Ganiyu, 2020).

Los procesos de oxidación avanzados (AOP o POA) se adoptan cada vez más en el tratamiento de contaminantes orgánicos debido a su alto rendimiento, condiciones suaves y amplio espectro de utilización (Boutemedjet A. et al., 2021; Chkirida S., et al.,2021).

Por lo tanto, los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan principalmente en la generación de especies radicales altamente reactivas (especialmente el radical hidroxilo HO•), que pueden reaccionar con una amplia gama de compuestos; éstos se generan in situ por la aplicación directa o por la combinación de agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, la radiación ultravioleta o las sales férrico/ferrosas, entre otras (Boutemedjet A. et al., 2021; López M. et al.,2021).

Entre la gran variedad de tecnologías disponibles las más comunes son: la combinación UV y peróxido (UV/H_2O_2), el reactivo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y dos de sus variantes como el foto-Fenton y el hierro cero valente (Fe0), que es una combinación de las anteriores, o la fotocatálisis ; dando lugar a cambios profundos en la estructura química de los compuestos orgánicos con los que reaccionan, produciendo su total mineralización (Chkirida S., et al.,2021; Selvaraj V. ,et al., 2021) (Ibarra-Taquez H. et al., 2018).

El uso combinado de los reactivos de Fenton con la radiación (foto-Fenton) a menudo ha llevado a mejores resultados de degradación (de Moraes, N.et al., 2020). En los últimos años, los óxidos híbridos de elementos de transición y hierro han surgido como potenciales catalizadores, varios estudios muestran que los metales de transición juegan un papel importante en la reacción de Fenton (Ghasemi H., et al., 2021; Shivaji K. et al., 2020) Tshangana, C. et al. 2023), el uso de hierro nanovalente a nanoescala como un catalizador para la degradación de contaminates (Xu L. et al., 2019).

La tecnología catalítica ha sido ampliamente investigada y aplicada en el campo de la remediación ambiental, especialmente el tratamiento de agua en la degradación de colorantes orgánicos usando Fe. Se ha observado que en los procesos de oxidación avanzada en la degradación de colorantes es efectiva al utilizar una fuente de radiación proporcionando velocidades más rápidas y un mayor grado de mineralización, en el que la generación de radicales •OH tiene lugar a partir de la descomposición de H_2O_2 catalizada por una sal de hierro en presencia de luz UV, al usar otra fuente de radiación como la luz solar resulta un tratamiento más económico (Ruan et al., (2021). Hejda, S. et al. 2023).

La energía solar se está convirtiendo en un tema destacado porque la combinación de luz solar y procesamiento de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales permite una degradación más eficiente y ecológica. Además de ser una fuente de energía verde, y su combinación con tecnologías de oxidación se ha convertido en una excelente opción para reducir la huella ecológica de las tecnologías de tratamiento convencionales.

Con lo anterior el objetivo es la presentación de los resultados obtenidos al usar un proceso de oxidación avanzada; mediante el escalamiento piloto y el uso de luz solar, para la fotodegradación de un agua residual de una industria textil ubicada en el corredor industrial del Valle de Toluca, alcanzando los límites establecidos por la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021.

Metodología

Recolección de la muestra

Se tomaron las muestras de agua residual de una planta de textiles del Estado de México bajo los criterios de la NMX-AA-003-1980, se recolectaron en el periodo de primavera y verano.

Determinación de los parámetros fisicoquímicos

Para la determinación de los parámetros fisicoquímico (Tabla 1) las muestras fueron filtradas previamente

Tabla 1. Parámetros y método fisicoquímico.

Parámetro	Método
pH	NOM-001-SEMARNAT 2021
Sólidos Totales	NMX-AA-034-SCFI-2001
Demanda Química de Oxígeno	NMX-AA-030/2-SCFI-2011

Proceso foto-Fenton homogéneo

Cuantificación del colorante

La medición de color verdadero en agua, se determinó a través de coeficientes de absorción espectral de acuerdo con la NOM-001-SEMARNAT-2021 Límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. El color verdadero del agua fue determinado por un espectrofotómetro o fotómetro, a tres longitudes de onda en el intervalo visible del espectro. En la tabla 2 se muestran los coeficientes espectrales marcados por la NOM-001-SEMARNAT-2021.

Se calculo el coeficiente de absorción espectral (absorción por unidad de paso de luz) α(λ) con la siguiente ecuación para las tres longitudes de onda. Los resultados son expresados como se estipula en la norma en unidades de m^{-1} como coeficiente de absorción espectral:

$$\alpha(\lambda)=(A/d)\cdot f \quad \text{.....(1)}$$

Donde, A: Absorbancia de la muestra de agua, d es la longitud de la celda (mm), f es un factor de conversión (f=1000) para cambiar las unidades de centímetros a metros.

Tabla 2. Coeficiente espectral máximo

Color verdadero	Longitud de onda (nm)	Coeficiente espectral máximo (m^{-1})
	436	7
	525	5
	620	3

Todos los experimentos se cubrieron con papel aluminio para evitar interferencias por reacciones fotoquímicas.

Proceso foto-Fenton sin agitación

Se realizaron diferentes experimentos donde se realizó la variación de la muestra, la cantidad de H_2O_2 (30 % w/w) y la masa del catalizador (Fe). Las muestras se colocaron a la radiación solar durante diferentes tiempos. Se evaluó el efecto del volumen de H_2O_2 y el tiempo de exposición a la radiación UV, en la Tabla 3 se muestran las metodologías empleadas.

Tabla3. Parámetros para el proceso foto Denton.

Parámetros	Metodología 1	Metodología 2
Dosis de Fe ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	100 mg	100 mg
Dosis de H_2O_2 (30 % w/w)	2 ml	5 ml
Dosis de Agua textil	100 ml	100 ml

Proceso foto-Fenton en un reactor Bach

El proceso Fenton homogéneo se evaluó escalando el proceso en un reactor Bach, monitoreando la decoloración de dos muestras de agua residual de la planta textil, se evaluaron dos muestras en diferentes periodos en primavera y verano, y así ver cómo afecta la radiación solar al proceso foto-Fenton en diferentes estaciones del año. Se evaluó el efecto del volumen de H_2O_2 al 30 % y la masa del catalizador $FeCl_3$ y el tiempo de exposición a la radiación UV, en la Tabla 4 se muestra la metodología.

Tabla 4. Parámetros para el proceso foto-Fenton homogéneo.

Parámetros	Metodología
Dosis de Fe	2 g
Dosis de H_2O_2	25 ml
Dosis de Agua textil	700 ml

Resultados y discusión

Determinación de los parámetros fisicoquímicos

Los valores obtenidos en la determinación de los parámetros fisicoquímicos se muestran en la tabla 3 para ambas muestras.

En los resultados obtenidos del pH en la muestra, se observó que los valores se encuentran dentro de lo permisible debido a que la NOM-001-SEMARNAT-2021 establece que el intervalo permisible del pH es 6 a 9.

En los resultados que se obtuvieron para la de DQO (Tabla 3) en ambas muestras se observa que los valores son elevados, y que son por arriba de los límites que marcan las normas mexicanas; se pudo comprobar, así como en otras investigaciones han observado acerca de las aguas residuales de la industria textil, que los efluentes se caracterizan generalmente por su elevada demanda química de oxígeno. Además de tintes o colorantes, las aguas residuales de la industria textil contienen tensoactivos, suavizantes de tela, sales, pesticidas, disolventes y otros compuestos. Por lo cual las aguas residuales de la industria textil presentan una cantidad alta de demanda química de oxígeno (DQO) y baja biodegradabilidad ocasionando diversos impactos ambientales debido a la toxicidad de esos componentes Estudios realizados han indicado que para eliminar de manera eficiente DQO y color de las aguas residuales de la industria textil se requiere que el pH del agua sea cercano a 7 (Rodríguez, M., et al.,2022). Cabe mencionar que en los experimentos no se realizó un ajuste de pH, trabajando con un pH de 8.63 para la muestra de primavera y 8.62 para la de verano. El principal propósito de aplicar el proceso foto-Fenton como pretratamiento es alcanzar una alta remoción de los sólidos suspendidos totales. Se puede observar en la tabla 5 que contiene una gran cantidad de sólidos totales el agua residual de la industria textil después de pasar por un tren de tratamiento.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos.

Parámetro	Agua residual textil (P)	Agua residual textil (V)	Normatividad	LMP
pH	8.63	8.62	NOM-001-SEMARNAT 2021	6 a 9
Sólidos Totales (mg/L)	4499	2662	NMX-AA-034-SCFI-2001	50 mg/L
DQO (mg/L O_2)	68.88	483.58	NOM-001-SEMARNAT 2021	200 mg/L

(P): Primavera; (V): Verano

Proceso foto-Fenton homogéneo

Proceso foto-Fenton sin agitación

Los procesos se evaluaron monitoreando la decoloración de la muestra. Durante el proceso se colocó a irradiación solar sin agitación para evaluar la muestra proveniente de la planta de textiles con dos variaciones en la metodología en los parámetros de masa del catalizador Fe, así como volumen del H_2O_2. Se llevaron a cabo bajo diferentes tiempos de irradiación solar, a continuación, se muestran los resultados de los coeficientes espectrales obtenidos que marca la NOM-001-SEMARNAT-2021 usando la metodología 1(Tabla 6) y la metodología 2 (Tabla 7), y en las figuras 1 y 2 podemos observar cómo se fue llevando el proceso durante los diferentes tiempos respectivamente.

Al realizar la variación de peróxido observamos que favorece al mostrar un coeficiente espectral menor cuando la dosis de H_2O_2 es mayor. Esto se explica porque en presencia de una elevada concentración de H_2O_2, los radicales •OH tienden a recombinarse para formar H_2O_2 y otras especies químicas con menor poder oxidante.

Los procesos en los que se incluye radiación UV son más eficientes debido a la regeneración de Fe^{3+} a $Fe^{2+,}$ al tiempo que se producen más especies oxidantes (Gilpavas et al., 2018).



Figura 1. Decoloración del agua textil en presencia de H_2O_2 y luz UV de irradiación: a) Muestra inicial, b) Muestra con 5 h de irradiación (Metodología 1).

Tabla 6. Decoloración del agua textil en presencia de H_2O_2 y luz UV mediante metodología 1.

Tiempo	Coeficiente espectral máximo a λ=436 nm ($7\ m^{-1}$)	Coeficiente espectral máximo a λ= 525 nm ($5\ m^{-1}$)	Coeficiente espectral máximo a λ= 620 nm ($3\ m^{-1}$)
5h	49.4	30.9	18.5
4h	17.4	10.7	6.3
3h	31.4	19.2	11.3
2h	38.2	32.5	28.2
1h	59.4	43.0	28.4
Muestra original	30.0	23.6	14.5

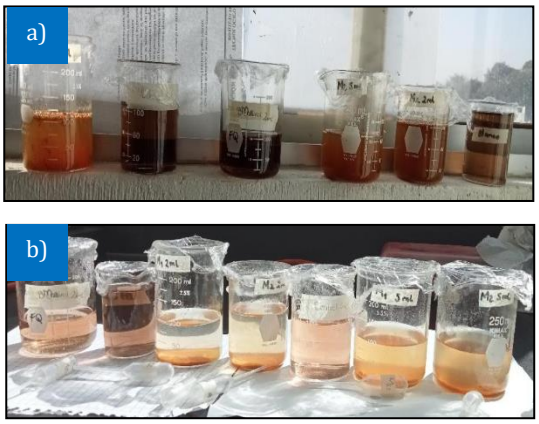


Figura 2. Decoloración del agua textil en presencia de H_2O_2 y luz UV de irradiación: a) Muestra inicial, b) Muestra con 5 h de irradiación (Metodología 2).

Tabla 7. Decoloración del agua textil en presencia de H_2O_2 y luz UV mediante metodología 2.

Tiempo	Coeficiente espectral máximo a λ=436 nm ($7 m^{-1}$)	Coeficiente espectral máximo a λ= 525 nm ($5 m^{-1}$)	Coeficiente espectral máximo a λ= 620 nm ($3 m^{-1}$)
5h	22.7	9.4	8.9
4h	34.3	20.9	12.1
3h	65.6	41.1	24.7
2h	124.4	81.7	51.6
1h	84.3	58.8	38.1
Muestra original	30.03	23.56	14.51

Proceso foto-Fenton en un reactor Bach

Los procesos se evaluaron monitoreando también la decoloración de dos muestras de agua residual de la planta textil, con un volumen de agua de 700 ml usando 25 ml de H_2O_2 y 2 g de Fe, se llevaron a cabo bajo diferentes tiempos de irradiación solar y en un reactor Bach con irradiación solar (Figura 3), se registró la cantidad de luz (fotones) a través de un luxómetro. En la tabla 8 se muestran los resultados de los coeficientes espectrales máximos obtenidos de la muestra en el periodo de Primavera; y en la tabla 9 se muestran los resultados de los coeficientes espectrales máximos obtenidos en la muestra de verano.

Con estos tiempos y con la exposición a la luz solar se observó que en la muestra de primavera se obtuvo el coeficiente espectral menor al que marca la NOM-001-SEMARNAT-2021 en 5 horas, observándose que se logra disminuir los coeficientes de los parámetros que marca la norma mexicana, y se puede observar también en comparación con la muestra original.

Para el caso de la muestra de verano se obtiene un coeficiente espectral dentro de los parámetros de la norma NOM-001-SEMARNAT-2021, en un tiempo de 5 horas también.

Cabe resaltar que la muestra de agua en el periodo de primavera se encontraba mayor concentrada como lo muestran los coeficientes espectrales, en comparación con la de verano. Así como también es importante mencionar que la radiación solar recibida no es la misma, en las dos estaciones tal como se muestran en el luxómetro.

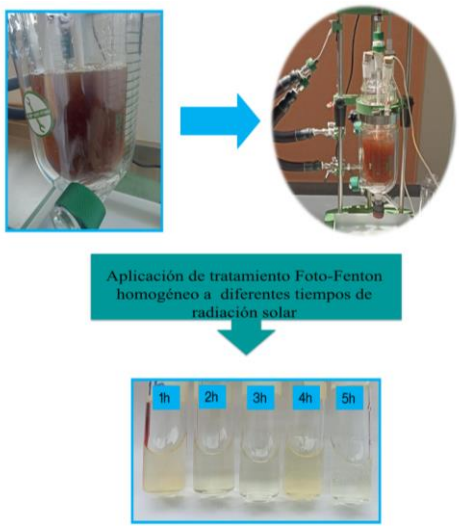


Figura 3. Proceso foto-Fenton en un reactor Bach

Se puede observar que durante el proceso hay variaciones en los espectrales para los dos periodos, que no es lineal el proceso de decoloración. Se ha demostrado que la toxicidad aumenta durante los primeros momentos del tratamiento y, por tanto, es importante mantener el tratamiento de oxidación el tiempo que sea necesario para evitar esto (Chiva et al., 2017).

Tabla 8. Decoloración del agua textil en presencia de H_2O_2 y luz UV en primavera.

Tiempo	Coeficiente espectral máximo a λ=436 nm ($7 m^{-1}$)	Coeficiente espectral máximo a λ= 525 nm ($5 m^{-1}$)	Coeficiente espectral máximo a λ= 620 nm ($3 m^{-1}$)	LUX
5h	5.7	2.1	1.0	1140
4h	25.6	13.4	8.2	1186
3h	6.7	2.4	0.9	1506
2h	12.2	6.2	3.5	1197
1h	32.8	22.2	16.1	1480
Muestra original	28.1	21.1	12.3	1030

Tabla 9. Decoloración del agua textil en presencia de H_2O_2 y luz UV en el verano

Tiempo	Coeficiente espectral máximo a λ=436 nm (7 m^{-1})	Coeficiente espectral máximo a λ= 525 nm (5 m^{-1})	Coeficiente espectral máximo a λ= 620 nm (3 m^{-1})	LUX
5h	4.97	1.75	0.91	789
4h	6.13	3.07	1.74	556
3h	4.96	2.29	1.32	902
2h	4.36	3.99	3.89	1043
1h	6.5	3.28	1.85	636
Muestra original	23.13	12.79	8.18	373

El peróxido de hidrógeno es el reactivo que tiene la mayor importancia en este proceso, puesto que en gran parte su eficacia final depende de tener en el medio la cantidad necesaria para llevar a cabo una completa transformación del contaminante. Cuando se excede la concentración óptima de H_2O_2, disminuye la eficiencia. El exceso de H_2O_2 contribuye a una alta DQO, y limitando la degradación. No obstante, existen también reacciones secundarias que van a limitar la acción degradativa de los contaminantes, ya que existe una alta probabilidad de que se combinen los radicales H• y HO•, dando lugar a H_2O, (HO•+H• → H_2 O).

Exactamente, la formación de radicales hidroperoxilo (HO_2•) a partir de la reacción entre el radical hidroxilo (HO•) y el oxígeno disuelto (O_2) es otro aspecto importante para considerar en los procesos de oxidación avanzada. Aunque los radicales hidroperoxilo también tienen capacidad oxidativa, esta es menor en comparación con el radical hidroxilo. Además, puede ocurrir la recombinación de los radicales formados, ya sean radicales hidroxilo (HO•) o radicales hidroperoxilo (HO_2•). Por ejemplo, dos radicales hidroxilo pueden recombinarse para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), mientras que dos radicales hidroperoxilo pueden recombinarse para formar también peróxido de hidrógeno. Esta recombinación reduce el poder oxidativo del sistema, ya que se consume parte de los radicales reactivos en la formación de H_2O_2.

Por lo tanto, la formación de radicales hidroperoxilo como la recombinación de radicales puede afectar la eficacia de los procesos de oxidación avanzada, reduciendo en cierta medida su capacidad para degradar contaminantes. Es importante tener en cuenta estos procesos y optimizar las condiciones de reacción para maximizar la eficiencia de los procesos de oxidación y minimizar la pérdida de radicales reactivos.

Por lo que la irradiación de la solución con radiación acelera el proceso de generación de nuevos HO• dando lugar al proceso conocido como foto-Fenton (Castrillon, y Rubio-Clemente ,2020; Calderon y Olortico, 2019; Tolba et al., 2019; Ribeiro y Nunes, 2021; Mohapatra et al.,2020).

Y al observar los lux obtenidos podemos notar que hay una variación debido a que la irradiación solar no es la misma durante todo el proceso, y cuando ésta aumenta se ve favorecido el proceso. El aumento de la temperatura puede ser una estrategia efectiva para mejorar la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada, aumentando la tasa de generación de radicales hidroxilos y acelerando las reacciones de degradación de contaminantes. Sin embargo, se deben considerar cuidadosamente los efectos de la temperatura en la estabilidad de los catalizadores y en otros aspectos del proceso. Las reacciones de foto Fenton son impulsadas por fotones de baja energía 550 nm para el proceso Fe^{3+}/H_2O_2), al aumentar la energía el proceso se ve poco favorecido (Ribeiro y Nunes, 2021).

Finalmente, aumentar la temperatura mejora la cinética del proceso; sin embargo, al tener un aumento de temperatura mayor de los 40 °C el proceso no se favorece, ya que se favorece la descomposición del H_2O_2 hacia O_2 y H_2O. Las temperaturas que se emplean en los estudios de estas reacciones oscilan entre los 20°C y 40°C. (Garzón-Cucaita. y Carriazo, 2022; Ribeiro y. Nunes, 2021).

Así mismo podemos observar que, al escalar el proceso en el reactor con respecto a la concentración de catalizador, el aumento en la adición de hierro, en principio, acorta los tiempos de inducción, debido a un mayor número de sitios activos y conduce al incremento en la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas.

Cuando la concentración de catalizador supera un valor determinado, el efecto es contrario y la velocidad de eliminación de los contaminantes tiende a disminuir. Este ocurre cuando la concentración de catalizador en el sistema es tan alta que comienza a tener un impacto negativo en la eficacia del proceso de oxidación avanzada.

Hay varias razones por las cuales esto puede suceder; la formación de especies no reactantes a concentraciones muy altas, el catalizador puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para formar especies no reactantes que no contribuyen a la oxidación de los contaminantes. Esto reduce la disponibilidad de peróxido de hidrógeno y, por lo tanto, disminuye la velocidad de generación de radicales hidroxilo (HO•), lo que afecta la eficacia del proceso.

A altas concentraciones, los sitios activos del catalizador pueden saturarse con especies reactivas o formar complejos inactivos con otros componentes presentes en la solución. Esto reduce la disponibilidad de sitios activos para la generación de radicales hidroxilo, lo que disminuye la velocidad de oxidación de los contaminantes.

Puede influir en la cinética de las reacciones de oxidación avanzada de maneras complejas y a menudo no lineales, lo que puede resultar en una disminución de la velocidad de eliminación de los contaminantes. Por lo tanto, es importante optimizar la concentración de catalizador en el sistema para maximizar la eficacia del proceso de oxidación avanzada. Esto puede implicar realizar pruebas experimentales para determinar la concentración óptima de catalizador que maximice la velocidad de eliminación de los contaminantes sin inducir efectos inhibidores (Garzón-Cucaita y Carriazo, 2022).

Además de provocar aumentos en el contenido de sólidos, favorecer la formación de lodos de hierro, y aumento en la conductividad del agua residual (Ribeiro y. Nunes, 2021).

Los procesos fotoquímicos como el foto Fenton pueden implementarse con uso de energías limpias como la luz solar para abaratar costos y brindar mejores eficiencias. Por lo que en el proyecto se pudo visualizar que es una tecnología más sostenible en términos energéticos.

Conclusiones

En la fotocatálisis los parámetros óptimos a considerar son: la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración inicial de colorante, e intensidad de la radiación solar, ya que son los que provocan mayores efectos en las aguas residuales textiles, ya que reducen tanto la decoloración como la degradación de compuestos orgánicos.

En primer lugar, la aplicación del proceso permitió seleccionar una dosis óptima de peróxido de hidrógeno de 25 ml y una relación óptima de 2 g de Fe, a partir de las cuales se obtuvo coeficientes espectrales máximos dentro de la normatividad mexicana.

Incrementos tanto en cantidad del catalizador Fe como en la H_2O_2 promovieron un aumento en la eficiencia del proceso en el intervalo evaluado, Sin embargo, también es importante mencionar que el efecto de la temperatura favorece los procesos de foto Fenton al estar expuestos a la luz solar.

Referencias

Aichour A. and Zaghouane-Boudiaf H. (2020). Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/ alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater. *Applied Water Science. 10*:146

Ahmed, I.A.; H. Ragab, A.; Habila, M.A.; Alomar, T.S.; Aljuhani, E.H. (2021). Equilibrium and Kinetic Study of Anionic and Cationic Pollutants Remediation by Limestone– Chitosan–Alginate Nanocomposite from Aqueous Solution. *Molecules 26*, 2586. https://doi.org/ 10.3390/molecules26092586.

Baigorria E., Cano L. A., Sánchez L. M., Álvarez V. A. Ollier R.P. (2020). Bentonite-composite polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads: Preparation, characterization and their use as arsenic removal devices. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management ,14*: 100364.

Boutemedjet A. Djerad S., Tifouti L. and Bachari K. (2021). Effect of Fe0 content on the effectiveness of $Fe0/Fe_3O_4$ catalyst in Fenton process. *Journal of Water Process Engineering. 41*:102079

Castrillon, Mateo y Rubio-Clemente, Ainhoa. (2020). Optimización del proceso sono-foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales usando un diseño central compuesto. *Producción + Limpia 15*(2):24-45. DOI:10.22507/pml. v15n2a2

Calderon Rodriguez, F. y Olortico Soto, S. (2019). Proceso foto - fenton para la degradación de color del efluente de la industriatextil. (Tesis para optar el Título Profesional de ingeniero Químico). Universidad Nacional del Centro del Perú –Facultad de Ingeniería Química – Huancayo – Perú.

https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/Reposit orio Institucional - UNCP

Chen XL, Li F, Chen HY, Wang HJ, Li GG. (2020). Fe2O3/TiO2 functionalized biochar as a heterogeneous catalyst for dyes degradation in water under Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering. 8*:103905.

Chkirida S., Zari N., Achour R., Hassoune H., Lachehab A., Qaiss A. and Bouhfid R. (2021). Highly synergic adsorption/photocatalytic efficiency of Alginate/Bentonite impregnated TiO_2 beads for wastewater treatment. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. 412*: 113215.

Chiva Vicent, S., Berlanga Clavijo, J. G., Martínez Cuenca, R. y Climent Agustina J. (2017). Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua. Cátedra FACSA de Innovación en el Ciclo Integral del Agua de la Universitat Jaume I

Cui M., Li Y., Sun Y., Wang H., Li M., Li L. and Xu W. (2021). Study on Adsorption Performance of MgO/Calcium Alginate Composite for Congo Red in Wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02170-x.

De Moraes, N., Santana, R., Gomes, R., Santos Júnior, S., de Lucena, A., Zaidan, Léa E., Napoleão, D. (2020). Performance verification of different advanced oxidation processes in the degradation of the dye acid violet 17: reaction kinetics, toxicity and degradation prediction by artificial neural networks. *Chemical Papers*

Ganiyu S.O., de Araújo Costa E, Martínez-Huitle C., dos Santos E.V. (2020). Electro-Fenton catalyzed by Fe-rich lateritic soil for the treatment of food colorant Bordeaux Red (E123): Catalyst characterization, optimization of operating conditions and mechanism of oxidation, *Separation and Purification Technology. 242*:116776

Garzón-Cucaita V., Carriazo J. G. (2022). "Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes," *TecnoLógicas, vol. 25*, no. 55, e2393, https://doi.org/10.22430/22565337.2393

Ghasemi H., Mozaffari S., Mousavi S. H., Aghabarari B., Abu-Zahra N. (2021). Decolorization of wastewater by heterogeneous Fenton reaction using MnO_2-Fe_3O_4/CuO hybrid catalysts. Journal *of Environmental Chemical Engineering* 9 105091

Gilpavas, E., Arbeláez-Castaño, P., Medina-Arroyave, J., y Gómez-Atehortua, C. (2018). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista internacional de contaminación ambiental, 34*(1), 157-167. https://doi.org/10.20937/rica.2018.34.01.14

Godiya C.B., Xiao Y. and Lu X. (2018). Amine functionalized sodium alginate hydrogel for efficient and rapid removal of methyl blue in water, *International Journal of Biological Macromolecules.*

Hassan H. y Zahidi M.M. (2019). Decolorization of Acid Red 1 using natural zeolite via heterogeneous fenton-like oxidation. *J. Phys: Conf. Ser*. 1349: 012131.

Hejda, S., Buzek, D., Kluson, P. y Bajt O. (2023). Fenton-like photocatalyzed degradation of dibutyl phthalate with goethite and carboxylic acids. Int. *J. Environ. Sci. Technol. 20,* 11461–11470 https://doi.org/10.1007/s13762-023-04781-4

Ibarra-Taquez, Harold N., Dobrosz-Gómez, Izabela, & Gómez, Miguel-Ángel. (2018). Optimización Multiobjetivo del Proceso Fenton en el Tratamiento de Aguas Residuales provenientes de la Producción de Café Soluble. *Información tecnológica,* 29(5), 111-122. https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642018000500111

López Ramírez, Miguel Ángel; Castellanos Onorio, Olaya Pirene; Lango Reynoso, Fabiola; Castañeda Chávez, María del Refugio; Montoya Mendoza, Jesús; Sosa Villalobos, Cinthya Alejandra; Ortiz Muñiz, Benigno Oxidación avanzada como tratamiento alternativo para las aguas residuales. *Una revisión Enfoque UTE, vol. 12*, núm. 4, (2021, octubre-, pp. 76-87

Mohapatra T., Kumar V., Ghosh M. y Ghosh P. (2020). Hybrid Fenton Oxidation Processes with Packed Bed or Fluidized Bed Reactor for the Treatment of Organic Pollutants in Wastewater: A Review. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE,00*, Number 00.

NOM-001-SEMARNAT 2021. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Que establece los limites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación

NMX-AA-003-1980 NMX-AA-003-1980. Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. Aguas residuales muestreo

NMX-AA-034-SCFI-2001. Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. Análisis de agua - medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba

NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. 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

Oussalah A., Boukerroui A., Aichour A., and Djellouli B. (2018). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. Biomac. *International Journal of Biological Macromolecules.1*:124:854-862.

Ribeiro JP y Nunes MI., (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review, *Environmental Research*, Volume 197

Rodríguez, M., Sánchez, A. y Agudelo, R. (2022). Electrocoagulación con radiación UV para remover DQO, COT y SDT en aguas residuales de la industria textil empleando electrodos de grafito. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental, 13*(2), 201– 219. DOI: https://doi.org/10.22490/21456453.4723

Ruan Y, Kong L, Zhong Y, Diao Z, Shih K, Hou Li', Wang S, y Chen D, (2021). Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater, *Journal of Cleaner Production. Volume 321.*

Selvaraj V., Swarna Karthika T., Mansiya C., Alagar M. (2021). An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129195.

Shivaji K, Santhoshi M. E., Devadoss A., Kirubakaran D.D, Dhas R., Jain S. y Pitchaimuthu S. (2020). Chapter 2. Synthesizing Green Photocatalyst Using Plant Leaf Extract for Water Pollutant Treatment, *Green Photocatalysts: 25*-46.

Tolba A, Alalm MG, Elsamadony M, Mostafa A, Afify H, y Dionysiou DD. (2019). Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable Fe_3O_4 -MWCNTs, *Process Safety and Environmental Protection Volume 128*,273-283

Tshangana, C., Mubiayi, M.P., Kuvarega, A. , Mamba B. y Muleja A. (2023). Advanced oxidation processes for pharmaceutical degradation and disinfection of wastewater: peracetic acid and graphene oxide quantum dots. *Int. J. Environ. Sci. Technol. 20*, 11997–12014. https://doi.org/10.1007/s13762-023-04931-8

Wei Q., Hui H., Zeng-Hui D., Huankai L., Hui L., Maoyou Y., Yili D., Zhimin X. (2021). Advanced treatment of dye wastewater using a novel integrative Fenton-like/MnO_2-filled upward flow biological filter bed system equipped with modified ceramsite. *Environmental Research 194*:110641

Xu L., Sun P., Meng X., Shen H., Li W., Wang J. y Yang J. (2019). Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of nuclear-grade cationic exchange resin by nanoscale zero-valent iron: experiments and DFT calculations. *Environmental Science and Pollution Research. 27*:13773–13789.

Ying Z., Weiying F., Ying W., Shu L., Zhaomin D. y Xiaomin L. (2021). A critical review on metal complexes removal from water using methods based on Fenton-like reactions: Analysis and comparison of methods and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials 414*(7):125517

Inactivación de Huevos de Helminto en aguas residuales municipales con oxidación avanzada (Método Fenton)

Tapia García Joaquín, Gutiérrez Lara María Rafaela*, Lazcano Arriola Luz María

Facultad de Química, UNAM. Laboratorios de Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química. Circuito Escolar S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán DMX, C.P 04510. Ciudad de México.

*correo: luzlazcano@quimica.unam.mx ORCID *: 0009-0001-9148-3428

Recibido:
11/mayo/2024

Aceptado:
02/diciembre/2024

Palabras clave:
Fenton,
helminto
oxidación avanzada

Keywords:
Fenton,
helminth,
avaneced oxidation

RESUMEN

Los huevos de helmintos se encuentran entre los contaminantes biológicos más importantes en ingeniería ambiental. Representan un riesgo sanitario importante asociado con un saneamiento deficiente, el uso de agua residual para riego y la eliminación de excremento o lodos residuales en suelo. Los helmintos son gusanos parásitos que se transmiten a los humanos a través de sus huevos, es la etapa infecciosa de su ciclo de vida. Por lo tanto, son relevantes para los campos de la salud pública y el ambiente debido a su concentración infecciosa, su persistencia en el ambiente (hasta varios años) y su alta resistencia a los procesos de desinfección convencionales.

ABSTRACT

Helminth eggs are among the most important biological contaminants in environmental engineering. They represent a significant health risk associated with poor sanitation, the use of wastewater for irrigation and the disposal of excrement or residual sludge in soil. Helminths are parasitic worms that are transmitted to humans through their eggs, which is the infectious stage of their life cycle. Therefore, they are relevant to the fields of public health and the environment due to their infectious concentration, their persistence in the environment (up to several years) and their high resistance to conventional disinfection processes.

Introducción

La Ciudad de México (CdMx), enfrenta un desafío sin precedentes en la gestión de sus recursos hídricos. La creciente demanda y la infraestructura hídrica insuficiente han llevado a una crisis de escasez de agua y contaminación que amenaza la calidad del recurso.

En este contexto, la reutilización de aguas residuales municipales surge como una estrategia clave para mitigar la presión sobre los recursos hídricos disponibles. Sin embargo, el reúso de estas aguas para riego agrícola conlleva riesgos significativos para la salud pública debido a la presencia de parásitos, en particular los huevos de helmintos, que son resistentes a muchos procesos de tratamiento convencionales y pueden persistir en el ambiente durante años (Bowman et al, 2003). Los Procesos de oxidación avanzada (POA) son excelentes tecnologías con diferentes aplicaciones que permite la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos mejorando la biodegradabilidad, reduciendo la toxicidad y eliminando contaminantes biológicos como lo son los Huevos de Helminto (Peres-Ribeiro & Nunes; 2021).

Este trabajo de investigación se enfoca en evaluar la eficacia de un proceso de oxidación avanzada como lo es el método Fenton como alternativa en la inactivación de huevos de helmintos en aguas residuales municipales, para el cumplimiento de normatividad (NOM-001-SEMARNAT-2021). Se busca determinar la viabilidad de este método como una estrategia para mejorar la calidad del agua residual y mitigar riesgos sanitarios para los agricultores y los consumidores. Así como el desarrolló y mejoramiento de la NMX-AA-113-SCFI-2012 para implementar un guion experimental a nivel laboratorio.

Metodología

Implementación de metodología para la identificación y cuantificación de huevos de helminto (HH)

La metodología para la determinación de huevos de helminto se basó en la norma mexicana NMX-AA-113-SCFI-2012, siguiendo el método analítico convencional en una muestra de agua residual municipal proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), alcaldía Xochimilco, CdMx (sedimentación, filtración, centrifugación y flotación). El conteo se realizó con la cámara de Neubauer y la identificación con microscopia de campo claro con el apoyo bibliográfico y uso de Software (Lardín, C & Pacheco, S. 2013).

Tratamiento con oxidación química (Método Fenton) para la inactivación de huevos de helminto (HH)

Se determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos del agua residual, demanda química de oxígeno (DQO) mediante la oxidación con $K_2Cr_2O_7$ a reflujo cerrado, se tomaron las lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis- La turbiedad y alcalinidad como indicadores de eficiencia del método Fenton, además se evaluó la inactivación de los huevos de helminto con el método de tinción usando el colorante azul de metileno, como método de evaluación comparativa. En la tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo en los ensayos realizados para el tratamiento del agua residual para asegurar la inactivación de los HH.

Tabla 1. Condiciones de trabajo en el tratamiento del agua residual.

pH	Dosis (mg/L)	Realción Fe+/H_2O_2
3	20	1:1
5	20	1:2

Resultados y discusión

Implementación de metodología para la identificación y cuantificación de huevos de helminto (HH)

En la tabla 2 se presenta el conteo y la identificación de huevos de helminto presentes en el agua residual municipal proveniente de una PTAR de la CdMx, la cual no cumple con normatividad (NOM-001-SEMARNAT-2021). Se identificaron cuatro géneros de huevo de helminto.

Tabla 2. Identificación y cuantificación de huevos de helminto (HH/L).

Género	Cantidad HH/L
Hymenolepsis diminuta	2
Hymenolepsis nana	1
Toxocara spp	2
Ascaris spp	2

En la figura 1 se puede observar la viabilidad de los géneros de huevos de helminto identificados en el agua residual cruda.

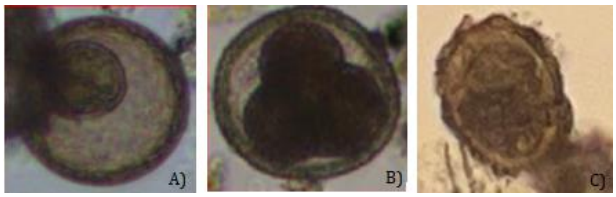


Figura 1. A) *Hymenolepsis diminuta*; B) *Toxocara sp*; C) *Ascaris lumbricoides*

Tratamiento con oxidación química (Método Fenton) para la inactivación de huevos de helminto (HH)

En la tabla 3 se puede observar los porcentajes de remoción de los parámetros fisicoquímicos evaluados. El pH del agua residual municipal cruda fue de 7.52.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos del agua residual municipal cruda.

Parémetro	Porcentaje de remoción (%)
Turbiedad	79.7
Alcalinidad	75.8
DQO	70.7

Se logró la inactivación de huevos de helminto con el tratamiento de Fenton realizado a condiciones de trabajo de una dosis de 20 mg/L, una relación molar de 1:1 y pH 3 (Figura 2), debido a una degradación de la pared celular por la reacción del radical hidroxilo (OH·) con la capa lipídica que conforma la pared celular de los huevos de helminto. Escobar, et al (2014) suguieren una reacción de peroxidación lipídica y por lo tanto una escisión de la pared celular en donde el citoplasma se puede disgregar y así inactivar al huevo de helminto, esto se evaluó con el método de tinción usando el colorante azul de metileno en cual como se observa en la figura 2 el colorante ingreso y se logró una tinción del citoplasma evidenciando la inactividad de la célula.

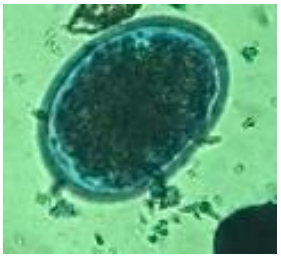


Figura 2. Huevo de Helminto inactivado (*Hymemolepsis*). Tinción con azul de metileno.

Conclusiones

El método de Fenton es un alternativa eficiente y viable en la inactivación de huevos de helminto presentes en agua residuales municipales.

Se logró un buen porcentaje de remoción en los parámetros fisicoquímicos evaluados. Se implemento la metodología para la determinación de huevos de helminto a nivel laboratorio para un guion experimental.

Se requiere continuar proponiendo condiciones de trabajo para lograr una remoción superior al 90%. Se necesita mejorar la metodología para la identificación y cuantificación de huevos de helminto a nivel laboratorio académico.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo del proyecto PAPIME PE102123. También agradecemos a la Mtra Catalina Maya Rendón del Instituto de Ingeniería, UNAM el apoyo, asesoría y uso del Software para la identificación y cuantificación de huevos de helmintos en muestras ambientales.

Referencias

Bowman, D; Little, M. D., Reimers, R. S. 2003. Precision and accuracy of an assay for detecting Ascaris eggs in various biosolid matrices. *Water Research. 37*: 2063-2072.

Escobar-Megchún, S. I; Nájera-Aguilar, H. A; González-Hilerio, M; Gutiérrez-Jiménez, J. R; Gutiérrez-Hernández, F.; Rojas-Valencia, M. N. 2014. Application of the Fenton process in the elimination of helminth eggs. Journal of Water and Health. *IWA Publishing.* 722-726. doi: 10.2166/wh.2014.092.

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. DOF: 11/03/2022.

Norma Mexicana. NMX-AA-113-SCFI-2012. Análisis de agua-medición del número de huevos de helminto en aguas residuales y residuales tratadas por observación microscópica. DOF: 09/04/2013.

Peres- Ribeiro, J; Nunes Maria Isabel. 2021. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental. Research 197*. 1-17 pp. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957.

Lardín, C & Pacheco, S. 2013. Helminths. Handbook for identification and counting of parasitic helminth eggs in urban wastewater. Co-published by IWA Publishing. ESAMUR. Murcia, España. http://iwaponline.com/ebooks/book-pdf/142096/wio9781780407159.pdf

Determinación de derivados nitrogenados en un humedal sub-superficial en la UAM Azcapotzalco y su eficiencia en el tratamiento de estos compuestos

Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, González González José Tenoch[2], Osorio Berthet Luis Jesús[3], García Martínez Magdalena[3], Solís Correa Hugo Eduardo[1], Gómez Núñez Jersaín[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. División CBI, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México
[2]Lavartex SAPI de CV. Área de Seguridad y Medio Ambiente, México
[3]Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Área Disciplinaria Ambiental. Unidad Zacatenco. Instituto Politécnico Nacional. México

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com ORCID *: 0000-0002-3304-9404

Recibido:
05/mayo/2024

Aceptado:
05/diciembre/2024

Palabras clave:
Humedal sub-superficial, compuestos nitrogenados, eficiencia del tratamiento

Keywords:
Sub-surface wetland, nitrogenous compounds, treatment efficiency

RESUMEN

Los humedales tecnificados se basan en el tratamiento del agua al igual que los humedales naturales, han ido ganando popularidad a nivel mundial debido a su bajo precio, debido a que no requieren equipos mecanizados ni eléctricos, ni químicos en el tratamiento, ni personal altamente especializado para su operación. Se presentan los resultados del tratamiento de nitratos, nitritos y ion amonio en un humedal sub-superficial de flujo horizontal construido en la UAM-Azcapotzalco, así como su eficiencia de tratamiento. Con el humedal se logró el tratamiento de nitratos entre 87.80 y 93.68%, presentando dificultad para los nitritos y el ion amonio, posiblemente por la falta de oxígeno que se agota en la oxidación de la materia orgánica y no hay suficiente para completar la oxidación de los nitritos y amonio o por las plantas (carrizo y tule) que tienen mayor afinidad por los nitratos, este humedal se comporta como un sistema casi facultativo.

ABSTRACT

Technified wetlands are based on the water treatment as the natural wetlands, they have been gaining popularity worldwide due to their low price, because they do not require mechanized or electrical equipment, nor of require chemicals in the treatment, nor highly specialized personnel for its operation. We are presented the treatment results of nitrates, nitrites and ammonium ion in a horizontal flow sub-surface wetland built at the UAM-Azcapotzalco, as well as its treatment efficiency . With the wetland, nitrate treatment was achieved between 87.80 and 93.68%, presenting difficulty for nitrites and ammonium ion, possibly due to the lack of oxygen that is exhausted in the organic matter oxidation and there is not enough to complete the oxidation of nitrites and ammonium or by the plants (reed and tule) that have a greater affinity for nitrates, this wetland behaves as an almost facultative system.

Introducción

Los sistemas naturales para el tratamiento de aguas residuales actualmente se han desarrollado a nivel mundial por su bajo precio por no necesitar de dispositivos mecanizados sofisticados, ni eléctricos, fáciles de operar, además de no requerir de químicos en el tratamiento, ni personal altamente especializado para su operación, ni durante el mantenimiento, ya que el personal que prácticamente los cuida, solo requiere un poco de capacitación, principalmente para el manejo de las plantas macrófitas, es decir, la poda especial para que estas no se colmaten y afecten por los desechos naturales de estas, las camas de soporte. Esto indica por lo tanto, una alternativa respecto a los sistemas convencionales, a pesar del espacio que requieren con el desarrollo de la ingeniería, según Puigagut et al., 2007 y García et al., 2010, esto no es un factor limitante. Estos sistemas además por su versatilidad y por la suficiente tierra barata disponible cerca de sus instalaciones, el cultivo acuático puede ser una alternativa de costo efectivo, proporcionan hábitat para la vida silvestre. Además son, estéticamente agradables a la vista (Rivas y Pozo, 2005; Llagas et al., 2006). Estos sistemas pueden tratar con eficiencia altos niveles de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Sólidos Suspendidos (SS) y Nitrógeno (rendimientos superiores al 80%), así como niveles significativos de metales, trazas de compuestos orgánicos y patógenos. Con el desarrollo tecnológico e inspirado en el comportamiento de los humedales naturales se han estado desarrollando cada día mejores y distintos tipos de humedales, que se pueden clasificar en sistemas superficiales con flujo libre (Kadlec y Wallace 2009) y en sistemas de flujo subterráneo o sub-superficial (Crites et al., 1988; Reed, 1993, Reed et al. 1995, Crites et al., 2005), dividiéndose éstos últimos en humedales de subsuperficial de flujo horizontal y humedales subsuperficial de flujo vertical figuras 1a (Miglio, 2023), 1b y 1c (Reed, 1993; García, et al., 2004). En ambos casos de humedales "construidos" (HC), las aguas a tratar presentan poca profundidad, conteniendo plantas acuáticas (hidrófitas), donde éstas junto con las cepas microbianas naturales en sus raíces tratan el agua residual (Llagas et al., 2006), razón por lo que en su diseño se deben considerar las características y propiedades específicas de los humedales naturales, imitando y mejorando su capacidad de depuración de las aguas residuales.

En la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A) se construyó en el año 2010 un humedal subsuperficial de flujo horizontal (HSSFH) a escala intermedia, de manera tradicional, con el cual se tuvieron problemas de tipo hidráulico, con zonas muertas y cortos circuitos.

Por lo que en el año 2015 se remodeló con tres canales (Kim, et al, 2012, Barceló-Quintal et al., 2015), donde cada uno contiene formas curvas con peraltes como se observa en la figura 2a y en la figura 2b, se muestra la prueba hidráulica antes de la siembra de las plantas, este rediseño generó la MX Patente 396861 2022.

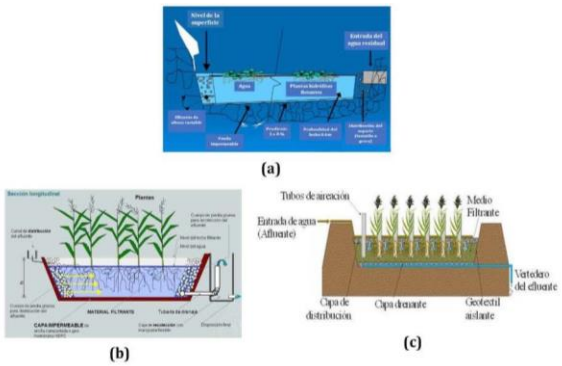


Figura 1. a). humedal superficial de flujo libre, b). Humedal sub-superficial de flujo horizontal. c). Humedal sub-superficial de flujo vertical



Figura 2. a). Rediseño del humedal con los canales curvos. b). Humedal inundado para las pruebas hidraúlicas (Osornio-Berthet, 2017)

En los humedales "construidos" (HC), cualquiera del tipo que sean, las aguas a tratar presentan poca profundidad donde las, plantas acuáticas (hidrófitas) en conjunto con las cepas microbianas naturales presentes en sus raíces, tratan el agua residual (Llagas et al., 2006): razón por lo que en su diseño se deben imitar y considerar las características y propiedades específicas de los humedales naturales, mejorando su capacidad de depuración de las aguas residuales.

El objetivo de este trabajo consiste en la determinación de derivados de nitrógeno nitrato, nitrito y amonio que se midió como ion amonio, y la eficiencia de este humedal en tratarlos al mediante *Phragmites australis* (Carrizo) y *Typha latifolia* (Tule*).*

Aspectos teóricos

Un humedal tiene ciertas **características** propias que le confieren el nombre de "construido", donde según Calvo, 1999, son:

1. El material de empaque (sustrato o suelo)
2. La vegetación sembrada
3. Las especies vegetales elegidas según el tipo, la función del humedal y la región o zona en donde será construido
4. Los afluentes líquidos contaminados con diversos productos (asumibles por el humedal, previo estudio correspondiente)
5. La gestión de la vegetación (poda periódica extracción y cambio de pies (plántulas) más o menos frecuente, etc.), y
6. La gestión del material de empaque (limpieza más o menos frecuente, cambio o adición de componentes del material para renovación, etc.)

Debido a la gran superficie junto con la ubicación al aire libre, los sistemas de humedales interactúan fuertemente con la atmósfera a través de las precipitaciones y la evapotranspiración. La alta densidad de vegetación, las plantas influyen en el movimiento del agua (Hammer, 1989). Para evaluar la eficiencia en un humedal artificial es necesario valorar los resultados hidrodinámicos y fisicoquímicos (Rivas et al., 2011).

El proceso de tratamiento se basa en la filtración biológica dada por la fijación de una biopelícula que se compone de bacterias aerobias y facultativas. La eficiencia de los procesos de tratamiento aeróbico depende de la relación entre la demanda de oxígeno, del suministro de oxígeno y el requerimiento profesional en el tratamiento de aguas residuales, para hacer un diseño adecuado (Hoffmann et al, 2011).

Los sistemas de flujo subterráneo consisten de un sustrato o lecho de grava, de arena o tezontle (material de empaque) dentro de lo cual circula el agua de manera lenta. El material de empaque sirve además de funcionar como un medio filtrante, como sustrato para el desarrollo de especies vegetales (vegetación emergente) como son *Typha latifolia* (tule), así como *Phragmites australis* ("carrizo"), entre otros. Este tipo de sistemas también son clasificados de acuerdo a la dirección en que circula el agua.

En los humedales sub-superficiales de flujo horizontal, el agua circula horizontalmente a través del sustrato de manera continua siempre permaneciendo debajo de la superficie, y al no estar expuesta durante el proceso de tratamiento el riesgo para los humanos y la vida silvestre se reduce al mínimo.

En estos humedales se favorecen las condiciones anaerobias al mantenerse el nivel del agua por debajo del sustrato donde se desarrollan procesos de desnitrificación, entre otros, ver la figura 1b.

Uno de los compuestos importantes en los humedales son los compuestos nitrogenados, además de ser uno de los dos nutrientes más importantes (el otro es el fósforo) para el crecimiento de algas y plantas acuáticas. El nitrógeno inorgánico puede existir en estado libre como N_2, o como nitrato NO_3^-, nitrito NO_2^-, o ion amonio NH_4^+. Muchas sustancias que llegan al agua contienen nitrógeno y actúan como nutrientes para la vida vegetal. Las aguas residuales contienen cantidades variables de nitrógeno principalmente el orgánico, dependiendo de la fuente. El nitrógeno en las aguas residuales domésticas comprende aproximadamente 60% de amoníaco y 40% de nitrógeno orgánico. Una serie de procesos transfieren los compuestos de nitrógeno de un punto a otro en los humedales, estos procesos de transferencia incluyen, pero no se limitan a: la sedimentación y re-suspensión de partículas, a la difusión de formas disueltas, a la propagación de plantas y caída de hojarasca, a la volatilización de amoníaco y a la sorción de nitrógeno soluble sobre los sustratos. Además de la transferencia física de los compuestos nitrogenados en los humedales, como lo indica Vyzamal, 2005a, y Vymazal, 2007 y, (Figura 3), existen diferentes etapas de la transformación de los derivados nitrogenados en los humedales. Un compuesto problemático en los humedales es el amoníaco, que puede estar presente como amoníaco molecular (NH_3) o como ion amonio (NH_4^+).

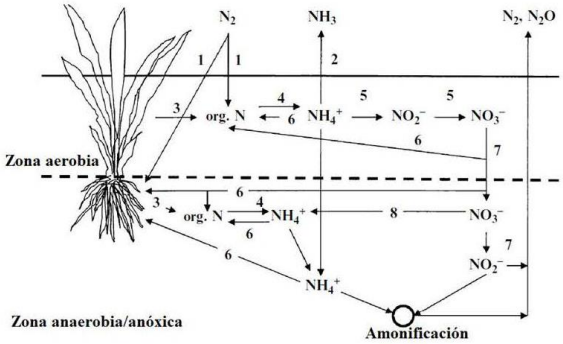


Figura 3. Principales transformaciones de nitrógeno en zonas aerobias y anaeróbicas/anóxicas en sistemas de humedales (Vymazal, 2005a y Vyzamal 2007).

Según Crites et al., 2005, el equilibrio entre estas dos formas en el agua es fuertemente dependiente del pH y la temperatura. A pH 7 esencialmente sólo están presentes iones amonio, mientras que a pH 12 sólo está presente gas amoniaco disuelto, condiciones que tienen que estar midiéndose con constancia.

Las formas de nitrógeno oxidado (por ejemplo, nitrito y nitrato) no se unen a sustratos sólidos, pero el amoníaco es capaz de ser adsorbido tanto por sustratos orgánicos como inorgánicos.

Debido a la carga positiva sobre el ion amonio, está sujeta a intercambio catiónico. Por lo tanto, el amoníaco ionizado puede ser eliminado del agua a través del intercambio con detritus y sedimentos inorgánicos o en los medios de soporte en los humedales de flujo sub-superficial. El amoníaco adsorbido está unido libremente al sustrato y puede liberarse fácilmente cuando cambian las condiciones químicas del agua (Kadlec y Wallace, 2009).

Un aspecto importante es la amonificación es la transformación biológica del nitrógeno orgánico en amoníaco y es el primer paso en la mineralización del nitrógeno orgánico. Este proceso ocurre aeróbica y anaeróbicamente y libera amoníaco de células y tejidos muertos y/o en descomposición. Las reacciones pueden tener lugar intracelularmente o extracelularmente, a través de la acción de enzimas que actúan sobre proteínas, ácidos nucleicos y urea (Kadlec y Wallace, 2009). Las tasas de mineralización son más rápidas en la zona oxigenada y disminuyen a medida que la mineralización cambia de aerobia a anaerobia facultativa y obliga a la microflora anaeróbica, que sucede en los humedales subsuperficiales. La tasa de amonificación en los humedales depende de la temperatura, el valor del pH, la relación C/N del residuo, los nutrientes disponibles en el sistema, las condiciones como la textura y la estructura, la enzima extracelular, la biomasa microbiana y las condiciones redox. El intervalo de pH óptimo para el proceso de amonificación está entre 6.5 y 8.5.

La presencia de nitratos (NO_3^-) en un agua residual pueden causar el agotamiento del oxígeno. Las principales rutas de ingreso de nitrógeno a las masas de agua son las aguas residuales de industrias y municipales, tanques sépticos, residuos animales entre otros. El nitrato (NO_3-) es la forma más oxidada del nitrógeno que se encuentra en los humedales. Debido a este estado de oxidación, el nitrato es químicamente estable y persistirá sin cambios, si no es por varios procesos de transformación de nitrógeno biológico que consumen energía que se producen. El nitrato puede servir como nutriente esencial para el crecimiento de las plantas.

El nitrito (NO_2^-) es un estado de oxidación intermedio del nitrógeno (estado de oxidación de +3) entre el amoníaco (-3) y el nitrato (+5). Debido a esta condición energética intermedia, el nitrito no es químicamente estable en la mayoría de los humedales y generalmente se encuentra sólo a concentraciones muy bajas.

La nitrificación seguida de la desnitrificación es la técnica más eficaz para la remoción del nitrógeno en las aguas residuales (Manahan, 2007).

La nitrificación es el principal mecanismo de transformación que reduce la concentración de nitrógeno amoniacal en muchos sistemas de tratamiento de humedales, convirtiendo nitrógeno amoniacal en nitrógeno oxidado (van de Graaf et al., 1996). La nitrificación está influenciada por la temperatura, el pH, la alcalinidad del agua, la fuente de carbono inorgánico, la humedad, la población microbiana y las concentraciones de amonio y de oxígeno disuelto (Vymazal, 2007 y Vyzamal 2005b), los valores óptimos de pH pueden variar de 6.6 a 8.0. Los altos valores de pH inhiben la transformación de NO_2^- en NO_3^- (Paul y Clark, 1996). Afortunadamente, la desnitrificación se produce fácilmente en los sistemas de humedales cuando se encuentra presente suficiente carbono disuelto. La desnitrificación se produce en zonas reducidas del sustrato y la capa de hojarasca (Hammer, 1989). La vegetación también juega un papel muy importante en la transformación del nitrógeno dentro de los humedales.

Metodología

El humedal artificial sub-superficial de flujo horizontal (SSFH) para el tratamiento de aguas residuales se encuentra ubicado en la UAM-Azcapotzalco, tiene 12.15m de largo y 8 m de ancho con tres canales, cuenta con las conexiones hidráulicas necesarias, figura 4a, un sedimentador previo, un desarenador. Además, contiene una canaleta con 12 vertederos triangulares (Figura 4b) para la entrada del agua pre-tratada al humedal, con un gasto de diseño Q de 9.0 m^3/día. (Barceló-Quintal, et al., 2016, Osornio-Berthet, et al.,)



Figura 4. a). Sistema de pretratamiento. b) canaleta de distribución del agua de entrada al humedal,

En la figura 5a se presenta el sustrato que consta de tres camas de diferente granulometría de piedra volcánica (tezontle) (5-10, 10-15 y 15-20 cm). En la Figura 5b, se indican las plantas que se utilizan, donde se siembra primero el *Phragmites australis* (carrizo) en el primer canal y la mitad del segundo y la *Typha latifolia* (tule), en la otra mitad del primero y en el tercer canal (ver figura 2b).

El humedal se diseñó en el año 2010, donde se ensayó el tratamiento de agua residual municipal, encontrándose errores de construcción (Galeana, 2010, Barceló-Quintal, et al., 2015, Barceló-Quintal, 2017).

Por lo que se rediseñó, corrigiendo errores hidráulicos en la entrada de cada canal, mediante formas curvas peraltadas (Figura 2a), con radios de 2.66 m, para evitar cortos circuitos y zonas muertas, considerando un peralte mínimo de 6%, con una pendiente de 1% (Osornio, 2017, Osornio et. al., 2017).



Figura 5. a). Tamaño de grano de tezontle, b). *Phragmites australis* (carrizo) y *Typha latifolia* (tule) respectivamente

En la Figura 6a, se indican los sitios de muestreo y en la 6b un ejemplo del pozo de muestreo, donde se toman las muestras en cada sitio, que consisten de tubos de PVC instalados de manera vertical a lo alto del humedal (Figura 6b), éstos contienen orificios adaptados adecuadamente para la circulación del agua e impedir el paso del tezontle de cada uno de los estratos, también en la Figura 6c se indica la distribución de las camas de tezontle según el tamaño de grano. En La figura 6c se muestra el corte de la raíz, donde se toman las muestras en la parte media de profundidad (segundo estrato de la cama de tezontle, donde se encuentran con más probabilidad las bacterias nitrificantes de las raíces.

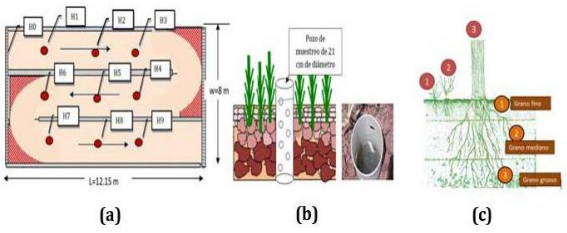


Figura 6. a) sitios de muestreo en las tres secciones del humedal. b). Estratos de tezontle en el corte vertical y pozo de muestreo. c). Corte de la raíz de la planta

Determinación de temperatura, pH y Oxígeno disuelto

La temperatura y el pH se monitorearon simultáneamente con un equipo Orion Star A325, que se introdujo con el cable en los pozos, procediendo según las normas NMX-AA-007-SCFI-2013 y NMX-AA-008-SCFI-2011, respectivamente.

Para el oxígeno disuelto (OD), se utilizó un equipo (YSI 55, Dissolved Oxygen), y el instructivo de fábrica del equipo YSI, el cual se introdujo también directamente dentro de los pozos de muestreo y siguiendo la norma NMX-AA-012-SCFI-2001.

Los cables para los muestreos se introdujeron a una profundidad aproximada de 25 cm, para llegar a las raíces de las plantas, correspondiente al segundo sustrato de tezontle.

Determinación de nitratos

El análisis de nitratos se efectuó con un equipo Complete Water Quality Laboratory DREL/2400 de Hach, mediante el reactivo NitraVer 5; para las lecturas se utilizó el programa 355 Nitrate, HR, El método químico de análisis utilizado fue el 8039 (método de reducción de cadmio). Las muestras se obtuvieron por triplicado en cada muestreo y las lecturas se efectuaron en un espectrofotómetro de luz visible DR/2400 Hach. Se siguió la norma NMX-AA-079-SCFI-2001

Determinación de nitritos

Tomando en cuenta la norma NMX-AA-154-SCFI-2011 y el manual del espectrofotómetro DR/2400 de Hach se realizó la determinación de nitritos de cada uno de los sitios de muestreo del humedal. El método utilizado fue el 8507

Determinación Amonio (NH_4^+)

La medición de este parámetro se realizó tomando en cuenta la norma NMX-AA-026-SCFI-210 y el manual del espectrofotómetro DR/2400 Hach. Se utilizó el método 10031 con el digestor Hanna.

Resultados y discusión

Por su importancia respecto al comportamiento de los derivados nitrogenados, se indican la temperatura, el pH y el OD (Crites et al, 2005 y Kadlec y Wallace, 2009). En la gráfica de la figura 7, se presenta la variación de la temperatura a lo largo de los canales del humedal y de las seis etapas de muestreos.

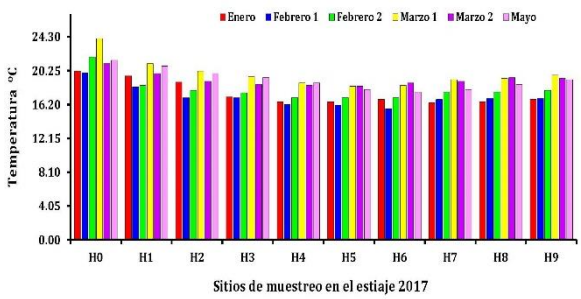


Figura 7. Variación de la temperatura en el humedal

Las variaciones en el estiaje oscilaron entre los 24 y 16.4°C. En la figura 8 se muestra la variación del pH a lo largo de los tres canales del humedal, los valores oscilaron entre 8.38 y 7.61 que fue el valor más bajo.

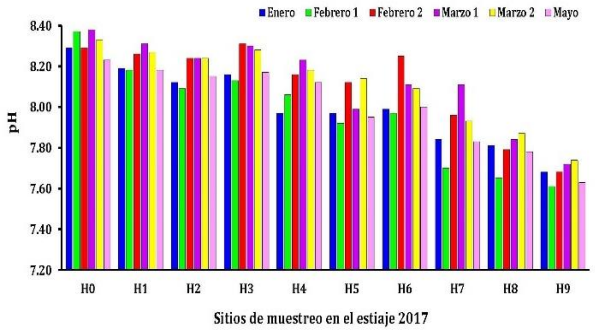


Figura 8. Variación del pH en el humedal

Finalmente, en la figura 9 se encuentra la gráfica de variación del OD, que influye fuertemente en la amonificación, donde biológicamente el nitrógeno orgánico se puede transformar en amonio, o sea en la mineralización del nitrógeno orgánico (Kadlec y Wallace, 2009).

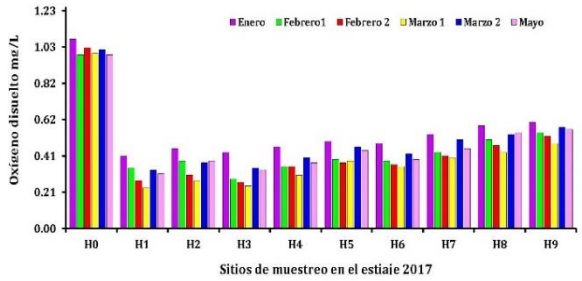


Figura 9. Variación del OD en el humedal

A continuación, se presentan los resultados de la determinación de los tres compuestos nitrogenados

Nitratos

En la tabla 1 se dan las determinaciones de los nitratos, se puede observar que a medida que avanza el flujo en los canales los valores fueron disminuyendo.

Es importante indicar que por el impulso hidráulico de las curvas peraltadas aumenta la concentración de los nitratos (sitios H3 y H4, H6 y H7), volviendo a disminuir en cada salida de las curvas correspondientes, se observó que, en el paso por el tule, la disminución de nitratos fue mejor. Posiblemente las bacterias presentes en esta planta consumen mejor a los nitratos (Crites et al, 2005, Kadlec y Wallace, 2009, González-González, 2017). Las líneas en amarillo en la tabla 1 son las zonas curvas de un canal a otro.

Tabla 1. Variación de nitratos en el estiaje en seis etapas de muestreo.

Sitios de muestreo	Nitratos (mg/L) Temporada de estiaje (2017)					
	Enero	Febrero 1	Febrero 2	Marzo 1	Marzo 2	Mayo
H0	66.75	63.83	53.17	58.67	55.83	50.33
H1	46.58	41.71	34.03	43.83	38.90	31.48
H2	32.31	30.77	26.61	28.33	24.17	21.83
H3	34.17	32.88	28.73	30.33	26.02	23.82
H4	32.42	31.08	28.12	30.16	25.63	23.17
H5	17.73	14.93	11.35	13.38	10.63	10.22
H6	18.58	17.74	14.95	14.84	12.22	11.41
H7	17.92	16.88	14.02	14.12	11.18	11.23
H8	10.72	8.31	8.08	9.03	5.96	6.06
H9	7.43	6.25	6.03	7.16	3.53	4.65

Nitritos

La tabla 2 muestra concentraciones de nitritos pequeñas respecto a los nitratos, una parte de la concentración proviene de la entrada al humedal y la otra puede ser de la reducción de los nitratos. El comportamiento en las zonas curvas presentó el mismo fenómeno que en los nitratos, donde hay en este caso un ligero aumento al entrar el flujo de agua a la curva. Sin embargo, los cambios de canal a canal se notan menos pronunciados, principalmente en la segunda curva, esto es debido a las bajas concentraciones de los nitritos (González-González, 2017). Además, que no son químicamente estables, como se puede observar en las concentraciones.

Tabla 2. Variación de nitritos en el estiaje en seis etapas de muestreo.

Sitios de muestreo	Nitritos (mg/L) Temporada de estiaje (2017)					
	Enero	Febrero 1	Febrero 2	Marzo 1	Marzo 2	Mayo
H0	0.178	0.171	0.156	0.147	0.136	0.141
H1	0.165	0.161	0.146	0.138	0.129	0.132
H2	0.160	0.157	0.141	0.129	0.121	0.124
H3	0.164	0.160	0.137	0.133	0.124	0.127
H4	0.163	0.158	0.135	0.131	0.122	0.124
H5	0.154	0.152	0.133	0.127	0.111	0.114
H6	0.158	0.155	0.137	0.131	0.114	0.119
H7	0.155	0.152	0.133	0.128	0.111	0.117
H8	0.146	0.142	0.130	0.116	0.096	0.109
H9	0.139	0.133	0.125	0.106	0.082	0.098

Ion Amonio

En la tabla 3, como en los casos anteriores se indica la variación del ion amonio en las diferentes etapas de muestreos, como en los casos anteriores debido a las curvas con peraltes de canal a canal, también se presentan en las tres secciones un aumento debido a la hidráulica en estas partes. Como indicaron Crites et al, 2005, el equilibrio entre el NH_3 y el ion NH_4^+ en el agua depende del pH y la temperatura. A pH 7 esencialmente sólo están presentes iones amonio.

En el caso de la temporada que se presenta en este trabajo, los valores de pH oscilaron entre 8.38 el valor más alto y 7.61 el más bajo y la temperatura osciló entre 24 y 16.8 ^{o}C, por lo que la especie presente es el NH_4^+, el cual puede ser eliminado del agua a través del intercambio con los detritus y los sedimentos que se formen en los medios porosos del tezontle o las paredes porosas del tabique con el que se construyó el humedal.

Kadlec y Wallace, 2009, indican que NH_4^+puede unirse al sustrato y puede liberarse fácilmente cuando cambian las condiciones químicas del agua..

Tabla 3. Variación de nitritos en el estiaje en seis etapas de muestreo.

Sitios de muestreo	Ion amonio (mg/L) Temporada de estiaje (2017)					
	Enero	Febrero 1	Febrero 2	Marzo 1	Marzo 2	Mayo
H0	128.33	121.67	119.48	134.71	118.37	125.64
H1	124.83	118.42	116.07	130.58	114.82	121.51
H2	122.53	116.06	113.85	128.02	112.09	118.48
H3	124.64	118.25	115.96	131.04	113.57	118.32
H4	115.87	114.67	108.19	122.95	109.12	112.88
H5	110.53	109	104.21	119.04	104.2	107.52
H6	114.41	117.33	107.85	119.82	107.88	109.07
H7	106.83	111.17	102.47	111.64	102.71	103.69
H8	102.97	106.42	97.63	107.82	98.77	99.04
H9	99.68	103.69	95.08	103.95	94.81	94.73

Resultados del rendimiento del humedal

En cuanto a la eficiencia del humedal en el tratamiento de los derivados nitrogenados se presentan en las siguientesn tablas el rendimiento que se obtuvo durante el estiaje del año 2017.

Rendimiento de nitratos

En la tabla 4, se obtuvo el rendimiento por etapa considerando la entrada del agua residual en el punto H0 y la salida en el punto H9.

En general hubo un buen rendimiento en el tratamiento, considerando la temperatura, el pH y aunque el OD fue bajo y la MO es la primera en agotarlo, tanto el carrizo y mejor aún el tule, han sido plantas adecuadas para el tratamiento de los nitratos. Lo que significa que las plantas lo toman como nutriente.

Tabla 4. Porciento del redimiento en las seis etapas del humedal respecto al tratamiento de los nitratos.

Sitios de muestreo	Rendimiento Nitratos (%) Temporada de estiaje (2017)					
	Enero	Febrero 1	Febrero 2	Marzo 1	Marzo 2	Mayo
H0	66.75	63.83	53.17	58.67	55.83	50.33
H9	7.43	6.25	6.03	7.16	3.53	4.65
% rendimiento	88.87	90.21	88.66	87.80	93.68	90.76

Rendimiento de nitritos

A continuación se presenta en la tabla 5, el % de redimiento de los nitritos, aunque las concentraciones fueron bajas en general, el rendimiento fue bajo los mejores rendimeintos fueron en las medidas de marzo 2 y en mayo. Las plantas tuvieron dificultad para el tratamiento de los nitritos.

Tabla 5. Porciento del redimiento en las seis etapas del humedal respecto al tratamiento de los nitritos.

Sitios de muestreo	Nitritos (%) Temporada de estiaje (2017)					
	Enero	Febrero 1	Febrero 2	Marzo 1	Marzo 2	Mayo
H0	0.178	0.171	0.156	0.147	0.136	0.141
H9	0.139	0.133	0.125	0.106	0.082	0.098
% rendimiento	21.91	22.22	19.87	27.89	39.71	30.50

Rendimiento de ion amonio

Finalmente en la Tabla 6, se presentan los porcentajes de rendimiento en cada etapa del tratamiento del amonio, se puede observar que también fueron bajos.

Tabla 6. Porciento del redimiento en las seis etapas del humedal respecto al tratamiento del ion amonio.

Sitios de muestreo	Ion amonio (%) Temporada de estiaje (2017)					
	Enero	Febrero 1	Febrero 2	Marzo 1	Marzo 2	Mayo
H0	128.33	121.67	119.48	134.71	118.37	125.64
H9	99.68	103.69	95.08	103.95	94.81	94.73
% rendimiento	22.33	14.78	20.42	22.83	19.90	24.60

Según Kadlec y Wallace, 2009, el amoníaco adsorbido está unido libremente al sustrato y puede liberarse fácilmente cuando cambian las condiciones químicas del agua, por un lado por otro es la presencia de amonificación que puede ocurrir aeróbica y anaeróbicamente y que la mineralización es más rápida en la zona oxigenada.

Es importante indicar que en función de esto, se ha adaptado una laguna de estabilización que funciona en contínuo después del humedal y para aún mejorar el tratamiento total del agua es importante adecuar un sistema de pulimento que puede ser oto humedal subsuperficial pero de flujo vertical (Figura 1c), en el cual es posible sembrar otro tipo de plantas hidrófitas, como lo indican Jaramillo-Gallego, et al., 2016, que puede incluso de valor comercial como, por ejemplo el Alcatráz (*Zantedeschia aethiopica*), Anturia o Anturio (*Anthurium andreanum* y/o Iris de agua (*Iris pseudoacorus*) y/o el Ave del paraíso (*Strelitzia reginae*), que pueden rolarse por temporadas.

Conclusiones

Es importante dada la economía, principalmente en sitios como los rurales y que cuentan con espacio físico y dificultades económicas, experimentar los tratamientos de aguas residuales mediante humedales, que la misma población con asesoramiento social y técnico puede cuidar y mantener.

Respecto a los resultados, se notó que el humedal trató con mejor éxito a los nitratos, tanto los nitritos y el ion amonio presentaron más dificultad de tratamiento, esto se puede deber a que el OD se agota más rápido en la oxidación de la materia orgánica, ya que el origen del agua residual es municipal y no hay suficiente para completar la oxidación de los nitritos y ion amonio, ya que el tipo de humedal se comporta como un sistema casi facultativo o las bacterias existentes atacan más rápido a los nitratos.

Referencias

Barceló-Quintal, I.D., J. Osornio-Berthet, L.J., Rivas-Hernández, A., García-Martínez, M., García-Albortante, J., Hernández-Moreno, A., Solís-Correa, H.E. (2015). Modificación para mejorar la eficiencia de remoción de contaminantes en un humedal sub-superficial de flujo horizontal. Memorias del Segundo Congreso Nacional AMICA. Puebla, Puebla, pp 1-5.

Barceló-Quintal, I. D.; García Martínez, M.; Osornio-Berthet, L. J. MX Patente 396861 2022.

Calvo S. (2011). Bacterias simbióticas fijadoras de nitrógeno. Tesis de licenciatura en Biología, Universidad de Salamanca. Pp. 173-186.

Crites, R., Gunther, D., Kruzic, A., Pelz, J., & Tchobanoglous, G. (1988). Design manual: Constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater treatment. *EPA 625/1.88/022. Office of Research and Development.* Washington D.C.

Crites R.W., Middlebrooks, E. J. y Reed S.C. (2005). Natural Wastewater Treatment Systems. Engineering & Technology. 1st Edition. Boca Raton, CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420026443

Galeana, J. (2011). Evaluación de la eficiencia de un sistema humedal - laguna de maduración - humedal de pulimento. Proyecto Terminal de Ingeniería Ambiental. UAM-Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

García, J., Chiva, J., Aguirre, P., Álvarez, E., Pau J. P., Mujeriego, R. (2004). Hydraulic behavior of horizontal subsurface flow constructed wetlands with different aspect ratio and granular medium size. *Ecological Engineering*, 23, 3(3), 177-187
DOI 10.1016/j.ecoleng.2004.09.002

García, J., Rousseau, D.P. L., Morató, J., Lesage, E., Matamoros, V., Bayona, J.M. (2010). Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. *Critical Reviews* in *Environmental Science and Technology*, 40 (7), 561-661

González, G.J.T. (2017). Determinación de la eficiencia del tratamiento de aguas residuales municipales mediante un humedal modificado mediante las constantes cinéticas de parámetros fisicoquímicos. Tesis de maestría. Posgrado en Ciencias e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México.

Hammer, D.A., Bastian R.K. (1989). Wetland Ecosystems: Natural Water Purifier In: Constructed Wetlands for Wastewater Treatment–Municipal, Industrial and Agricultural. D.A. Hammer (ed.), Lewis Publishers, Inc., Michigan.

Hoffmann H., Platzer C.H., Winker M., von Muench E. (2011). Technology review of constructed wetlands Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. *Agencia de la Cooperación Técnica Alemana (GTZ)*. Consultado el 12 de abril de 2017. https://www.giz.de/de/html/index.htm

Jaramillo-Gallego ML, Agudelo-Cadavid RM, Peñuela-Mesa GA. (2016). Optimización del tratamiento de aguas residuales de cultivos de flores usando humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal. *Rev. Fac. Nac. Salud Pública*, 34(1), 20-29.

Kadlec, R.H., y Wallace, S. (2009). Treatment wetlands.2nd Edition. CRC Press; E.U.A.

Kim, J., Warnock, A., Ivanov, V. Y., Katopodes, N.D. (2012). Coupled modeling of hydrologic and hydrodynamic processes including overland and channel flow. *Advances in WaterResources*, 37 (4), 104-126. Consultado el 7 de mayo de 2017.
DOI:10.1016/j.advwatres.2011.11.009

Llagas, C.W.A., Gómez, E G. (2006). Diseño de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales en la UNMSM. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*, 15 (17), 85-96.

Manahan, S.A. (1999). Environmental Chemistry. Ed. Lewis Publishers, 7th edition. Pp 65-74.

Norma Mexicana NMX-AA-012-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.

Norma Mexicana NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de agua-medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.

Norma Mexicana NMX-AA-154-SCFI-2011. Análisis de agua–determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales, residuales, residuales tratadas y marinas. Método de prueba.

Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua-determinación del pH. Método de prueba.

Norma Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2013. Análisis de agua–medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.

Osornio-Berthet, L.J., Barceló-Quintal, I.D., López-Chuken U.J., García-Martínez, M, Beltrán-Rocha, J.C, Solís-Correa, H.E. (2016). Treatment efficient of municipal wastewater by a subsurface horizontal flow wetland modified to rural communities in Mexico. Proceeding en IWA Specialist Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control-ICW, Gdańsk, Polonia

Osornio-Berthet, L.J., Barceló-Quintal, I.D., García-Martínez, M., Solís-Correa, H.E, González-González, J.T. (2017). Treatment of Municipal Wastewater by Subsurface Flow Wetlands Modified to Rural Communities in Mexico. *British Journal of Applied Science & Technology,* 19(2), 1-13.

Osornio, B.L.J. (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. Posgrado en Ciencias e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México.

Paul, E.A., Clark, F.E. (1996). Soil Microbiology and Biochemistry. 2nd Edition, Academic Press, London

Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas J.J., Becares, E. (2007). Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: A comparative study. *Ecological Engineering*, 30(4): 312-319. DOI:10.1016/j.ecoleng.2007.04.005

Reed, S. (1993). Subsurface flow constructed wetlands for wastewater treatment. *EPA,* 832-R-93-008.

Reed, S., Crites, R. W., Middlebroks, E. J. (1995). Natural System for Waste Management and treatment. McGraw – Hill Inc. (2da. ed.), New York. Pp. 431.

Rivas, A., Barceló-Quinta, I., Moeller, G.E. (2011). Pollutant removal in a multi-stage municipal wastewater

treatment system comprised of constructed wetlands and a maturation pond, in a temperate climate. *Water Science & Technology*, 64 (4), 980-987.

van de Graaf A.A., Bruijn P., Lesley A Robertson L.A., Jetten M.SM. (1996). Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 142 (8), 2187-2196

Rivas, A., Pozo, F. (2005). Instalación, operación y transferencia de un humedal experimental de 0,5 lps en Cucuchucho, Mich. (2da etapa). Informe final. IMTA-FGRA-SEMARNAT

Vyzamal J. (2005a). Ecological Engineering.25, 5, Pages 475-477, Editorial Elsevier https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.07.002

Vyzamal, J. (2005b). Constructed wetlands for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 5, 475–477.

Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Enviro,* 380, 48–65.

Identificación de los parámetros críticos del agua del Lago Tláhuac-Xico para su uso en riego

García Martínez Maribel, Antúnez Romero Cielo Emilyssa, Hernández Fydrych Vianka Celina, Rojas Zamora Ulises, Guzmán Rangel Georgina, Ramírez-Quirós Yara*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: yararq@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4078-210X

Recibido:
12/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Calidad del agua, agua de riego, lago Tláhuac-Xico

Keywords:
Water quality, irrigation water, Tláhuac-Xico creek

RESUMEN

En este proyecto se evaluaron diferentes parámetros de calidad del agua para el uso en riego agrícola. Se realizaron dos muestreos en el lago Tláhuac-Xico para evaluar su calidad como agua de riego en las parcelas aledañas, que forman parte de los suelos de conservación del sur de la CDMX. Se identificaron mediante análisis fisicoquímicos los parámetros críticos en el agua del lago, es decir, aquellos que puedan impactar o alterar las condiciones normales de calidad de los suelos de cultivo. De acuerdo con los análisis realizados el agua del lago presenta alta concentración de sales disueltas, materia orgánica, así como gran cantidad de sólidos suspendidos totales, dado el panorama presente de calidad del agua en el lago, la irrigación directa no es recomendable para las parcelas, pues el desarrollo de los cultivos de la zona se vería afectados por la mala calidad del agua. Es necesario implementar un sistema de tratamiento para el mejoramiento de la calidad del agua que presenta el lago actualmente.

ABSTRACT

In this project, different water quality parameters of the Tláhuac-Xico Lake were evaluated to assess its potential use for irrigation in nearby fields, considered as conservation soils in southern Mexico City. Physicochemical analyses were conducted to identify critical values in water quality that could impact the productivity conditions of agricultural soils. The results indicate that the lake's water contains high concentrations of dissolved salts, organic matter, and total suspended solids, making direct irrigation unsuitable for the fields. The high salinity of the water could negatively impact crop development in the area. Implementing a treatment system to improve water quality is essential, particularly to prevent soil salinization in agricultural fields. It is recommended give priority to decentralized and community-operated treatment systems.

Introducción

El 80% del volumen de agua suministrada en los hogares de la CDMX es descargada directamente al drenaje (SACMEX, 2019), convirtiendo a las aguas residuales en un serio problema ambiental. El 62% del total de aguas residuales tratadas se utiliza para el riego agrícola de la zona sur y sur poniente de la CDMX, en donde se encuentran la mayoría de los suelos de conservación que abastecen entre el 60 y 70% de los mantos acuíferos de la CDMX.

La zona de Tláhuac, ubicada al sureste de la Ciudad de México, antiguamente pertenecía a la región lacustre del Lago Chalco. Durante el Porfiriato, esta zona fue desecada con la finalidad de convertirla en zona agrícola y, en la época de la Revolución, se otorgó el reparto ejidal de estas tierras. En 1984 inició la operación de 14 pozos denominados Sistema Mixquic-Santa Catarina (SMSC) en la planicie de Chalco, debido a la presencia de manantiales en la zona (Ortiz, 2007).

La sobreexplotación de los mantos acuíferos provocó hundimientos del suelo, acumulando agua de lluvia y aguas residuales, dando lugar a la formación del Lago Tláhuac-Xico. En el transcurso de los años, gran parte de las parcelas cercanas al Lago han sufrido inundaciones a causa de las lluvias y a los vertimientos de aguas residuales industriales y urbanas, afectando los sembradíos de las comunidades agrícolas. Adicionalmente, los problemas de calidad química y biológica del agua como el aspecto del agua por la alta disponibilidad de nutrientes (eutrofización), la concentración de sales y contaminantes, los niveles altos en parámetros biológicos (coliformes), ocasionados por las descargas de aguas residuales en el lago, la pérdida de vegetación y la reducción de aves migratorias y endémicas del país, han impactado al equilibrio del ecosistema, a los servicios ambientales que proporciona y a las comunidades cercanas en la zona de Tláhuac (Ortiz, 2007).

La zona agrícola de la ribera norte del Lago Tláhuac-Xico, perteneciente al ejido de San Pedro Tláhuac, cuenta con una red de distribución de agua tratada proveniente de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) Cerro de la Estrella, sin embargo, no siempre se recibe el aporte necesario para abastecer las necesidades de riego de las parcelas del ejido. Por tal motivo, resulta de interés encontrar la forma de tratar el agua del lago para que se pueda usar en el riego de dichas parcelas. La caracterización del agua del lago y la identificación de sus parámetros críticos, es decir, aquellos que salgan de la normatividad para su uso en riego, apoyarán en la toma de decisiones para el diseño de sistemas de tratamiento que permitan aprovechar el agua del lago para dicho fin.

Metodología

Toma de muestras

Para llevar a cabo los muestreos se siguió la guía de muestreo de aguas residuales PROY-NMX-003/3-SCFI-2008. Se realizaron dos muestreos de agua en la laguna III del lago Tláhuac-Xico, el primero se llevó a cabo en julio del 2023 y el segundo en agosto del mismo año. En ambas ocasiones se colectaron muestras de agua en dos puntos de la laguna (Figura 1).

El primer punto (A) se estableció cercano a la orilla este de la laguna, con coordenadas 19°16'05"N 98°58'26"W.

El segundo punto (B) se ubicó hacia el centro de la laguna, con coordenadas 19°16'09"N 98°58'34"W. En ambos muestreos, para cada punto muestreado se colectó aproximadamente 1.5 L de muestra (en envases de 1L y ½ L), de los cuales 0.5 L se acidificó inmediatamente a pH=2 con ácido sulfúrico concentrado para la conservación de la muestra en los análisis de DQO.

El primer muestreo se realizó en dos tiempos, durante la mañana y alrededor del mediodía, y el segundo muestreo se llevó a cabo en tres tiempos: mañana, mediodía y por la tarde. Las muestras se mantuvieron en hieleras durante el muestreo y posteriormente se refrigeraron a 3 °C.

Todas las muestras de agua tomadas se analizaron de forma independiente.



Figura 1. Esquema de situación de Laguna III y puntos de muestreo.

Determinaciones in situ

Durante los muestreos de agua se determinaron in *situ* los parámetros de temperatura, pH y conductividad eléctrica utilizando un sensor multiparamétrico portátil (Conductronic, modelo PC 18). Las lecturas se tomaron a una profundidad de 0.5 m registrando el valor de los parámetros una vez que la lectura se estabilizaba.

Análisis fisicoquímicos del agua

Los análisis de las muestras de agua se realizaron conforme a los procedimientos del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater *(APHA, 2005), a* menos que se indique lo contrario.

Demanda química de oxígeno (DQO)

Se realizó por reflujo con dicromato ($Cr_2O_4^{2-}$) en presencia de ácido sulfúrico y sulfato de plata. La muestra de agua residual acidificada se filtró y centrifugó a 2500 rpm durante 5 min para determinar DQO soluble. Una muestra sin filtrar se utilizó para determinar DQO total. Se añadieron 2 mL de muestra a un tubo Hach y se realizó una digestión asistida por calor a 150°C por 2 horas. Las muestras se midieron por espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda máxima de 620 nm (m0.004=; b=0.033; R^2=0.99). Cada muestra se analizó por duplicado.

Amonio (NH_4)

El procedimiento se llevó a cabo mediante el método del azul de indofenol. La muestra de agua residual se filtró y centrifugó 2500 rpm durante 5 min. Se añadieron 5 mL de muestra a un tubo Hach y se dejó reaccionar en la oscuridad por 2 horas, en presencia de citrato alcalino, hipoclorito de sodio, fenol y nitroprusiato de sodio, Las muestras se midieron por espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda máxima de 640 nm (m=0.0011; b=0.0127; R^2=0.99). Cada muestra se analizó por duplicado.

Ortofosfatos (PO_4^{-3})

El ion ortofosfato (PO_4^{-3}), se determinó por el método Murphy-Riley, midiendo la cantidad de azul de molibdeno a una longitud de onda máxima de 880 nm. La muestra de agua residual se filtró y centrifugó a 2500 rpm durante 5 min. Se añadieron 5 mL de muestra a tubos Hach se dejaron reaccionar por 30 minutos en presencia de una solución de ácido molíbdico, ácido ascórbico y antimonio trivalente, con pH ácido. Las muestras se midieron por espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda máxima a 880 nm (m=0.0001; b=0.0053; R^2=0.99). Cada muestra se analizó por duplicado.

Fósforo total

El fósforo orgánico e inorgánico se convirtieron en ortofosfatos agregando 50 mL de agua residual, sin centrifugar, en matraces Erlemeyer para digerir con ácido sulfúrico y persulfato de amonio, calentando a 180°C hasta reducir su volumen a 20 mL. El resultado de la digestión se trató por el método Murphy-Riley para medir el azul de molibdeno como se indicó en el procedimiento anterior, utilizando la misma curva de calibración. Cada muestra se analizó por duplicado.

Alcalinidad

La capacidad del agua de resistir los cambios de pH cuando se adiciona un ácido. Se determinó en una muestra de 50 mL mediante una titulación potenciométrica con ácido sulfúrico estandarizado a 0.02 N hasta un pH de 4.3 como punto final. Cada muestra se analizó por duplicado.

Dureza

Para este parámetro se siguió el procedimiento de la Norma Mexicana, NMX-AA-072-SCFI-2001, mediante análisis volumétrico con EDTA 0.01 M a pH de 10. El volumen de muestra fue de 50 mL y se utilizó negro de eriocromo T como indicador. Cada muestra se analizó por triplicado.

Sólidos Totales

Para la determinación gravimétrica se utilizaron cápsulas de porcelana llevadas a peso constante en la mufla a 550°C durante media hora. Se colocaron 15 mL de muestra en cada cápsula, y se secaron en estufa a 100°C durante 24 h. Posteriormente, se registró el peso de las cápsulas atemperadas y se llevaron a la mufla para calcinarlas a 550°C durante 30 min. Una vez que se enfriaron, se pesaron por última vez. Para obtener las concentraciones de sólidos totales (ST), sólidos totales fijos (STF) y sólidos totales volátiles (STV), se utilizaron las siguientes fórmulas:

ST= peso de la muestra a 100°C (g) - peso sin muestra a 550 °C (g) / Volumen de muestra (L)

STF = peso con muestra a 550 °C (g) - peso sin muestra a 550 °C (g)/ Volumen de muestra (L)

STV = ST – STF

Sólidos disueltos totales

Se utilizó la misma cantidad de muestra y el mismo método descrito para los sólidos totales aplicado a una muestra centrifugada a 2500 rpm durante 5 minutos y utilizando crisoles de porcelana a peso constante. Para obtener las concentraciones de los sólidos disueltos totales (SDT), sólidos disueltos fijos (SDF) y sólidos disueltos volátiles (SDV), se emplearon las siguientes ecuaciones:

SDT (g/L) = peso de la muestra a 100°C (g) - peso sin muestra a 550 °C (g) / Volumen de muestra (L)

SDF (g/L) = peso con muestra a 550 °C (g) - peso sin muestra a 550 °C (g)/ Volumen de muestra (L)

SDV (g/L) = ST (g) - STF (g)

Sólidos suspendidos totales

Los sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) se determinaron de forma indirecta mediante las siguientes diferencias:

SST (g) = ST (g) - SDT (g)

SSF (g) = STF (g) - SDF (g)

SSV (g) = STV (g) - SDV (g)

Resultados y discusión

Parámetros fisicoquímicos *in situ*

Temperatura

La temperatura presentó valores consistentes en los dos muestreos de 23.0 (±1.9) °C por la mañana y 26.9 (±1.3) °C al mediodía (Tabla 1). Las temperaturas máximas se registraron al mediodía debido al aumento de la incidencia de los rayos solares sobre el agua superficial y subsuperficial. En el primer muestreo no se reportaron valores de los parámetros de estudio correspondientes al turno vespertino por las condiciones climáticas desfavorables de ese día, que impidieron la toma de muestras.

pH

La variabilidad del pH respecto de los dos muestreos fue de 0.8 unidades de pH alrededor de un valor promedio de 10.1. El rango permisible de pH para las descargas de aguas residuales es de 6 a 9 unidades (SEMARNAT, 2022). Se puede observar que en plena temporada de lluvia el aumento de la temperatura se acompaña del aumento en los valores de pH, como se ha reportado para sistemas con estratificación térmica en los que el aumento de temperatura promueve el metabolismo del fitoplancton y produce un abatimiento del CO_2 disuelto en el agua superficial (Marín, 2003). En cambio, al inicio de lluvias el valor del pH experimenta una disminución asociada a los horarios de mayor temperatura, lo que puede asociarse con una la mayor concentración de sales y la solubilidad limitada del oxígeno en el agua, provocando la proliferación de especies reductoras (Marín, 2003). No obstante, el pH de la laguna permanece siempre mayor a 7 (Tabla 1). Los valores de pH previamente reportados para este sitio son de 9.56 en septiembre y octubre de 2019, y de 8.69 en marzo de 2022 (CORENADR, 2021). Aunque estos datos son inferiores a los determinados en este trabajo, corroboran la naturaleza alcalina del agua de la Laguna III. Los valores altos de pH favorecen a la proliferación de bacterias, algas, y turbidez en el agua (Hansen, 2002).

En términos del uso para el riego agrícola, un agua con valores de pH superiores a 6.5 provoca que la planta no pueda absorber los nutrientes de manera correcta ya que macronutrientes como Mg^{2+} y Ca^{2+} forman sales insolubles y quedan retenidos en el suelo (Cisneros et al., 2018).

Conductividad eléctrica (CE)

La CE también fue consistente entre el primer y segundo muestreo con un valor promedio de 2.2 (±0.4) mS/cm (Tabla 1), coincidiendo con lo reportado por CORENADR en 2019 y 2022. El valor más alto (2.8 mS/cm) se registró antes de la temporada de lluvias en el horario de mayor incidencia solar, cuando se espera que la evaporación del agua del sistema sea máxima. Los valores comunes de CE del agua de riego se encuentran entre 0.5 y 3 mS/cm, dependiendo del tipo de cultivo al que están destinadas. En general, la CE está relacionada con la alta concentración de sales en el agua, restringiendo su uso para riego agrícola por el riesgo de dañar el crecimiento de las plantas y de generar procesos de sodicación y salinización en el suelo (Mula, 2014).

Tabla 1. Temperatura, pH, y conductividad eléctrica (CE), determinados en los muestreos realizados.

Visita	Muestras	T (°C)	pH	C.E. (mS/cm)
Julio	Punto A (am)	20.4	11.56	2.40
	Punto A (md)	27.1	9.46	2.83
	Punto B (am)	24.5	10.28	2.25
	Punto B (md)	25.0	9.10	2.44
Agosto	Punto A (am)	23.5	9.68	2.35
	Punto A (md)	27.4	11.02	1.67
	Punto A (pm)	23.4	9.67	1.84
	Punto B (am)	24.3	9.84	2.69
	Punto B (md)	28.0	11.04	1.53
	Punto B (pm)	21.7	9.72	2.36

Parámetros fisicoquímicos *ex situ*

DQO

Los resultados de la DQO total presentan claras diferencias entre el primer y segundo muestreo en cuanto a magnitud y comportamiento. En cambio, la DQO soluble tiene un comportamiento notablemente regular tanto en el primer y segundo muestreos, como a lo largo de la jornada con un valor promedio de 268 (±25) mg/L (Tabla 2).

Tabla 2. DQO, fósforo total, ortofosfatos y amonio durante el primer y segundo muestreo.

Visita	Muestras	DQO (mg/L)		P_T (mg/l)	PO_4 (mg/l)	NH_4 (mg/l)
		Directa	Soluble			
Julio	Punto A (am)	690.4	208.0	2.7	1.6	1.8
	Punto A (md)	490.4	259.8	3.1	1.6	1.84
	Punto B (am)	648.0	278.6	3.1	1.8	1.41
	Punto B (md)	558.6	278.6	2.9	1.0	3.04
Agosto	Punto A (am)	328.0	280.9	3.3	1.1	0.12
	Punto A (md)	600.9	259.8	3.3	0.6	0.15
	Punto A (pm)	415.1	295.1	3.3	0.3	0.02
	Punto B (am)	495.1	266.8	3.5	1.4	0.12
	Punto B (md)	610.4	292.7	3.5	0.8	0.18
	Punto B (pm)	511.5	276.2	3.7	0.6	0.27

Este contraste en el comportamiento del parámetro con las diferentes condiciones de muestreo indica que es la cantidad de sustancias orgánicas suspendidas (no solubles) químicamente oxidables la que sufre cambios en función del régimen de lluvia y de la hora del día. La DQO es un indicador de la cantidad de sustancias provenientes de descargas no municipales, aunque su valor también puede verse afectado por una alta concentración de materia orgánica. Se puede interpretar que antes de la época de lluvias la concentración de materia orgánica en el agua es mayor por la evaporación del medio. Sin embargo, dadas las condiciones a las que está sometida la Laguna III, no se puede descartar que el régimen de descarga de aguas negras domésticas y las dinámicas de los factores bióticos del sistema (i.e. microrganismos y algas) interactúen para contribuir en la variabilidad de este parámetro (CONAGUA, 2012).

Aun tomando en cuenta el valor más alto, la DQO es apenas el 65% del valor reportado por la CORENADR en 2021 con 1024.8 mg/L de DQO, indicando una disminución de la demanda química de oxígeno durante el periodo que separa a ambas determinaciones. No obstante, los reportados son superiores al límite máximo permisible para el uso de agua residual en riego el cual es de 180 mg/L (NOM-001-SEMARNAT-2021).

Amonio (NH_4)

Las concentraciones promedio de amonio varían drásticamente entre el primer y el segundo muestreo por más de un orden de magnitud (Tabla 2). Las concentraciones de NH_4 en las muestras tomadas en la orilla de la laguna (A) en el primer muestro se mantienen constantes durante la jornada, mientras que las tomadas agua a dentro (B) presentan variabilidad en los diferentes horarios. La concentración más elevada de ambos muestreos fue de 3.04 mg/L, en la época de secas, a medio día. La presencia de amonio en el agua residual puede proceder del uso de fertilizantes y de la emisión de aguas de origen industrial, también puede estar relacionada con el metabolismo anaerobio (Olivares, 2014). En tanto que no se conozca el origen del NH_4 de la Laguna III, no se puede tener certeza de la causa de estas variaciones. Las concentraciones mayores a 2 mg/L en agua de este compuesto, alteran la vida acuática, son tóxicas y pueden dañar la vegetación especialmente a niveles elevados de pH y temperatura. No se encuentran datos de concentraciones límites de NH_4 en agua residual para el riego dentro de la legislación mexicana.

Fósforo total y Ortofosfatos (PO_4^{-3})

Las concentraciones promedio de fósforo total son semejantes entre los dos muestreos con un promedio de 3.2 (±25) mg/L. Aún la concentración más elevada obtenida en el muestreo se encuentra por debajo del límite máximo permitido en la normatividad mexicana, de 10 mg/L (NOM-001-SEMARNAT-2021). Los ortofosfatos representan la fracción biodisponible del fósforo total. El valor de o-fosfatos en el primer muestreo, representa aproximadamente la mitad de la concentración de fósforo total en los valores obtenidos para el primer muestreo, mientras que en el segundo muestreo esta diferencia se enfatiza hasta tener menos de un tercio del fósforo total en forma de o-fosfatos (Tabla 2). Los ortofosfatos sirven de nutrientes y provienen del uso de fertilizantes. Dados los resultados, la concentración de ortofosfatos en el agua no es preocupante (Maldonado, 2021).

Alcalinidad y Dureza

Tanto la alcalinidad (en mg/L de $CaCO_3$) como la dureza del agua presentan un comportamiento constante en los dos muestreos, con valores respectivos de 364 (±25) y 425 (±33) mg/L (Tabla 3). No se observan diferencias significativas entre los diferentes horarios de muestreo. Dado que la dureza presenta valores mayores que la alcalinidad, en congruencia con los elevados valores de CE, se puede esperar la presencia de aniones no alcalinos como cloruros, nitratos sulfatos y los mismos fosfatos.

La CORENADR, (2021), reportó valores promedio de alcalinidad de 645 mg/L de $CaCO_3$, esto demuestra un ablandamiento del agua cercano al 50%. Los valores de dureza reportados por la CORENADR en 2021 (370 mg/L de $CaCO_3$) son ligeramente menores a los aquí reportados. El rango ideal para la alcalinidad total ronda aproximadamente entre 30 a 100 mg/L, pero en niveles de 150 mg/L puede resultar incluso beneficioso para algunas plantas. Para el crecimiento de las plantas, las concentraciones moderadas de dureza están entre 100 y 150 mg/L, las altas concentraciones ocasionan acumulación y taponamiento en los sistemas de riego y las bajas concentraciones incrementan la necesidad de usar más fertilizante en la agricultura. Tanto alcalinidad como dureza son propiedades estrechamente relacionadas con la composición química del suelo, que puede actuar como suministro constante de Ca, Mg y especies alcalinas para el agua de la laguna.

Sólidos (ST, SDT, SST)

La cantidad de sólidos totales (ST) se mantiene constante en los diferentes tiempos de muestreo. La mayor proporción de sólidos corresponde a la fracción disuelta (SDT) con el 85.5% de los ST (Figuras 1 y 2), demostrando el alto contenido de sales que se refleja en los elevados valores de CE. Notablemente, la concentración de SDT disminuye durante el muestreo de agosto, cuando las lluvias ya han estado presentes durante más tiempo. Esta situación refleja que las sales solubles no provienen directamente del suelo (o sedimentos) en contacto con el agua de la laguna. En cambio, el agua puede ser el vehículo para la salinización del suelo. En el acuerdo por el que se establecen los criterios de la calidad del agua, CE-CCA-001/89, se establece que el límite máximo de concentración para SDT en agua que se destina para riego es de 500 mg/L, y comparándolo con los resultados obtenidos se observa que estos exceden el límite establecido, por lo que se puede considerar un parámetro crítico.

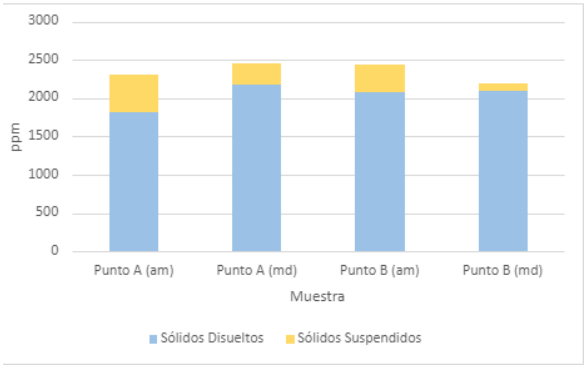


Figura 2. Concentración de sólidos totales durante el primer muestreo en julio2023.

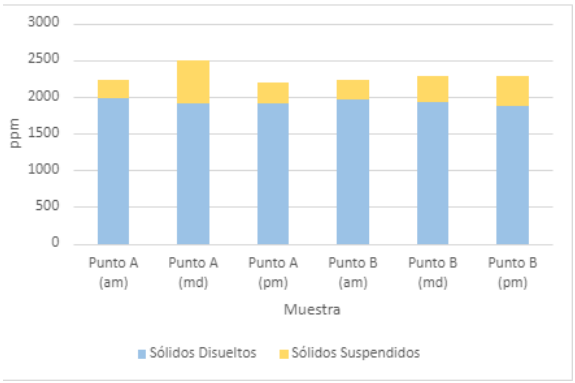


Figura 3. Concentración de sólidos totales durante el segundo muestreo en agosto 2023.

Los sólidos suspendidos totales (SST) tienen mayor peso en la normatividad vigente debido a que pueden ser nocivos al ambiente y a que están conformados por sales inorgánicas. En la NOM-001-SEMARNAT-2021 se establecen tres valores para aguas destinadas al riego: Promedio Mensual = 100 mg/L, Promedio Diario = 120 mg/L y Volumen Inmediato = 140 mg/L. Conforme a los resultados obtenidos se puede observar que éstos exceden los límites establecidos, por lo que también se pueden considerar un parámetro de interés.

Tabla 3. Alcalinidad y dureza durante el primer y segundo muestreo.

Visita	Muestras	Alcalinidad mg/l $CaCO_3$	Dureza mg/l $CaCO_3$
Julio	Punto A (am)	396	467.41
	Punto A (md)	388	447.39
	Punto B (am)	374	407.35
	Punto B (md)	300	461.40
Agosto	Punto A (am)	362	425.37
	Punto A (md)	366	358.31
	Punto A (pm)	364	440.38
	Punto B (am)	368	431.38
	Punto B (md)	364	395.34
	Punto B (pm)	360	416.36

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en los análisis fisicoquímicos para determinar la calidad del agua para su uso en el riego, se encontró que el alto contenido de sales es el parámetro fisicoquímico más desfavorable en el agua de la Laguna III del Lago Tláhuac-Xico para su aplicación como agua de riego.

La conductividad eléctrica fue el principal indicador para diagnosticar este problema.

Se alcanzó un valor mínimo promedio de 1.60 mS/cm, siendo un indicativo de la alta concentración de sales, lo que lo hace no recomendable el uso directo de esa agua en riego. Otro parámetro crítico es el contenido de sólidos disueltos totales (2141.50 mg/L), que está directamente relacionado con la alta conductividad eléctrica, y confirma el problema de salinidad del agua. Aunado a esto, el contenido de sólidos suspendidos totales 471.67 mg/L, los cuales sobrepasan los límites máximos permisibles establecidos en las normas de calidad del agua residual descargada a suelos de uso agrícola, por lo que se hace indispensable establecer un plan de tratamiento para que esta agua pueda ser aprovechada por las comunidades agricultoras del lugar (NOM-SEMARNAT-001-2021).

De no llevarse a cabo el tratamiento del agua, antes de aplicarla como agua de riego, se afectarían significativamente los cultivos de la zona, reduciendo su rendimiento, causando pérdidas económicas en la comunidad y conduciendo a la necesidad de tratamientos posteriores para la recuperación de los suelos que sufrirían un proceso de salinización. Más allá del impacto económico, está el impacto ecológico en el sistema lagunar que alberga diferentes especies como el pato mexicano *(Anaz diazi),* pato cucharo *(Spatula clypeata),* pato golondrino *(Anas acuta),* colibrí *Amazilia,* garza ganadera *(Bubulcus ibis),* gavilán rastrero *(Circus hudsonius),* pelicano blanco *(Pelecanus erythrorhynchos),* cuyo equilibrio se pone en riesgo al aumentar la cantidad de suelo salino de la zona.

Dadas las características socioeconómicas de la comunidad, se requiere que las propuestas de esquemas de tratamiento para el agua de la laguna sean de baja inversión, requieran poco mantenimiento y se puedan operar directamente por los ejidatarios de la zona, por lo que las alternativas más prometedoras constarían de sistemas descentralizados de tratamiento de agua.

Agradecimientos

A la Comisión de Recursos Naturales y Desarrollo Rural (CORENADR) de la CDMX, por el apoyo recibido.

A la Comisaría Ejidal de San Pedro Tláhuac por facilitarnos el acceso a los terrenos ejidales.

Referencias

APHA. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Ed. American Public Health Association.

Cisneros Estrada, O. X., Guzmán Bejarano, L. F., & Marka Saravia, L. (2018). GUÍA TÉCNICA PARA EL REÚSO DE AGUAS RESIDUALES EN LA AGRICULTURA (2da ed.). Ministerio de Medio Ambiente y Agua.

Hansen, P. (2002). Effect of high pH on the growth and survival of marine phytoplankton: Implications for species succession. *Aquatic Microbial Ecology. 28*(3):279-288.

Maldonado Y. (2021). Fosfatos minerales. 11 mayo 2024. https://geologiaweb.com/minerales/ fosfatos/

Marín G. R. (2003). Fisicoquímica y Microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y Control de Calidad de aguas. Ed. Díaz de Santos.

Olivares P. M. (2014). Calidad de las aguas residuales. ANEAS. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de https://www.cmic.org.mx/comisiones/Sectoriales/infraestructurahidraulica/2015/ANEAS_PRESENTACIONES2014/Presentaciones%20C%20y%20T/8%20Calidad%20del%20Agua/Calidad%20de%20las%20aguas%20residuales%20ANEAS%20XXVIII%20Convencion%20MXOP.pdf

Ortiz Z. D., Ortega G. A. (2007). Origen y evolución de un nuevo lago en la planicie de Chalco: implicaciones de peligro por subsidencia e inundación de áreas urbanas en Valle de Chalco (Estado de México) y Tláhuac (cdmx). Investigaciones geográficas, 64: 26-42.

Ramalho, R. S. (2003). Tratamiento de Aguas Residuales. Editorial Reverté, S.A.

Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. (1989). Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Aguas CE-CCA-001/89. Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4837548&fecha=13/12/1989#gsc.tab=0

Secretaría del Medio Ambiente. (s.f.). Volumen de agua residual en la CDMX. Cuidar el agua. Ciudad de México. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de http://www.cuidarelagua.cdmx.gob.mx/volumen.html

Secretaría de Economía. (2008). Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-AA-003/3-SCFI-2008, AGUAS RESIDUALES – MUESTREO (TODAS LAS PARTES CANCELAN AL PROY NMX-AA-003- SCFI-2006). Diario Oficial de la Federación. Recuperado mayo 11 de 2024, http://legismex.mty.itesm.mx/normas/AA/proy0909/proy-nmx-aa-003-3-scfi008.pdf

Secretaría de Economía. (2014). ANÁLISIS DE AGUA-MEDICIÓN DE LA TEMPERATURA EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS-MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA LA NMX-AA-007-SCFI-2000). Diario Oficial de la Federación. 11 de mayo 2024, https://www.ipn.mx/assets/files/lnagua.cicata/docs/PORTAFOLIO-NORMAS.pdf

Secretaría de Economía. (2016). ANÁLISIS DE AGUA-MEDICIÓN DE PH EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-008-SCFI-2011). Diario de la Federación. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166767/NMX-AA-008-SCFI-2016.pdf

Secretaría de Economía. (2018). ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-093-1984). Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166800/NMX-AA-093-SCFI-2000.pdf

Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2002). NORMA Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (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. Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 11 de mayo del 2024, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0

Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. (1998). Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Diario Oficial de la Federación. Recuperado mayo 11 del 2024, https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/311363/NOM_003_SEMARNAT.pdf

WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). (2017). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. UNESCO.

Studying heavy metals occurrence in groundwater in El Paso Texas, USA

Márquez Elia B.[1*], Gurian Patrick L[2], Arregui David M[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México. ebmarquez@correo.azc.uam.mx
[2]Drexel University, 3141 Chestnu osj t St, Philadelphia, PA 19104, USA
[3]Oak Ridge National laboratories, TN, USAkk lo

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

Recibido:
12/mayo/2024

Aceptado:
02/diciembre/2024

Palabras clave:
aguas subterráneas,
metales pesados,
contaminación del agua

Keywords:
groundwater,
heavy metals,
water pollution

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es continuar investigando posibles factores en la ocurrencia de metales en el agua subterránea en El Paso, mediante análisis de una base de datos gubernamental. Investigaciones anteriores reportan metales pesados en las rocas de las montañas que recargan la cuenca apoyando origen natural de esta contaminación. Los análisis estadísticos son consistentes con un origen natural de los metales pesados en las aguas subterráneas de la región estudiada aquí, pero no pueden descartar la actividad humana como un factor contribuyente. Las significativas asociaciones entre Ni con cada uno de: Pb, Ba (valores R = 0,90 y 0,80, valores p<0,01); también entre Se con Li (valores R = 0,80, valores p<0,01), Ag con Cd (valores R = 0,60, valores p<0,01), son interesantes, el arsénico fue el más abundante y el menos correlacionado con otros metales pesados, aunque significativamente correlacionado con el pH en el agua subterránea.

ABSTRACT

The objective of this work is to continue the investigation on possible factors in the occurrence of metals in the groundwater in El Paso TX by means of statistical analyses of a governmental database. Previous investigations report heavy metals in the rocks of the mountains that the watershed is recharged from, supporting natural origin for these elements contaminating the groundwater. Statistical analyses are consistent with a natural origin for the heavy metals in groundwater of the region studied here but cannot dismiss human activity as a contributing factor. The significant associations between Ni with each one of: Pb, Ba (R-values = 0.90 and 0.80, p-values<0.01); also, between Se with Li (R-values = 0.80, p-values<0.01), Ag with Cd (R-values = 0.60, p-values<0.01), are interesting, Arsenic was the more abundant and the less correlated with other heavy metals, although significantly correlated with pH and Fe in groundwater.

Introduction

Heavy metals may cause severe harm to the health of humans and other animals (cancers, organ and neurological damage, and death). The chemical elements studied here occurred in groundwater in El Paso Texas, USA. The fourteen elements (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Ag, Zn, Li, B) include toxic heavy metals and non-toxic elements. Some have occurred few times in massive quantities like arsenic, iron, copper, manganese, lead (maximums up to 95, 24,000, 17,000, 3200, 1000 ppb respectively, table 1) in raw groundwater in El Paso. Not only human activity may cause this kind of toxic pollution, but geologic processes could contaminate the sources of water; this work is a better understand the processes that originated these metals contamination in El Paso aquifers (Smedley and Kinniburg 2002, Sivakumar R and Li X, 2018).

El Paso, Texas USA, is a border city in desert climate, rainfall averaged 7.8 inches and temperature 63.4 °F (from –8 °F to 109 °F) (Fisher and Mullican1990), the city is limited in the South by Juarez, Mexico, in the North-West by Las Cruces, NM USA, and it overlies two sedimentary aquifers including several hydrological confined units and volcanic formations (Anderholm and Heywood 2003, EPA 1997). The Franklin Mts. crosses the city and divide the watershed in two large aquifers, the Hueco Bolson and the Mesilla Bolson, they supply most of the water to the entire region in USA & Mexico throughout all the year. The Grand River supplies close to 50% of drinking water only part of the year if not drought. In a small part of the Mesilla aquifers, there is geothermal water inflow to the aquifer as well.

El Paso Water Utilities (EPWU) sampled the groundwater and found important concentrations of some metals that might put in risk the health of the population if not treated. The US Environmental Protection Agency EPA regulates the risks of harm by means of setting “Maximum Contaminant Level” or MCL for drinking water (ppb: parts per billion) the MCL is the legal limit concentration admissible in public water systems for human consume (SDWA 1974). From the elements in the groundwater studied here the only very toxic element occurring in frequency and concentrations as to be a high concern for human health is the arsenic. The high arsenic quantities therefore called for the construction of El Paso arsenic treatment plant that after three processes for As remediation delivers drinking water below the MCL (10ppb) complying so with the Environmental Protection Agency since 2006. The arsenic remediation plant utilizes ferric chloride, flocculation, sedimentation and filtration to treat water for arsenic specifically).

The arsenic treatment plant is independent of the Advanced Water Treatment Plant under planning in El Paso as additional solution to the non-arsenic contaminants (considering remediation by: Membrane filtration, Nanofiltration and reverse osmosis, Ultraviolet light, Carbon filtration) (EPWU 2006, EPWU 2018). El Paso complies with EPA regulations however the understanding of why these metals is in the groundwater is yet incomplete.

Volcanic residuals may include elements such as As, Cr, Pb, Mn, Cd, Sr, Cu, Al, Ca, Mg, Zn, Ti and Fe (Gondal, 2009) and groups of minerals in the Franklin have been described as volcanic minerals (Mc Cutcheon 1982). Mc Cutcheon (1982) worked on geochemical groups of minerals in the Franklin montains, and described the Thunderbird formation as primarily volcanic which may explain the occurrence of several trace elements in the sedimentary aquifers, those metals might be desorbed off into the groundwater.

Among the mineral groups in the Franklin Mountains studied by Mc Cutcheon are porfhyritic ferrohastingsite, aegirine-augite granite, alkali-feldspar granite, and the biotite granite which among common elements include trace elements (Sn, Ba, U, Th, Rb, Ti, Zr, As, Mn, Mg, P, Ca, Si, Fe).

In respect to human activity, for different metals are different activities causing metal pollution e.g.: mines, smelters, production of metallic goods, metal plating/deposition, pesticides, farming maintenance chemicals, etc. In El Paso, the ASARCO, smelted copper for about 100 years, it was the principal enterprise started operations on 1888, being dismantled on 2013 (Wikipedia ASARCO) but stopped functions since 1999 after legal troubles for causing environmental contamination.

Pesticides used by farmers for about half the 20th century might have polluted The Grand River and shallow aquifers, but it is difficult to think that pesticides polluted deep ancient waters settled into deep hydrologically confined units thousands of years old.

Methodology

The fourteen elements studied here (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Ag, Zn, Li, B) include toxic heavy metals and non-toxic elements. This work was supported on a large database of about 8000 records where 41 elements and physical qualities were registered, giving about 356,000 cells of atomic information. Part of this effort was done organizing such database in order to statistically analyze it for significant results in accord with our objective. The chemical elements studied here occurred in groundwater in El Paso Texas, USA.

The Database

This study used a database collected by El Paso Water Utilities (EPWU), from raw groundwater observations of trace elements (1983 to 2000) and also uses arsenic analysis in the solids of the aquifers of previous work (Marquez, et.al. 2011). The software packages used to perform all the statistical analyses and scatter plots were SPSS 11.0.1 and the standard Excel version for Office Windows © 2007. Cellular data included water quality lectures distributed in time from 1900 to 2003, for about 100 wells, with geophysical and chemical elements including the heavy metals in which this study is focused.

Analyses

The evaluation of concentrations of the fourteen elements and their associations to depth and hydrological regimen from about 7,000 observations registered in the database, was based upon statistical analyses including descriptive statistics of concentrations and relationships among concentrations, location, observation, hydrological regimens of wells sampled (confined, water table), bivariate Pearson's, p-values, scatter plots and linear regression parameters. The deep confined aquifers in El Paso took thousands of years to be built and groundwater flows very slowly in and out of these confined units (EPA 1997), therefore the correlation of concentration with confinement talked about the approximate age of the pollution in the groundwater.

Results and discussion

Descriptive Statistics. The table 1 shows descriptive statistics and the Maximum Concentration Limits (MCL) of the trace elements found in the well water. In average the concentrations are less than the MCLs for most elements, except for Fe, Pb, Mn; however, for almost all of the elements, the groundwater has reached maximum values much higher than the limit considered safe for drinking water. It is noticeable that Cu, As, Fe, Pb, Mn reached maximum observation K times higher than their respective MCL: K=9.5 for As, K=80 times Fe, 67 for Pb, 64 for Mn, 10 for Hg. These maximum values are a concern for the health specially in the cases of As, Pb and Hg. Despite the maximums for Fe, Mn, the health risk is not high since their MCL are set not for body impairment consequences but for aesthetic, cosmetic or equipment damage, the EPA names theirs as Secondary MCL (SDWA 1974). Arsenic, Mercury and Cadmium. The most toxic among the studied elements are Hg, Cd, and As; however mercury and cadmium almost never occurred and when did means were below MCL. Arsenic occurred few times in concentrations up to 95 ppb (MCL 10ppb), in average still kept high.

Previous work informed that arsenic was probably desorbed off from solid phase iron hydroxides in the sands of the aquifers. Chemical analyses of the sediments in the aquifers found high arsenic as well (Marquez et.al, 2011) and suggested the origins of high arsenic in groundwater by desorption and reductive dissolution from sediments into the groundwater. High average arsenic is 10 ppb equal to MCL, therefore a major arsenic treatment plant started construction to yield drinking water below 10ppb since 2006 (EPWU 2006). Arsenic in solid phase and aqueous is present down deep in the aquifers, including hydrologically confined units, intermediate and deep aquifers, this is consistent with ancient sources because the thousands of years that the aquifers took to evolve in what are the current basins Chromium and Cupper. (Figure 1).

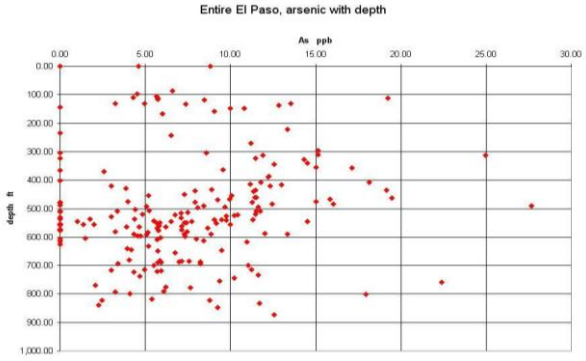


Figure 1. Groundwater arsenic vs. depth (depth axis going down from 0.0 m. at the top), shows no correlation with depth, but shallow wells have not higher concentrations.

The metal Cr very toxic but its concentrations mean, median, or mode were not found higher than MCL but once. Cupper is not highly toxic and is present in about 41% of the samples and rose up to 17,000 ppb (MCL 1000 ppb) however mean is 96 ppb. Lead, Iron, Manganese. Lead average concentrations of 25ppb exceed MCL (15ppb), and its maximum rose up to 67 times the MCL therefore it presents the second higher risk in this case. Iron rose up to 80 times the MCL with modes of 50, 20, 10ppb respectively. Detailed inspection of the database found that it is one well north of the city that yields the highest concentrations, that well is currently not for drinking water. Silver, Nickel, and Aluminum are the scarcest in El Paso groundwater, with averages and modes bellow their MCL Significantly associated with: Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Ag, Zn ($R>0.4$ but not all associations to high significance). The bivariate correlations between Ni with each of: Pb, Ba ($R = 0.9$ and 0.8, p-values <0.01); between Pb and Cu ($R = 0.5$, p-values <0.01), also between Se with Li ($R = 0.8$, p-values <0.01); Ag with Cd ($R = 0.6$, p-values <0.05), and Sr with Li ($R = 0.5$, p-value <0.05), are the strongest. Arsenic was the more abundant and the less correlated.

Table 1. Descriptive Statistics for Trace elements in groundwater from wells in El Paso, TX, from El Paso Water Utilities. EPA's MCL: Maximum Contaminant Limit for water in ppb (ug/L).

Element	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Ag	Zn
MCL	200	10	2000	5	100	1000	300	15	50	2	100	50	100	5000
Mean	134	10	99	2	15	96	360	25	113	1	56	6	8	179
Median	55	8	80	1	7	18	70	8	28	0	10	3	2	30
Mode	26	10	70	1	10	10	20	50	10	0	0	3	1	10
St. Dev	175	6	100	4	45	810	1351	75	257	2	126	11	18	896
Kurtosis	5	36	140	13	198	410	162	100	51	60	13	27	20	182
Skew	2	4	9	4	13	20	11	9	6	7	4	5	4	12
Range	852	94	1999	24	720	17000	24000	1000	3200	20	500	84	100	15279
Max	866	95	2000	24	720	17000	24000	1000	3200	20	500	84	100	15280
Count	65	958	1130	113	303	468	827	329	672	238	15	247	59	489

Table 2. Pearson's Correlation Coefficients for all the coupled pairs, only shown the correlation coefficients larger or equal to 0.350 (*) correlation significant at 0.05 level (2-tail), (**) correlation significant at 0.01 level.

Correlate	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Li	Mn	Hg	Ni	Se	Ag	Sr
Al	1															
As	.4**	1														
Ba			1													
B				1												
Cd	.6				1											
Cr	-.4		.3**	.35		1										
Cu						.3**	1									
Fe								1								
Pb							.5**		1							
Li			.3**							1						
Mn					.3**						1					
Hg			.37						.3**			1				
Ni			.8**		.75	.67	-.4	.4	.9**	.4	.52		1			
Se										.8**				1		
Ag					.6*	.44							.58	.56	1	
Sr				.3**				.3**		.5**		.46			.55	1
Zn				.3**									0.4			

Bivariate Correlation Coefficients

Table 2 show the bivariate Pearson's Correlation Coefficients. Nickel was the less abundant and the most significantly associated with: Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Ag, Zn (R>0.4 but not all associations to high significance)The bivariate correlations between Ni with each of: Pb, Ba (R = 0.9 and 0.8, p-values <0.01); between Pb and Cu (R = 0.5, p-values <0.01), also between Se with Li (R = 0.8, p-values <0.01); Ag with Cd (R = 0.6, p-values <0.05), and Sr with Li (R = 0.5 , p-value <0.05), are the strongest. Arsenic was the more abundant and the less correlated,

Conclusions

After analyses here and previous works about both the groundwater arsenic pollution, and the geology of the neighboring mountains (EPA 1997; Marquez et.al, 2011; McCutcheon, 1982), a natural origin as part of the heavy metal's contamination studied is consistent with the data, however this study cannot dismiss human activity as a contributing factor to the metal pollution occurring in the groundwater.

Two main factors suggest that an important part of the trace elements studied originated from geological and climate processes as opposed to mainly being caused by human activities; the factors are:

(a) The Franklin as well as other mountains in the region include volcanic formations with some of the elements studied here, these rocks constantly erode and leach heavy metals and other elements into the groundwater.

(b) The known presence of very high arsenic concentrations in sediments of the aquifers (including deep confined aquifers thousands of years old) (EPA 1997; Marquez et.al, 2011; McCutcheon, 1982), while the river waters are statistically less contaminated with arsenic, suggest two different populations of contaminants: one population with higher concentrations, older than the population of the younger river waters.

The most toxic element occurring with high frequency and concentrations so as to be a high concern for human health is arsenic which since 2006 is remediated by a dedicated arsenic treatment plant by means of: ferric chloride, flocculation, sedimentation and filtration (EPWU 2006, EPWU 2018). Mercury and cadmium almost never occurred and when did averages were below MCL. The extreme levels of iron were yielded by a well which is not for drinking water.

Some of the heavy metals studied pose a serious risk to the public health; after arsenic, the next in toxicity cadmium and mercury are scarce; also, very toxic lead was present with frequency; some others also pose public health risk (Ba, Cr, Ni, Se), which is why El Paso authorities are testing an Advanced Purification Plant that will remediate most pollutants other than arsenic including trace elements, organic compounds, and pathogens.

Nickel is the most correlated element whilst being the scarcest, and it may give important clues for concluding a possible origin for many of the elements. Nickel is associated (R>0.4) to Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb Li, Mn, supporting the hypothesis that all of these came from volcanic source. The strong associations between Ni with each one of Pb and Ba also between Se with Li, Ag with Cd, Pb with Cu, are interesting (R-value>0.60, p-value<0.01) and warrant further analysis. Arsenic was the more abundant and the less significantly correlated with metals (except to Al: R=0.4, p<0.01) while was significantly correlated with pH in previous work.

Acknowledgement

This work was possible thanks to El Paso Water Utilities that shared its large groundwater database, including about 8,000 registers from drinking and not drinking water wells.

References

Anderholm S K and Heywood C E, (2003) Chemistry and age of ground water in the southwestern Hueco Bolson, New Mexico and Texas, U.S.G.S. Report 02-4237

McCutcheon T J (1982) Petrology and geochemistry of the Precambrian red bluff granite complex at Northern Franklin Mtns. El Paso Texas" UTEP MS Geology Thesis. Texas, USA

EPA (1997) Transboundary Aquifers of the El Paso Ciudad Juarez Las Cruces Region. Final Report.

EPWU (2006) Record Arsenic Treatment Project in El Paso, Texas, https://www.wwdmag.com/channel/case studies/record-arsenic-treatment-project-el-paso-texas

EPWU (2015) Advanced Purification Plant https://www.elpasotimes.com/story/news/special-reports/water/2015/08/22/five-step-purification-system/71971812/. last consulted on 20.

EPWU (2018), Upper Valley arsenic treatment plant http://www.digie.org/media/58431. last consulted on 2019.

Fisher R S and Mullican W F. (1990) Integration of ground water and vadose-zone geochemistry to investigate hydrochemical evolution: a case study in arid lands of the northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos Texas, Bureau of Economic Geology, University of Texas at Austin.

Gondal, M & Nasr, Mohamed & Ahmed, Zulfiqar & Yamani, Zain. (2009). Determination of trace elements in volcanic rock samples collected from cenozoic lava eruption sites using LIBS. *Journal of environmental science and health. Part A,* 44. 528-35. 10.1080/10934520902720116.

Malassa H, Hadidoun, Al-Khatib, Al-Rimawi, Al-Qutob (2014) Assessment of Groundwater Pollution with Heavy Metals in North West Bank Palestine by ICP-MS, *Journal of Environmental Protection*, 5: 54-59, http://www.scirp.org/journal/jep.http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.51007. last consulted on 2019.

McCutcheon T J (1982) Petrology and geochemistry of the Precambrian red bluff granite complex at Northern Franklin Mtns. El Paso Texas" UTEP MS Geology Thesis. Texas, USA

Marquez E, Gurian P, Goodell P, and Barud-Zubillaga (2011) Correlates of Arsenic Mobilization into the groundwater in El Paso, Texas. *Air Soil and Water Research* 4: 19-29. doi.org/10.4137/ASWR.S6356

Maseeh G. P., Russell C G, Lair V S, Balliew J E, Trejo G, (2015), El Paso's Advanced Water Purification Facility: A new Direction in Potable Reuse, AWWA, 107, 11 https://doi.org/10.5942/jawwa.2015.107.0168 last consulted on 2019

SDWA 1974, Safe Drinking Water Act by the United States Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/sdwa, last consulted on 2019.

Sivakumar Rajeshkumar and Li X. (2018) Bioaccumulatiion of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China, Toxicology Reports 5: 288-295.

Smedley P L and Kinniburgh D G. (2002) "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters" *Applied Geochemistry* 17:517

Wikipedia ASARCO, https://www.wikipedia.org, last consulted june 2019.

Remoción de Cobalto (II) en medio acuoso empleando el hidróxido doble laminar HDL-Mg/Fe

Diana Negrete Godinez[1], Ángeles-Beltrán Deyanira[1], López Medina Ricardo[2], Leyva Cruz Edgar Oswaldo[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: eolc@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-9053-1248

Recibido:
10/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Remoción,
Cobalto,
HDL-Mg/Fe

Keywords:
Removal,
Cobalt,
LDH-Mg/Fe

RESUMEN

La contaminación en los mantos acuíferos ha aumentado a lo largo de los años debido a diversos factores que el propio ser humano ha provocado. Uno de ellos es la contaminación por iones metálicos en solución, estas especies cuando superan valores de concentración en agua o alimentos, resultan ser nocivas para los seres vivos. El cobalto en altas concentraciones puede ser tóxico e incluso cancerígeno. En el presente trabajo de investigación, se realizaron experimentos de remoción de cobalto, se adsorbió el ion metálico de un efluente acuoso con concentraciones controladas utilizando el hidróxido doble laminar Mg/Fe en su forma seca y calcinada, obteniendo una remoción de al menos 45 y 53%, respectivamente.

ABSTRACT

Pollution in aquifers has increased over the years due to various factors that humans themselves have caused. One of them is the contamination of metal ions in solution. When these species exceed concentration in water and food, they turn out to be harmful to human beings. Cobalt in high concentrations can be toxic and even carcinogenic. In the present research work cobalt removal experiments were performed, the metallic ion was adsorbed from an aqueous effluent with controlled concentrations using laminar double hydroxide in its as synthesized and calcined form, obtaining a removal at least 45 and 53%, respectively.

Introducción

Cobalto (II), propiedades, toxicidad y problemática en el medio ambiente

El cobalto fue descubierto por Georg Brandt en 1757, el cual es un metal pesado indispensable para el ser humano, animales y plantas, ya que es uno de los componentes de la vitamina B12, que ayuda a la producción de glóbulos rojos y catálisis enzimática, se requiere un consumo de 40 µg/día y en el caso de los suelos, se tiene un límite de tolerancia que radica entre 0.2 a 0.5 ppm del metal (Rosales, 2023)

Es necesario que el ser humano tenga una cierta cantidad de minerales en su dieta como lo es la cobaltita, para evitar problemas como la anemia, pérdida de peso, retraso de crecimiento, entre otras; pero una exposición constante llega a ser tóxico provocando hipertensión, enfermedades pulmonares y defectos óseos, pero, en altas concentraciones puede causar alergias o cáncer (Awual et al., 2015).

El cobalto es un metal utilizado en la producción de baterías, alimentos dietéticos, medicina para tratar la anemia, formación de metales duros y también se utiliza en el proceso de secado en la industria de pigmentos (Arteaga et al., 2024), el uso abundante de este metal ha provocado un abuso, generando contaminación de los suelos, mantos acuíferos y aguas residuales, esto es debido a que la mayoría de las industrias no llevan a cabo un proceso de pretratamiento del agua contaminada antes de desecharse (Acosta et al., 2021).

Una de las actividades industriales más contaminantes es la explotación minera, debido a la extracción de metales pesados como lo es el cobre, cobalto, zinc, ente otros, los cuales son disueltos al encontrarse en presencia de agentes físicos y químicos, formando complejos solubles para distribuirse en suelo, agua y plantas (Rosales, 2023).

Otras aplicaciones en donde el cobalto se encuentra presente son en la producción de aceros, electrónica, porcelana, recarga de baterías, galvanizado, pigmentos, pinturas y en la industria metalúrgica, desechándose en centrales nucleares, aguas residuales y mantos acuíferos. Este metal pesado al ser utilizado en diversas actividades ha aumentado su concentración en diversas masas de agua, afectando el medio ambiente y por ende dañando la salud de seres acuáticos, fauna y suelo (Awual et al., 2017).

Estos iones metálicos, al encontrarse en mantos acuíferos se acumulan y se concentran en el suelo por años, afectando el ecosistema. Pueden modificar el metabolismo del medio, obstruyen la degradación de contaminantes orgánicos, reducen la fertilidad de la fauna y provocan daños oxidativos debido a reacciones redox (Mahey et al., 2020).

Hidróxido Doble Laminar Mg/Fe

Los hidróxidos dobles laminares son estructuras cristalinas sintéticas, formadas por hidróxidos metálicos que son estabilizados con aniones interlaminares como lo son los carbonatos que se presentan como el anión predominante en el material, gracias a esto los HDL cuentan con una gran estabilidad química y térmica (Martínez & Carbajal, 2012). Debido a la sustitución isomórfica del catión divalente o trivalente del HDL, se genera un exceso de las cargas positivas, las cuales son compensadas por los aniones que se encuentran en la región interlaminar del material (Jobbágy, 2003).

Al calcinar el hidróxido doble laminar se transforman en óxidos mixtos, los cuales tienen un efecto memoria, por lo cual, al estar en una solución con carbonatos, nitratos y moléculas de agua, pueden recuperar su estructura laminar, siempre y cuando la calcinación se haya realizado a temperaturas menores a 500°C, de lo contrario deja de ser un proceso reversible debido a la estabilidad que llegan a alcanzar las fases formadas del material (Heredia et al., 2017).

La piroaurita $Mg_6Fe_2(OH)_{16}.4H_2O$ utilizada en el presente trabajo, tiene relación molar 3 a 1 ya que esta presenta la mayor cristalinidad de las tres posibles relaciones, tiene un arreglo romboédrico, debido a que cada octaedro se encuentra desplazado respecto de la placa inferior (Jobbágy, 2003).

Este tipo arcillas son utilizadas en diversos ámbitos como es la catálisis, adsorción, absorción, medicina, materiales híbridos, agentes de sorción, entre otros, debido a su carácter básico y por su capacidad de absorción en la interfaz del material y en su superficie, así como por su fácil adquisición (Martínez & Carbajal, 2012).

El proceso de adsorción del ion metálico, presentado en la figura 1 muestra como el cobalto se encuentra en la parte superficial de las láminas del material, debido al área superficial del HDL y su alta capacidad de intercambio iónico, que permite la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, siendo su estabilidad térmica uno de los factores que han aumentado sus aplicaciones en procesos de descontaminación a altas temperaturas, gracias a esto el material es utilizado en remoción tanto en su forma seca como en la calcinada. (Jácome, 2016).

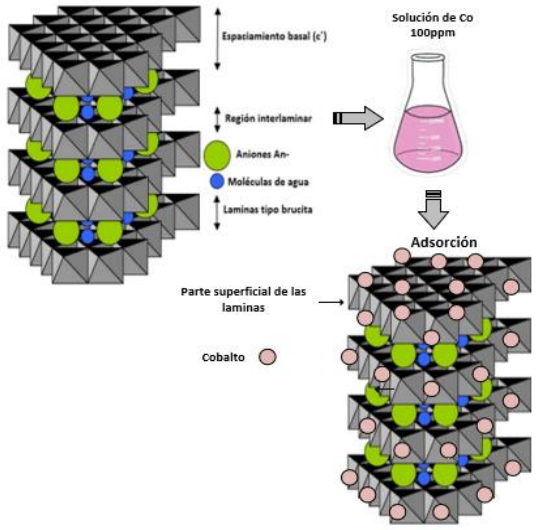


Figura 1. Proceso de remoción de cobalto con HDL por adsorción.

Metodología

Síntesis del hidróxido doble laminar Mg/Fe (HDL Mg/Fe)

Se preparó una solución de 0.13 moles $Mg(NO_3)_2 \bullet 9H_2O$ (Aldrich, 98%) y 0.04 moles de $Fe(NO_3)_3 \bullet 9H_2O$ (Aldrich, 98%) en 50 mL de agua destilada, esta solución se agregó gota a gota bajo agitación vigorosa a una solución que contenía 0.09 moles de Na_2CO_3 (Mallinckrodt, R.A.) y 0.28 moles de NaOH (Mayer, 97%) en 50 mL de agua destilada, dentro de un recipiente de teflón. Durante el proceso de coprecipitación, se mantuvo un pH constante de 10 mediante la adición de una solución 3 M de NaOH. La suspensión se mantuvo durante 24 h a 75°C para su maduración en una estufa y luego se filtró. El material obtenido se lavó con agua destilada, el sólido se secó durante 24 h a 80°C (Abdelkader et al., 2011).

Obtención del óxido mixto MgFeO

En una mufla tubular equipada con un tubo de cuarzo se colocaron 1g del HDL Mg/Fe y se calcinaron a 20°C/min hasta 600°C durante 6 horas con una atmósfera de nitrógeno (100 mL/min) (Leyva, 2020).

Remoción de cobalto en un medio acuoso

Para el proceso de remoción se utilizó una solución de 350 ml, la cual contenía 100 ppm de Co (II) [agua desionizada con Nitrato de Cobalto hexahidratado (MAYER ,98.64%)], para la cual se emplearon 100 mg de material adsorbente HDL Mg/Fe y MgFeO, por un tiempo total de 24 horas tomando alícuotas de 5 ml cada hora por 4 horas a una temperatura de 30 °C, con agitación constante y vigorosa de 500 rpm.

La concentración remanente de Co (II) fue cuantificada por espectrometría de UV- Visible (Raza et al., 2019), en donde se midió la absorbancia de la solución, utilizando el espectrofotómetro Agilent Cary 100 UV-vis Modelo 24544.

El material restante se recuperó cuidadosamente mediante filtración, se dejó secar al aire libre para posteriormente secarlo en la estufa durante 12 horas a 90 °C.

Los experimentos se realizaron por duplicado y los resultados presentados son un promedio de las dos experimentaciones realizadas.

Resultados y discusión

Remoción de Cobalto con HDL Mg/Fe y MgFeO

Ya que el color rosa de la solución es debido a la sal de Nitrato de Cobalto, este es un indicador de la concentración del ion metálico que se encuentra en la solución, debido a esto, mientras va disminuyendo el tamaño de la curva se está realizando la remoción del contaminante por parte del HDL, esto indica que el material está adsorbiendo el metal, así como se muestra en la figura 2.

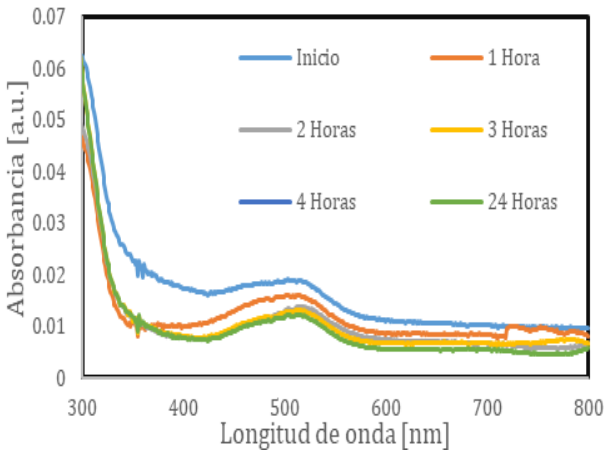


Figura 2. Curva de remoción de Cobalto con HDL Mg/Fe seco.

En la figura 3, se muestra la curva de remoción de cobalto con el material calcinado, con base en la disminución de la intensidad de la curva (con máxima absorbancia en 510 nm) se pudo constatar que hay una mayor remoción del ion metálico cuando el adsorbente se encuentra en su forma calcinada.

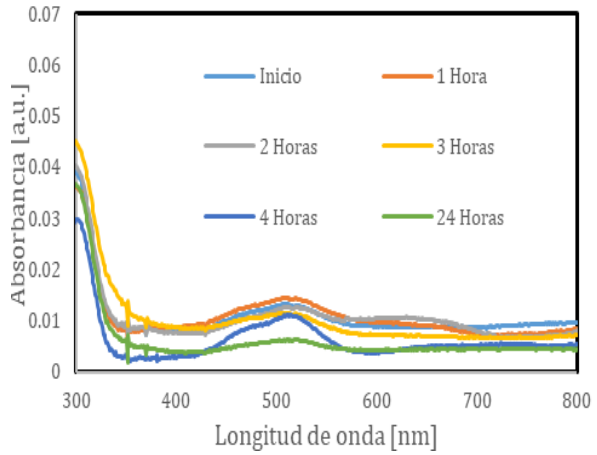


Figura 3. Curva de Remoción de Cobalto con el óxido Mixto derivado del HDL Mg/Fe calcinado.

En la tabla 1, se presentan los porcentajes de remoción del ion cobalto en solución con el HDL Mg/Fe y el óxido mixto derivado de su calcinación MgFeO, alcanzando un 45.19 y 53.15% de adsorción de la especie Co(II) durante 24 horas, respectivamente.

Tabla 1. Remoción de cobalto con HDL Mg/Fe y MgFeO.

Tiempo (hr)	Remoción (%) HDL Mg/Fe	Remoción (%) MgFeO
0	0	0
1	15.78	12.57
2	28.18	16.02
3	30.50	27.62
4	35.64	40.54
24	45.19	53.15

Caracterización del HDL Mg/Fe en su forma seca antes y después de la remoción de cobalto

Difracción de rayos x

El difractograma del HDL Mg/Fe seco, presenta un conjunto de picos con alturas y posiciones definidas y descritas en la tabla 2, los cuales corresponden con la tarjeta de piroaurita con código 00-014-0293 (ICDC) que es un hidroxicarbonato hidratado de magnesio y hierro.

En la figura 4, se muestra un comparativo de los difractogramas del HDL Mg/Fe seco antes y después del proceso de remoción, en el cual hay un aumento de la intensidad en el segundo pico, al igual que los picos restantes también aumentó su intensidad, pero en menor magnitud.

El hidróxido doble laminar Mg/Fe aumentó su cristalinidad en el proceso de remoción, pero no se modificó el material al absorber el Nitrato de Cobalto.

Tabla 2. Picos, distancia e intensidades de la piroaurita.

2θ (°)	Plano	Intensidad (cuentas)	Distancia interplanar (Å)
11.66	(0 0 6)	46.36	7.58
23.16	(0 0 12)	41.01	3.84
34.37	(0 2 4)	19.00	2.60
38.39	(0 2 10)	22.68	2.34
46.04	(1 0 22)	1.88	1.97
59.69	(2 2 0)	16.47	1.54
60.93	(2 2 6)	13.79	1.51

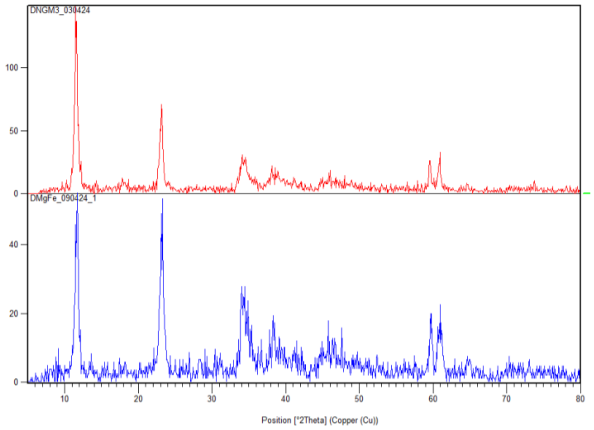


Figura 4. Difractogramas del HDL Mg/Fe seco antes y después de la remoción de Cobalto.

El difractograma del óxido mixto derivado de la calcinación del HDL Mg/Fe el cual presenta los picos característicos con respecto a la tabla 3, los cuales corresponden a la tarjeta de ferrita de magnesio con código 01-073-1960.

En la figura 5, se muestra una comparativa de los difractogramas de la ferrita de magnesio y el óxido de cobalto que se produce después de someter el óxido mixto a un proceso de remoción del ion metálico, el cual muestra un patrón de picos, con posiciones e intensidades característicos que se muestran en la tabla 4, que coinciden con la tarjeta del óxido de cobalto la cual tiene como código 00-002-1217.

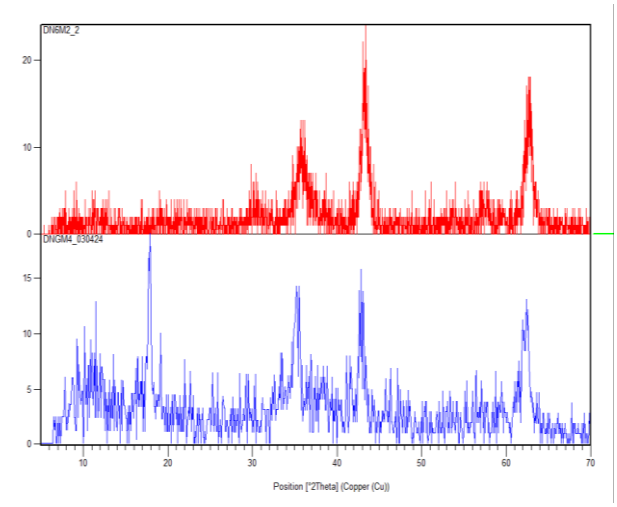


Figura 5. Difractograma del óxido mixto derivado del HDL Mg/Fe calcinado antes y después de la remoción de Cobalto.

Por lo anterior, pudimos constatar que no se reconstituyo el óxido mixto en presencia de nitratos, en este caso no se observó el efecto memoria, por lo que después de la remoción sigue presentándose como un óxido, pero de cobalto.

Tabla 3. Picos, distancias e intensidades de la ferrita de magnesio.

2θ (°)	Plano	Intensidad (cuentas)	distancia interplanar (Å)
30.05	(2 2 0)	3.9	2.97
35.82	(2 2 2)	7.33	2.50
43.24	(4 0 0)	15.39	2.09
57.46	(5 1 1)	2.33	1.60
62.71	(4 4 0)	13.63	1.48

Tabla 4. Direcciones, distancia e intensidad del óxido de cobalto.

2θ (°)	Distancia interplanar (Å)	Intensidad (cts)
10.42	8.48	5.09
17.80	4.98	16.65
35.16	2.55	16.69
42.90	2.10	9.29
62.21	1.49	11.55

Espectroscopía UV-Vis

En la figura 6, se muestra el espectro de absorbancia del material antes y después de la remoción de cobalto, al ser mínima la cantidad del ion metálico removido, no se lograron detectar las dos bandas entre 400 y 700 nm de longitud de onda descritas para el contaminante (Bellmann et al., 2020).

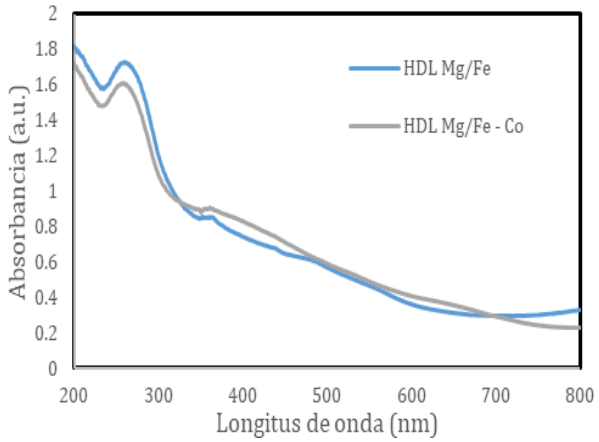


Figura 6. Espectro del HDL Mg/Fe antes y después de someterse al proceso de remoción de cobalto.

En la figura 7, se presenta el espectro de ultravioleta visible del óxido mixto derivado del HDL Mg/Fe calcinado antes y después de la remoción de cobalto, en la cual se encontró el primer hombro después de 450 nm y el segundo después de 600 nm, los cuales corresponden a la presencia del ion metálico en el material. Esto es debido a que el material calcinado adsorbió una mayor cantidad de cobalto con respecto al material en su forma seca.

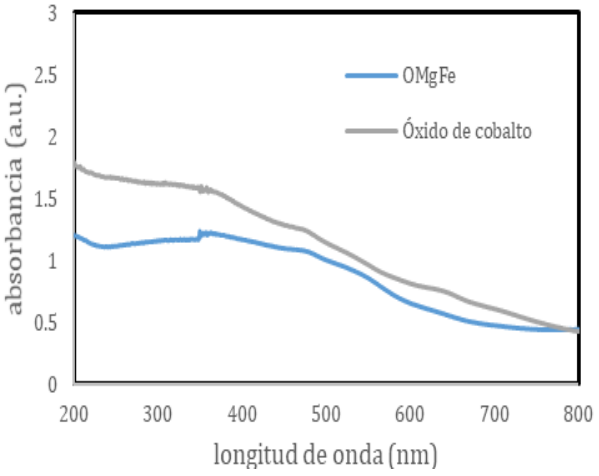


Figura 7. Espectro del óxido mixto derivado del HDL Mg/Fe calcinado antes y después del proceso de remoción.

Conclusiones

Con la caracterización de los materiales mediante difracción de rayos X y espectroscopía ultravioleta antes y después del proceso de remoción, se pudo demostrar la presencia del ion metálico adsorbido en el hidróxido doble laminar y su óxido mixto (Mg/Fe), se puede concluir que para la piroaurita solo se presentó la adsorción del contaminante en un 45 % de remoción, sin modificar su estructura cristalina de manera drástica, sin embargo, para el óxido mixto MgFeO, no hay evidencia del efecto memoria, ya que el material no se reconstituyó a su forma de hidróxido, en este caso se removió 53.15% del ion metálico, en este caso la adsorción del Co(II) se llevó a cabo en forma de óxido de cobalto.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Diseño e Ingeniería de Moléculas y Materiales W205, Área de Química de Materiales, Edificio W, UAM-Azcapotzalco por el difractómetro de Rayos X (DRX) BRUKER D2 PHASER.

Al Laboratorio de Instrumentación y síntesis orgánica de la UAM Azcapotzalco por el espectrofotómetro Agilent Cary 100 UV-vis Modelo 24544.

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido por el uso del microscopio Zeiss SUPRA 55 VP.

Referencias

Abd Abdelkader, N. B., Bentouamani, A., Derriche, Z., Bettahar, N., & Ménorval, L. De. (2011). Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its apllication on adsorption of Orange G from aqueous solution. *In Chemical Engineering journal (pp. 231–238).*

Aco Acosta, R. I., Rodríguez, P. A., Pacheco, C. N. C., Enríquez, D. E., Cárdenas, G. J. F., & Martínez, J. V. M. (2021). Eliminación de cobalto (II) de aguas contaminadas por la biomasa de Eichhornia crassipes. MDPI, 13.

Art Arteaga, B. M., González, V. D., Cruz, D. L. P. O., Valdés, C. R., Valdés, H. P. A., Mesa, R. S., & Arteaga, B. M. (2024). Análisis de un suelo agrícola contaminado por cobalto, plomo y zinc. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias,* 33.

Aw Awual, R., Alharthi, N. H., Karim, M. R., Islam, A., Znad, H., Hossain, M. A., Halim, E., Rahman, Y. M. M., & Khaleque, A. (2017). Nuevo material nanoconjugado de base inorgánico-orgánica para la captura efectiva de iones de cobalto (II) de aguas residuales. Revista de Ingeniería Química, 324(09), 130–139.

Aw Awual, R., Yaita, T., Shiwaku, H., & Suzuki, S. (2015). Un adsorbente nanoconjugado incrustado en ligando sensible para la captura efectiva de iones de cobalto (II) del agua contaminada. *Revista de Ingeniería Química*, 276.

Bell Bellmann, A., Rautenberg, C., Bentrup, U., & Brückner, A. (2020). Determining the location of Co2+ in zeolites by UV-Vis diffuse reflection spectroscopy: A critical view. *Catalysts, 10*(1). https://doi.org/10.3390/catal10010123

Her Heredia, A. C., Bálsamo, N. F., De La Fuente, G.-S. M. D. M., Narros, S. A., & Crivello, M. E. (2017). Remoción de boro en agua empleando óxidos mixtos con metales alcalino térreos sintetizados a partir de hidróxidos dobles laminares. http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/citeq/https://www.etsii.upm.es/

Jác Jácome, A. G. (2016). Fotodegradacion de naproxeno sódico y oxitetraciclina como fotocatalizadores óxidos mixtos derivados de hidroxidos dobles laminares MgAl. Unidad Autonoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

JobJ Jobágy, M. (2003). Síntesis, Caracterización y Propiedades de Hídro'xidosDobles Laminares. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3553_Jobbagy.pdf

Leyva, C. E. oswaldo. (2020). Estudio de la remoción de iones cobre en efluentes contaminados utilizando hidrotalcita Mg/Fe modificada con aminas. [Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales]. Universidad Autónoma Metropolitana.

Mahey, S., Kumar, R., Sharma, M., Kumar, V., & Bhardwaj, R. (2020). Una revisión crítica sobre la toxicidad del cobalto y sus estrategias de biorremediación. SpringerLink, 2.

Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología (Vol. 7, Issue 1). www.saber.ula.ve/avancesenquimica

Raza, A., Khan, H. N., Alom, N. J., & Haq, U. (2019). To Determine the Concentration Of Cobalt (II) In The Cobalt (II) Nitrate Hexahydarate Solution by UV-Visible Spectroscopy. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC, 12*, 22–27. https://doi.org/10.9790/5736-1212012227

Rosales, N. (2023). Cobalto: El lado oscuro de la transición eléctrica. Ecosistemas.

SBA-15 como material sostenible para la eliminación de contaminantes presentes en agua

Cabrera Valdivieso Juan Diego, Flores Valverde Erasmo, Flores Aguilar Gabriel, Leyva Cruz Edgar Oswaldo*, Valladares Rodríguez María Rita

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: eolc@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-9053-1248

Recibido:
12/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
SBA-15-Cu,
degradación,
colorante

Keywords:
SBA-15-Cu,
degradation,
dye

RESUMEN

La contaminación existente en cuerpos de agua derivada por la presencia de diferentes tipos de contaminantes, tales como, especies metálicas y/o compuestos orgánicos (colorantes o fármacos), resulta ser un problema que requiere atención inmediata, puesto que estas especies químicas al ser ingeridas por seres vivos pueden resultar tóxicas y provocar problemas de salud irreparables.
El objetivo de este trabajo es realizar la remoción de iones de Cu mediante adsorción provenientes de un agua de desecho industrial y posteriormente utilizarlo en la eliminación de un colorante, esto empelando un material poroso como el SBA-15 sin ningún tipo de modificación.

ABSTRACT

The existing contamination in bodies of water derived from the presence of different types of contaminants, such as metallic species and/or organic compounds (dyes or drugs), turns out to be a problem that requires immediate attention, since these chemical species when ingested by living beings can be toxic and cause irreparable health problems.
The objective of this work is to remove Cu ions through adsorption from industrial wastewater and subsequently use it in the elimination of a dye, using a porous material as SBA-15 without any type of modification.

Introducción

La contaminación del agua debido a colorantes industriales es un problema ambiental significativo que afecta a muchas regiones del mundo teniendo que es un recurso indispensable para la vida, por su papel en diferentes procesos biológicos y metabólicos que se realizan en los seres vivos. Según la OMS (Organización Mundial de la Salud), 2015, el 91% de la población mundial utiliza una fuente de agua potable mejorada, un aumento frente al 76% de 1990. Sin embargo, 663 millones es el total de personas sin acceso a agua potable mejorada en todo el mundo (Treviño Cordero et al., 2013) Adicionalmente el aumento constante de diversas fuentes de contaminación, no hacen el panorama alentador, especialmente en áreas donde la industria textil, de papel, de cuero y otras industrias similares son prominentes. Estos colorantes, utilizados en grandes cantidades en los procesos de fabricación, son a menudo liberados en aguas residuales sin tratamiento adecuado, lo que resulta en la contaminación de ríos, lagos y cuerpos de agua

La presencia de colorantes en el agua no solo afecta negativamente a la salud humana, sino que también puede tener graves consecuencias para los ecosistemas acuáticos, alterando la biodiversidad y comprometiendo la calidad del agua para usos domésticos, agrícolas e industriales. Por lo tanto, es crucial encontrar soluciones efectivas para la eliminación de estos colorantes de manera sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

Una propuesta prometedora es el uso de materiales mesoporosos, como el SBA-15, como adsorbentes o catalizadores para la degradación de colorantes. El SBA-15 es un tipo de sílice mesoporosa con una estructura altamente ordenada y una gran área superficial, lo que le confiere una alta capacidad de adsorción. Además, la modificación de estos materiales con metales como el cobre (SBA-15-Cu) puede potenciar su capacidad catalítica o de afinidad química, permitiendo una degradación más eficiente de los colorantes orgánicos.

El proceso de la adsorción se define como el aumento en la concentración de moléculas, átomos o iones en la vecindad de una interfase. En el caso de sistemas sólido/gas, la adsorción se lleva a cabo en las proximidades de la superficie sólida y fuera de la estructura sólida. El material en el estado adsorbido se conoce como el adsorbato, mientras que el adsortivo es el mismo componente en la fase fluida. El proceso inverso a la adsorción es la desorción, en el que la cantidad adsorbida progresivamente disminuye, (Giraldo L et al., 2003).

Los materiales sintetizados, utilizando como matriz los silicatos SBA-15, exhibieron una característica destacada: la capacidad de mantener su actividad incluso después de hasta 4 ciclos catalíticos, sin mostrar signos de deterioro. Los resultados preliminares sugieren que el rendimiento excepcional de estos materiales los posiciona como foto-catalizadores sumamente prometedores para el tratamiento previo de contaminantes resistentes presentes en efluentes acuosos. (V. R et al., 2015)

Generalmente la síntesis de cualquier catalizador requiere del uso de reactivos químicos y genera contaminación de agua, pues se añaden aniones y cationes en concentraciones altas, debido a esto reducir el uso de sales y la contaminación de agua resulta fundamental.

Al ser un problema de actualidad reducir la concentración de metales pesados en los efluentes industriales hasta niveles aceptables por los estándares regulatorios representa un desafío que requiere considerables esfuerzos y el desarrollo de nuevos enfoques y materiales para el tratamiento de estas aguas residuales.

Actualmente, se emplean diversas técnicas para tratar los efluentes industriales vertidos en distintos cuerpos de agua. La elección de la metodología adecuada depende de varios factores, como los costos asociados al proceso, las características físicas y químicas del efluente, la frecuencia del tratamiento, el volumen y la concentración de los metales a eliminar, así como otros componentes presentes y la temperatura de operación.

Entre los métodos convencionales más comunes para la eliminación de metales pesados se encuentran la precipitación química, la coagulación y floculación, la filtración por membrana, el tratamiento electroquímico, el intercambio iónico y la adsorción. (Pablo, 2018)

Metodología

Síntesis de SBA-15

En un frasco de vidrio de 500 ml con tapa se agregaron 75 ml de agua desionizada y posteriormente se añadieron 20.1 ml de ácido clorhídrico (HCl, Merck 37%), con agitación magnética suave. Por otro lado, en un vaso de precipitados se colocaron 4.1 g del tensoactivo no iónico Pluronic F123 (Aldrich) procurando que no quede adherido a las paredes del vaso y se mezclaron con 50 ml de agua desionizada. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 40 °C con agitación suave para evitar generar espuma.

Una vez que el tensoactivo se disolvió por completo, este se agregó a la solución ácida anteriormente preparada manteniendo la misma temperatura, esta se agitó hasta tener una solución lo más homogénea posible para posteriormente añadir gota a gota 9.1 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS), el frasco se selló con cinta de teflón y se colocó en una estufa a 40 °C por 24 horas, una vez transcurrido este periodo se aumentó la temperatura a 80 °C por 24 horas más. Transcurrida esta última etapa, el sólido se recuperó por filtración y se lavó con agua desionizada. Una vez recuperado el sólido se secó a temperatura ambiente durante 12 horas y finalmente se calcinó a 540 °C por 6 horas con flujo de aire extraseco. (Hernández, 2019)

Recuperación de Cu de un efluente industrial

El sólido sintetizado SBA-15 se empleó para realizar la remoción mediante adsroción de iones de Cu de una muestra de agua contaminada de origen industrial (características del agua la inicial tiene pH 2.45, con una concentración del ion metálico muy alta de 18,981.5 ppm de Cu.

Se empleron 500 ml de agua contaminada y 1 g de material SBA-15, este material se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas, pasado este tiempo el sólido fue recuperado mediante filtración y fue secado a 80 °C durante 12 horas.

Eliminación de un colorante

Se prepararán 100 mL de una solución de azul de metileno con una concentración de 20 ppm. En un matraz erlenmayer de 50 mL se colocaron 50 mL de la solución y se añadieron 50 mg del material SBA-15-Cu obtenido previamvente. La solución de colorante y el material se matuvieron en contacto durante 1 hora a 420 rpm, posteriormente el material se recuperó mediante filtración y se secó a una temperatura de 60 °C durante 12 horas.

Caracterización de los sólidos obtenidos

Los sólidos obtenidos de las diferentes etapas de este trabajo fueron caracterizaron por Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X y Fisisorción de Nitrógeno.

Resultados y discusión

En los difractogramas de SBA-15 antes y después de la remoción de los iones de cobre, se puede observar que el difractograma correspondiente al SBA-15 sintetizado muestra las tres reflexiones típicas del material mesoporoso a base de silicio reportadas.

La primera señal de difracción es la más intensa, correspondiente al plano (100); las dos siguientes, de menor intensidad, se observaron en ángulos más altos y se atribuyen a las reflexiones en los planos (110) y (210). Al incorporarse los iones de cobre recuperados del agua contaminada, se observó una disminución significativa de la intensidad tanto del pico principal como del pico del plano (210), así como la desaparición del pico de la reflexión atribuida al plano (110), figura 1. Esto se debe a la presencia de los iones de cobre II, que se insertaron en la estructura del material, provocando además un desplazamiento hacia la izquierda de la posición y un aumento en la distancia interplanar, como se aprecia en los datos descritos en la tabla 1.

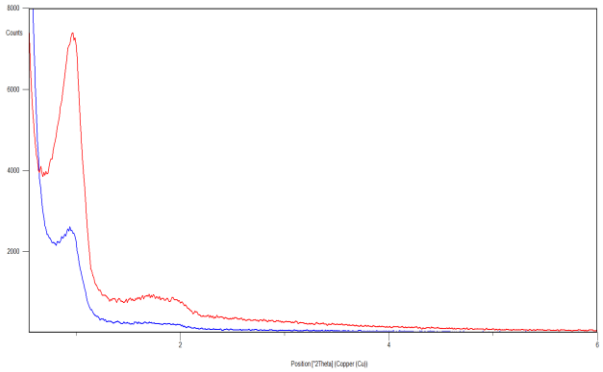


Figura 1. Comparativo de difractogramas de los SBA-15 sin(rojo) y con cobre (azul).

Tabla 1. Comparativo de propiedades estructurales de los materiales.

Plano	SBA-15 sin cobre		SBA-15 con cobre	
	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
(1 0 0)	0.9696	91.11	0.9362	94.3639
(1 1 0)	1.7076	51.73	-	-
(2 1 0)	1.9876	44.44	1.9447	45.4498

Las isotermas de adsorción-desorción de los dos materiales SBA-15 antes y después de la remoción de los iones metálicos corresponden al tipo IV de la clasificación de la IUPAC, que es típica de materiales mesoporosos. El lazo de histéresis en el material sin cobre es amplio y se observa en P/Po de 0.4. En cambio, la isoterma del SBA-15 con los iones de cobre adsorbidos presenta un comportamiento de doble lazo de histéresis, debido a la condensación capilar primero en los poros pequeños y, posteriormente, en las cavidades mesoporosas. Como se muestra en la tabla 2, el área específica del SBA-15 con cobre disminuyó notablemente con respecto a la del material original, debido a la obstrucción de los poros por la incorporación de los iones de cobre.

El volumen de poro disminuyó también, pero el tamaño de poro aumentó, lo cual era esperado.

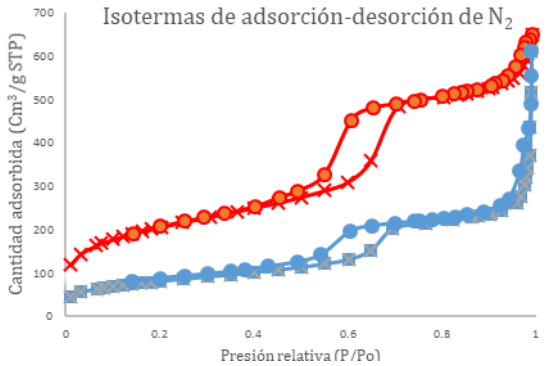


Figura 2. Isotermas de los materiales SBA-15 y Cu-SBA-15.

En la tabla 2 se describen las propiedades texturales de ambos materiales.

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales.

Material	Área (m^2/g)	Vol. de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
SBA-15	738.73	0.9574	51.84
SBA-15-Cu	294.90	0.5755	78.06



Figura 3. Filtrado del el SBA-15 en el agua de Cu.

Al comparar las micrografías de los materiales antes de la remoción de los iones de cobre, figura 4 y después de la remoción, figura 5 no se observaron cambios en la morfología y tamaño de los materiales, los cuales presentan forma de bastones y esferas aglomeradas en cúmulos. En la tabla 3, se agrupan los datos de la composición química obtenida por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Se pudo destacar la presencia de un 3.75% en peso de cobre recuperado de la solución acuosa en el SBA-15, el cual inicialmente solo está compuesto de silicio y oxígeno.

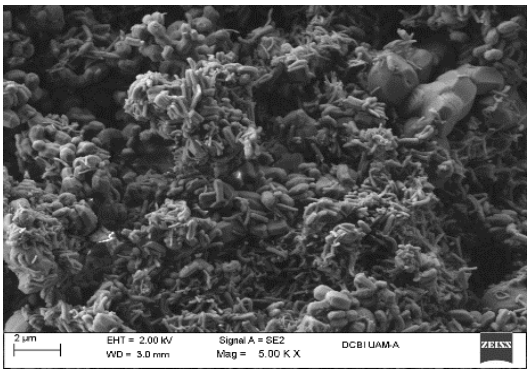


Figura 4. Micrografía del SBA-15 sin cobre.

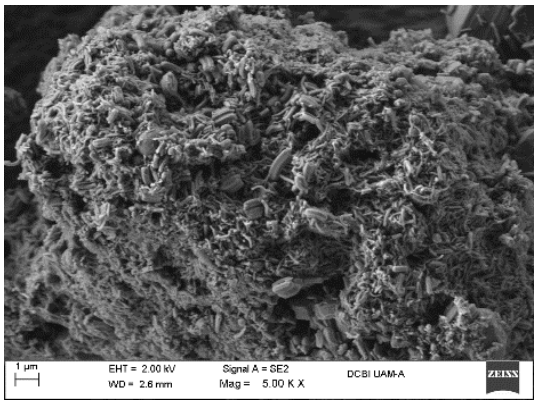


Figura 5. Micrografía del SBA-15 con cobre.

Tabla 3. Composición química por EDS de los materiales SBA-15 y Cu-SBA-15.

Material	Composición química por EDS				
	%Si	%O	%Cu	%Na	%Si
SBA-15	56.46	43.54	-	-	-
SBA-15-Cu	32.49	54.95	3.75	1.21	32.49

Al realizar la evaluación de la eliminación del azul de metileno del material Cu-SBA-15, este material generó un cambio visible muy notorio al tomar un color azul intenso característico de la solución del colorante azul de metileno, Figura 6, comparativo de agua inicial y agua recuperada después del contacto con el material con el Cu recuperado.



Figura 6. Comparativo de agua a) con colorante, b) con el material Cu-SBA-15 después de contacto y c) agua después de filtrar la fase sólida.

Al comparar los materiales SBA-15, Cu-SBA-15 y después del contacto con la solución de azul de metileno, los rayos X mostraron que el material con Cu pierde totalmente su estructura al tener el colorante adsorbido, figura 7.

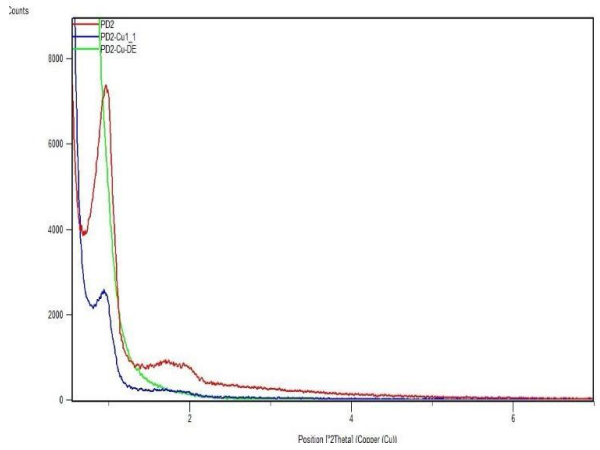


Figura 7. Difractograma para materiales SBA-15 (rojo), Cu-SBA-15 (azul) y después del colorante (verde).

La figura 8**,** muestra los espectros de FT-IR registrados en el rango de 4000 a 1000 cm^{-1} para nanopartículas SBA-15, SBA-15-Cu y SBA-15-Cu usado en una solución de colorante. La banda ancha en 3500 cm^{-1} normalmente se atribuye a la vibración de estiramiento de los grupos Si-OH en la estructura de SiO_2. Además, la banda a 1650 cm-1 se debe a la vibración de flexión de las moléculas de H_2O esto solo pasa en los materiales SBA-15-Cu ya que en las demás las bandas solo son ligeramente apreciables, Chem. Mater (2000).

La banda muy fuerte a 1110 cm^{-1} se asigna al modo de estiramiento asimétrico de Si-O-Si. El cambio en la banda en 1100 cm^{-1} demuestra claramente la incorporación de átomos de Al en la estructura Si-OH.

La banda a 960 cm^{-1} está relacionada con la flexión Si-OH (grupos silanol), que se muestra disminuida en los espectros de muestras de Al-Si modificadas.

Esto puede indicar que la carga de alúmina se produce a expensas de los grupos silanol superficiales de SBA-15.

Visualmente tenemos que en la banda 1490 cm^{-1} se encuentra una disminución de esta misma en los materiales SBA-15 y SBA-15-Cu introducido en una solución con un colorante, a diferencia del material SBA-15-Cu donde esta banda tiene un aumento considerable, esto se puede atribuir a las propiedades y condiciones en las cuales se expuso el material SBA-15 al realizar la remoción de los iones metálicos del Cu.

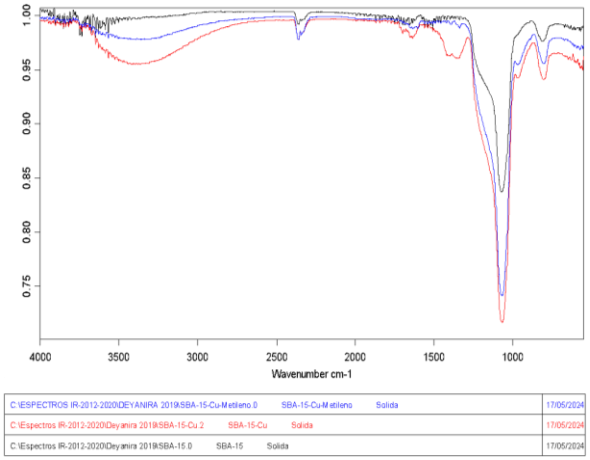


Figura 8. FT-IR de SBA-15 (negro), SBA-15-Cu (rojo) Y SBA-15-Cu (azul) después de introducirse a la solución con colorante.

Conclusiones

El material cristalino SBA-15 fue sintetizado por método tradicional y fue caracterizado por las técnicas de rayos X, SEM-EDS, Fisisorción de N_2 y FT-IR, este material fue utilizado de manera aceptable para la remoción de iones de Cu que se encontraban en un efluente contaminado de origen industrial, este resultado mostró que este material es un buen adsorbente de iones metálicos en medio ácido y temperatura ambiente, al recuperar este ion el material perdió su cristalinidad y área específica, también, presentó una mayor presencia de hidroxilos y aumentó el número de señales en el análisis de FT-IR lo que representa una interacción con el ion Cu de forma química en el material. Finalmente, este material con Cu removido fue usado en un segundo proceso de eliminación de azul de metileno mediante adsorción mostrando en base al cambio de coloración del agua y el material que, este sólido tiene alta resistencia a ser usado en procesos de eliminación de contaminantes en agua de manera exitosa.

Las perspectivas de este proyecto en desarrollo, son la investigación a fondo y la determinación de la concentración de Cu removido y la posibilidad de estudiar si el ion Cu genera esta afinidad química hacía el colorante azul de metileno para realizar su adsorción comparado contra el material SBA-15 solo.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopia Electrónica por el uso del equipo SUPRA 55 VP. Al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales por la infraestructura utilizada para el desarrollo de la investigación.

Referencias

Chem. Mater. (2000), 12, 7, 1961–1968. https://doi.org/10.1021/cm000164e

Giraldo L., Moreno-Piraján., J.C. Immersion enthalpy variation of surface-modified mineral activated carbon in lead (II) aqueous solution adsorption: the relation between immersion enthalpy and adsorption capacity. Eclet Quim.2006. 31(4): 15-21

Hernández Pedroza Mayra. (2019). Proyecto de integración en Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

Pablo Martin Pedro. (2018). Universidad nacional de la plata, Facultad de ciencias exactas, Departamento Ciencias Químicas.

Treviño-Cordero, H.; Juárez, L.; Mendoza, D.; Hernández, V.; Bonilla, A; MontesMorán, M. (2013). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of Prunus domestica and Jacaranda mimosifolia for the removal of heavy metals and dyes from water. Ind Crop Prods. 42:315– 323

V. R. Elias, G. O. Ferrero, P. A. Ochoa, R. G. Oliveira, G. A. (2015) Eimer CITeQ-CONICET Universidad Tecnológica Nacional - Fac.

Análisis teórico de los mecanismos de degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales hidroxilo en medio acuoso

Barrios Serrano Evelin[1], Ortiz Romero Vargas María Elba[1], May Lozano Marcos[1], Iuga Silvia Cristina[2]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. Del Hueso No. 1100, Coyoacan, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: siuga@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6751-9163

Recibido:
21/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Naranja de Metilo, mecanismos de degradación, impacto ambiental

Keywords:
Methyl Orange, degradation mechanisms, environmental impact

RESUMEN

En este trabajo se estudió el primer paso en la degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales •OH utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional. Se identificaron todos los caminos de reacción posibles y se calcularon las energías relativas de reacción asociadas, para así poder determinar cuáles son las trayectorias de reacción más favorecidas desde el punto de vista termodinámico. Los resultados obtenidos muestran que la trayectoria de reacción favorecida es la sustitución del grupo sulfonato por el radical •OH, dando lugar a productos hidroxilados muy estables independientemente del pH. El conocimiento adquirido puede servir para el diseño y desarrollo de estrategias más eficientes y sostenibles para el tratamiento de colorantes en efluentes industriales, con el objetivo de minimizar su impacto ambiental negativo.

ABSTRACT

This study examined the first step in the degradation of Methyl Orange dye in the presence of •OH radicals using Computational Quantum Chemistry methods. All possible reaction pathways were identified, and the associated relative reaction energies were calculated to determine the thermodynamically favored reaction pathways. The results showed that the preferred reaction pathway is the substitution of the sulfonate group by the •OH radical, leading to highly stable hydroxylated products regardless of the pH. The acquired knowledge can contribute to the design and development of more efficient and sustainable strategies for the treatment of dye-containing industrial effluents, aiming to minimize their negative environmental impact.

Introducción

El Naranja de Metilo es un colorante sintético ampliamente utilizado en diversas industrias debido a su intensidad de color y su capacidad para teñir una amplia gama de materiales (ver Tabla 1). Pertenece a la familia de los colorantes azoicos, que se caracterizan por tener un grupo funcional azo (-N=N-) que confiere el color característico al compuesto. Su nombre químico es 4-(4-dimetilaminofenilazo) benzenosulfonato de sodio.

Tabla 1. Usos principales del Naranja de Metilo.

Uso principal	Descripción
Indicador de pH	Se utiliza como indicador de pH en soluciones acuosas. Su color cambia de rojo a amarillo a medida que se aumenta el pH.
Tinción de fibras y textiles	Se utiliza para teñir fibras y textiles, especialmente de origen animal, como la seda y la lana.
Investigación científica	Se utiliza como tinción en la identificación de bacterias y otros microorganismos en biología. También se emplea como colorante en la investigación de células y tejidos.
Medicina	Se utiliza en medicina para la tinción de tejidos y células, así como en tratamientos para enfermedades como la esclerosis múltiple.
Producción de alimentos	Se utiliza como colorante en la industria alimentaria, especialmente en alimentos como quesos, salsas, entre otros.

El impacto ambiental del colorante Naranja de Metilo es significativo debido a sus propiedades tóxicas y su persistencia en el medio ambiente. Ha sido clasificado como tóxico para la vida acuática, y puede afectar negativamente a organismos acuáticos como peces, invertebrados y algas. La exposición prolongada o concentraciones elevadas del colorante pueden resultar en la muerte de organismos acuáticos y alteraciones en los ecosistemas acuáticos. El Naranja de Metilo tiene la capacidad de acumularse en organismos vivos a lo largo de la cadena alimentaria. La bioacumulación puede resultar en efectos adversos en la salud de los organismos y puede tener implicaciones en la cadena trófica (Ochoa, 2016).

Los mecanismos de degradación del colorante Naranja de Metilo han sido objeto de estudio debido a su impacto ambiental. Se han propuesto diferentes procesos de degradación para reducir su presencia en efluentes industriales y minimizar su impacto negativo en el medio ambiente.

Para la degradación de los colorantes se han utilizado diferentes procesos avanzados de oxidación, utilizando ozono o agua oxigenada con radiación ultravioleta (O_3/UV, H_2O_2/UV) y fotocatálisis heterogénea, así como tratamientos combinados de fotocatálisis y oxidación electrolítica (Guin et al., 2017, Pilla and Gupta, 2015; Luo et al., 2016; Pang et al., 2011). Sin embargo, en muchos de estos procesos se generan compuestos de degradación que son más tóxicos que los mismos colorantes, mientras que otros procesos pueden ser demasiado costosos o inadecuados (Vaghela et al., 2005).

Los últimos avances en la purificación de aguas, principalmente en la oxidación de compuestos orgánicos tóxicos, persistentes y acumulables, utilizan Tecnologías ó Procesos Avanzados de Oxidación (TAOS, PAOs, por sus siglas en inglés), los cuales son métodos catalíticos químicos o fotoquímicos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$), el cual posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica (Marín et al., 2007). Estos radicales son producidos por combinaciones de peróxido de hidrógeno, radiación UV, ozono y materiales semiconductores como el dióxido de titanio, y también por la combinación de peróxido de hidrógeno con iones de hierro (reacción de Fenton).

Para mejorar y optimizar los procesos mencionados anteriormente, es fundamental adquirir un conocimiento profundo de los fenómenos que tienen lugar a nivel de estructura molecular. En este contexto, la Química Cuántica Computacional se presenta como una herramienta invaluable en el modelado de procesos químicos y en la predicción de la reactividad química a través de descriptores químicos. A nivel fundamental, las propiedades y comportamiento de la materia están determinados por sus propiedades electrónicas, las cuales pueden ser obtenidas mediante cálculos mecánico-cuánticos detallados. Estos cálculos proporcionan información sobre la distribución espacial de los electrones, las energías de los estados electrónicos y las barreras de energía asociadas a las transformaciones químicas. De esta manera, la Química Cuántica Computacional nos permite comprender mejor los mecanismos de reacción y las interacciones moleculares involucradas en los procesos de degradación de las moléculas de interés, lo que a su vez facilita el diseño de estrategias más eficientes y selectivas para abordar este desafío ambiental.

En general, la reactividad de los radicales $^{\bullet}OH$ puede variar dependiendo de las condiciones específicas y la estructura molecular del compuesto. En medio acuoso, pueden ocurrir cuatro mecanismos de reacción básicos:

1. Transferencia secuencial de electrón y protón (Sequential Electron Transfer Proton Transfer, SETPT):

$$AH + X^{\bullet} \rightarrow AH^{\bullet+} + X^{-} \rightarrow A^{\bullet} + XH$$

2. Transferencia secuencial de protón y electrón (Sequential Proton Loss Electron Transfer, SPLET):

$$AH \xrightarrow{-H^{+}} A^{-} \xrightarrow{+X^{\bullet}} A^{\bullet} + X^{-} \xrightarrow{+H^{+}} A^{\bullet} + XH$$

3. Transferencia de un átomo de Hidrógeno (Hydrogen Atom Transfer, HAT):

$$AH + X^{\bullet} \rightarrow A^{\bullet} + XH$$

4. Formación de un aducto radical (Radical Adduct Formation, RAF):

$$AH + X^{\bullet} \rightarrow [AHX]^{\bullet}$$

El pKa del Naranja de Metilo (NM), que representa el valor de pH en el cual la concentración de la forma protonada y la forma desprotonada están en equilibrio, se estima en aproximadamente 3.6. Este valor puede variar en función de factores como la temperatura y la fuerza iónica del medio. A pH más bajo que el pKa, el Naranja de Metilo predominará en su forma protonada, mientras que a pH más alto que el pKa, predominará en su forma desprotonada (Marín et al., 2007). En la figura 1 se presenta la estructura molecular del NM en función del pH.

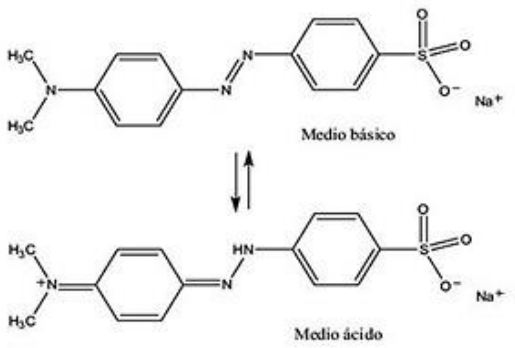


Figura 1. Estructura química del colorante Naranja de Metilo en función del pH.

Se han propuesto diversos mecanismos de reacción para describir la interacción del colorante Naranja de Metilo con los radicales hidroxilo, tomando en consideración su estructura química.

Estos mecanismos se centran en la adición del radical •OH a diferentes sitios de la molécula. Uno de los sitios de reacción es el doble enlace -N=N-, donde el radical •OH puede adicionarse al enlace, generando una especie intermedia radicalaria. Además, los átomos de carbono de los anillos aromáticos también pueden ser atacados por el radical •OH, llevando a la formación de productos de oxidación.

En este trabajo se estudió el primer paso en la degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales •OH utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional. Se identificaron todos los caminos de reacción posibles, y se calcularon las barreras energéticas asociadas, para así poder determinar cuáles son las trayectorias de reacción más favorecidas desde el punto de vista termodinámico.

Metodología

Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo mediante el uso del paquete de programas Gaussian 09. 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, capturando 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 aplicó el método SMD (Solvent Model Density) (Cramer and Truhlar, 1999; Marenich et al., 2009). En este método, se asigna una densidad de solvente continua alrededor del soluto, utilizando información experimental o parámetros calculados. Esta densidad de solvente se utiliza para ajustar los potenciales electrostáticos y las energías de solvatación en el cálculo de las propiedades del sistema. La inclusión del modelo SMD en los cálculos computacionales proporciona una representación más realista de los sistemas en solución y permite obtener resultados más precisos en comparación con los cálculos en fase gas. Esto es especialmente importante para estudiar reacciones químicas en solución, propiedades termodinámicas y fenómenos de solvatación. Asimismo, se tomaron en cuenta 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:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^{0} - RT\{ln[n10^{(2n-2)}] - (n-1)\}$$

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 la reacción.

El espectro UV/Vis de las estructuras previamente optimizadas se calculará mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) (Stratmann et al., 1998). Los cálculos de TD-DFT implican resolver la ecuación de Schrödinger dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad, considerando tanto los estados fundamentales como los estados excitados de las moléculas. Esto nos permite determinar los niveles de energía y las probabilidades de transición asociadas con las excitaciones electrónicas. Mediante la simulación de los espectros UV/Vis, podemos identificar los picos de absorción correspondientes a diferentes transiciones electrónicas.

Resultados y discusión

Optimización de la estructura molecular del NM

En medio acuoso, la estructura del colorante Naranja de Metilo puede variar en función del pH debido a la influencia que este parámetro tiene sobre las propiedades ácido-base de la molécula. A diferentes valores de pH, se producen cambios en la ionización de los grupos funcionales presentes en el colorante, lo que afecta su estructura y propiedades.

En la figura 2 se presentan las estructuras moleculares de la forma protonada y desprotonada del colorante Naranja de Metilo, optimizadas a nivel M062X/6-31+G** en medio acuoso. En la misma figura se enumeran los átomos de C y N para facilitar la identificación de las diferentes trayectorias de reacción. Ambas estructuras muestran una geometría prácticamente plana. En la molécula protonada, se observa un ángulo de torsión central de 176.5°, mientras que en la molécula desprotonada este ángulo alcanza los 179.5°.

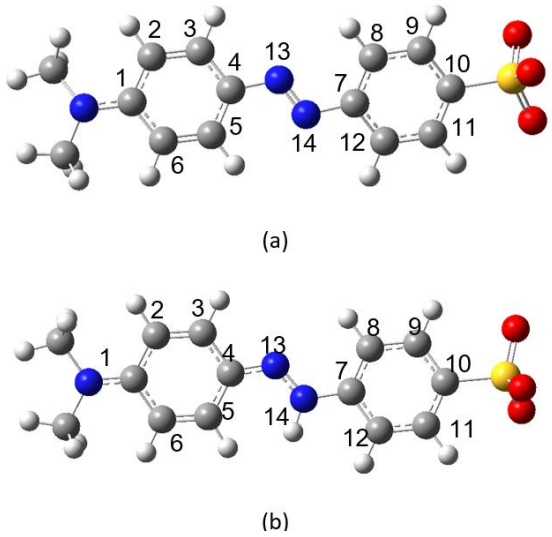


Figura 2. Estructuras de la molécula Naranja de metilo a pH > 3.5 (a) y a pH < 3.5 (b), optimizadas a nivel M062X/6-31+G**.

En la estructura molecular del Naranja de Metilo, se pueden identificar varios sitios reactivos, los cuales desempeñan un papel importante en los procesos de degradación por medio de radicales •OH:

Grupo azo (-N=N-): Este grupo es altamente reactivo debido a la presencia de un enlace doble entre dos átomos de nitrógeno. Es propenso a reacciones de oxidación, donde los radicales libres hidroxilo pueden atacar y romper el enlace azo, generando productos de oxidación.

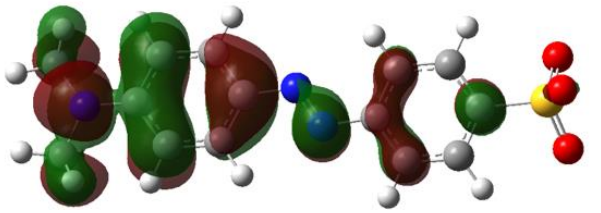
Grupos metilo (-CH_3): Los dos grupos metilo presentes en la molécula son susceptibles a la oxidación y pueden experimentar reacciones de abstracción de hidrógeno, donde los radicales hidroxilo pueden reaccionar con los átomos de hidrógeno de los grupos metilo, generando radicales. Estos radicales pueden participar en reacciones posteriores y contribuir a la degradación del colorante.

Grupos fenilo (-C_6H_5): Los anillos aromáticos presentes en la molécula también pueden ser sujetos a reacciones con radicales hidroxilo, debido a la presencia de electrones π. Cuando los radicales •OH se acercan a los anillos aromáticos, pueden atacar a los carbonos del anillo, formando un enlace covalente con el carbono. Esto genera un radical arilo, que es altamente reactivo y puede participar en reacciones de oxidación y transformaciones químicas adicionales.

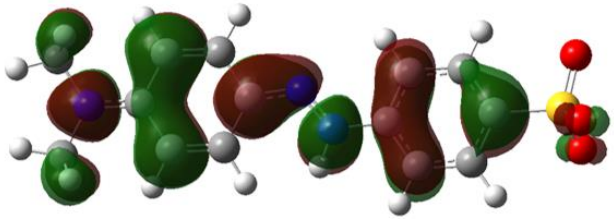
Cálculo de orbitales moleculares fronteras

La descripción de los orbitales moleculares frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) en la molécula de Naranja de Metilo nos brinda información relevante sobre su reactividad y propiedades electrónicas. Estos orbitales representan los niveles de energía más altos que están ocupados por electrones en la molécula.

En el caso del Naranja de Metilo, los orbitales moleculares frontera HOMO se caracteriza por tener una mayor densidad electrónica en los grupos funcionales presentes en la estructura del colorante. Estos grupos funcionales suelen ser responsables de la interacción con los radicales hidroxilo durante los procesos de degradación. El HOMO desempeña un papel crucial en la reactividad química de la molécula, ya que es el nivel de energía al que se transfieren electrones durante las reacciones químicas. Su ubicación y distribución de densidad electrónica influyen en la capacidad de la molécula para aceptar o donar electrones, así como en su interacción con otros reactivos o agentes oxidantes. En la figura 3 se muestran los orbitales moleculares frontera HOMO de la molécula Naranja de Metilo a diferentes pH.



a)



b)

Figura 3. Orbitales frontera HOMO de la molécula Naranja de Metilo a pH > 3.5 (a) y a pH < 3.5 (b).

Al comprender la naturaleza y características de los orbitales moleculares frontera HOMO en la molécula de Naranja de Metilo, se pueden obtener insights valiosos sobre su comportamiento químico y su susceptibilidad a la degradación por radicales hidroxilo u otros procesos de oxidación avanzada.

Estudio termodinámico de la reacción

Las reacciones de radicales •OH con compuestos orgánicos en medio acuoso pueden ocurrir de acuerdo a cuatro mecanismos básicos: i) transferencia secuencial de electrón y protón (Sequential Electron Transfer Proton Transfer, SETPT), ii) transferencia secuencial de protón y electrón (Sequential Proton Loss Electron Transfer, SPLET), iii) transferencia de un átomo de Hidrógeno (Hydrogen Atom Transfer, HAT), y iv) formación de un aducto radical (Radical Adduct Formation, RAF).

En la molécula Naranja de Metilo, los anillos aromáticos contienen enlaces dobles conjugados, lo que aumenta la reactividad y la susceptibilidad a la adición de radicales hidroxilo. Además, la formación de un aducto radical en el anillo aromático puede estabilizarse mediante resonancia electrónica. Los radicales hidroxilo pueden interactuar también con los átomos de hidrógeno en los grupos metilo presentes en la molécula. La abstracción de hidrógeno de los grupos metilo puede llevar a la formación de radicales alquil y generar sitios reactivos adicionales en la molécula para continuar la degradación. Sin embargo, la oxidación de los grupos metilo es menos probable, ya que los radicales hidroxilo tienden a reaccionar preferentemente con sustratos ricos en electrones o sitios más reactivos, como enlaces dobles o sitios con mayor densidad electrónica. Por esta razón, en este trabajo solamente se estudió el mecanismo de adición del radical •OH a los anillos aromáticos.

Se realizó una meticulosa optimización estructural de los aductos que se forman por la adición del radical OH a cada átomo de carbono presente en la estructura molecular del colorante Naranja de Metilo. Estos cálculos de optimización se llevaron a cabo considerando las dos estructuras del colorante, protonada y deprotonada.

En las figuras 4 y 5 se muestran las estructuras optimizadas a nivel M062X/6-31+G** de los aductos de adición del radical •OH a la molécula de Naranja de Metilo, en medio acuoso. A pH > 3.5, el análisis exhaustivo de las trayectorias de reacción reveló un total de 14 posibles rutas de interacción, mientras que a pH < 3.5 solo existen 13 posibles rutas de interacción, debido a que el grupo azo está protonado a este pH. Las trayectorias de reacción identificadas implican principalmente la adición del radical hidroxilo a la estructura del colorante, dando lugar a la formación de un aducto radical. No obstante, se observó una excepción en la trayectoria de reacción asociada al átomo de carbono 10, donde ocurre una reacción de sustitución nucleófila bimolecular tipo SN2.

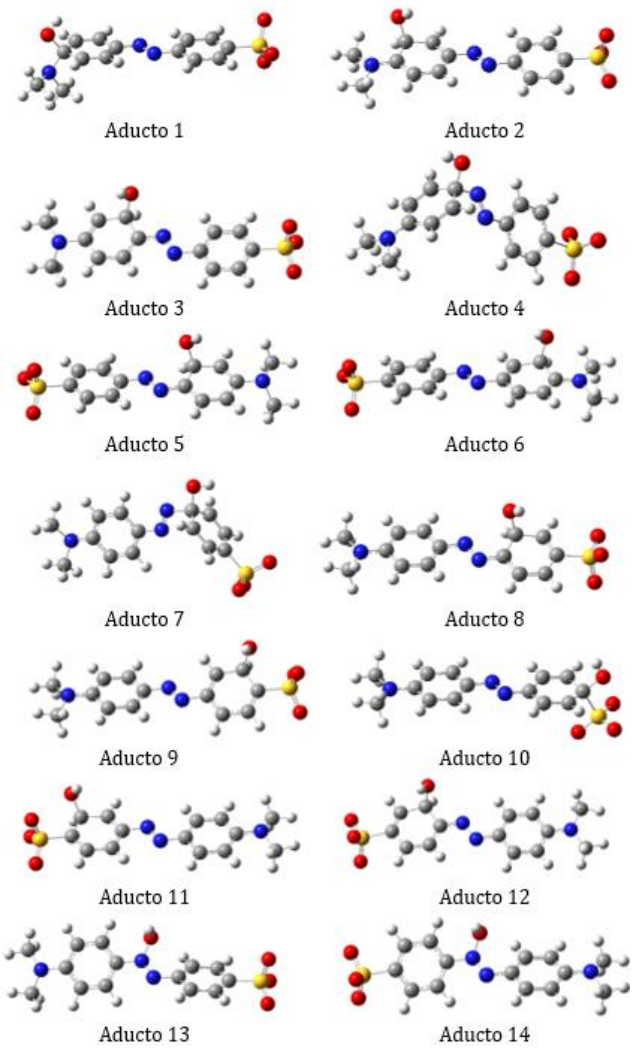


Figura 4. Estructuras de los productos de la reacción de adición de radicales •OH a la molécula de Naranja de Metilo a pH > 3.5, optimizadas a nivel M062X/6-31+G**.

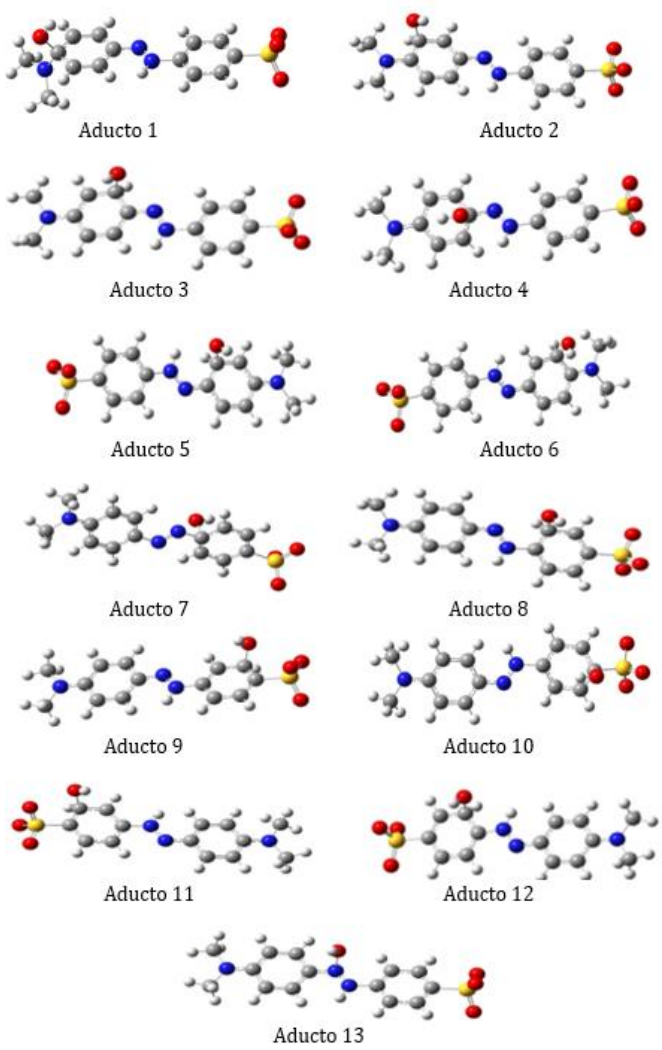


Figura 5. Estructuras de los productos de la reacción de adición de radicales •OH a la molécula de Naranja de Metilo a pH < 3.5, optimizadas a nivel M062X/6-31+G**.

En la trayectoria de reacción 10 se genera un producto hidroxilado y un anión sulfonato radical como resultado de la reacción.

Las energías relativas de reacción se calcularon con respecto a los reactivos separados, de la siguiente forma:

$\Delta E = E_{ADUCTO} - (E_{NM} + E_{OH})$

$\Delta H = H_{ADUCTO} - (H_{NM} + H_{OH})$

$\Delta G = G_{ADUCTO} - (G_{NM} + G_{OH})$

donde ΔE, ΔH y ΔG son las energías relativas de reacción en términos de la energía electrónica, la entalpía y la energía libre de Gibbs.

En las tablas 2 y 3 se presentan las energías relativas para todas las trayectorias de reacción del radical •OH con la molécula de Naranja de Metilo en medio acuoso, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31+G**. Se puede observar que todos los caminos de reacción son exotérmicos y exergónicos. tanto en medio alcalino como ácido. La trayectoria de reacción 10 es la más favorecida desde una perspectiva termodinámica. Para esta reacción, la barrera energética de reacción en términos de la energía libre de Gibbs a pH > 3.5 es de -35.47 kcal/mol, mientras que a pH < 3.5, esta barrera energética es de -34.34 kcal/mol. El producto hidroxilado resultante es altamente estable y se forma independientemente del pH. A pH > 3.5, las trayectorias de reacción menos favorecidas son las de adición del radical •OH a los átomos de nitrógeno.

Tabla 2. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31+G** en medio acuoso a pH > 3.5.

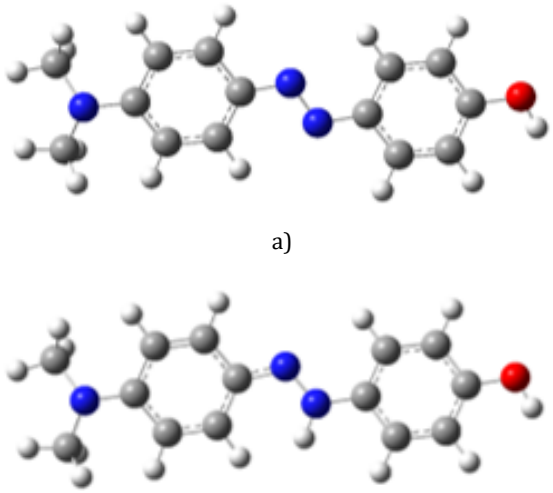
Canal de reacción	ΔE (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
1	-22.58	-23.68	-13.84
2	-19.75	-20.54	-11.77
3	-19.72	-20.73	-10.97
4	-19.09	-20.07	-10.26
5	-21.48	-22.52	-13.04
6	-19.75	-20.54	-11.83
7	-16.91	-17.84	-8.41
8	-24.52	-25.36	-16.03
9	-15.57	-16.56	-6.56
10	-31.47	-32.24	-35.47
11	-16.83	-17.63	-8.56
12	-22.56	-23.55	-13.72
13	-8.53	-9.59	-0.053
14	-9.94	-10.87	-1.37

Tabla 3. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31+G** en medio acuoso a pH < 3.5.

Canal de reacción	ΔE (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
1	-17.32	-18.59	-7.74
2	-26.65	-27.60	-17.97
3	-23.61	-24.47	-15.35
4	-25.38	-26.54	-15.87
5	-28.06	-29.07	-18.97
6	-30.27	-31.32	-21.13
7	-14.87	-15.87	-6.08
8	-24.94	-25.93	-16.08
9	-15.98	-16.95	-6.648
10	-31.01	-31.98	-34.34
11	-16.29	-17.23	-7.45
12	-24.69	-25.63	-0.02
13	-17.52	-18.68	-8.34

En general, se puede observar que las energías de reacción son menores a pH < 3.5. Sin embargo, la reactividad de los sitios de reacción es diferente en función del pH.

En las figuras 6 se muestran las estructuras optimizadas a nivel M062X/6-31+G** del producto principal de la reacción de sustitución del grupo sulfonato por el radical •OH a pH > 3.5 y a pH < 3.5, respectivamente.



a)

b)

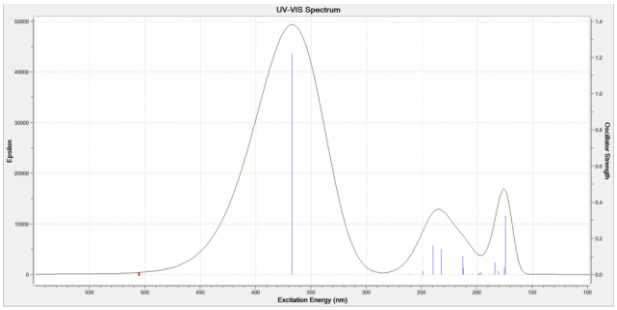
Figura 6. Estructura optimizada del producto principal de la reacción de sustitución del grupo sulfonato por radicales •OH a pH > 3.5 (a) y a pH < 3.5 (b).

Los resultados obtenidos resaltan la importancia de considerar la selectividad y estabilidad termodinámica de los diferentes sitios de reacción del colorante Naranja de Metilo, y proporcionan información crucial para comprender y predecir los mecanismos de reacción en función del pH y otros factores ambientales relevantes.

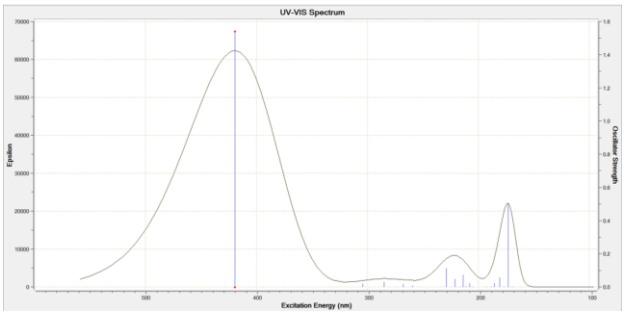
Cálculo del espectro UV/Vis

El espectro UV/Vis de las estructuras previamente optimizadas de la molécula Naranja de Metilo se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) y se presenta en la figura 7. Se observa el desplazamiento del espectro en función del pH, lo que explica el cambio de color de la molécula.

En la figura 8 se muestran los espectros UV/Vis calculados para el producto de reacción correspondiente a la reacción de sustitución del grupo sulfonato por radicales •OH (trayectoria de reacción 10) a diferentes pH. Se observa que que los productos hidroxilados obtenidos en las reacciones de sustitución del grupo sulfonato tienen un espectro UV/Vis diferente a los reactivos, lo que implica que la reacción puede ser monitoreada utilizando esta metodología.

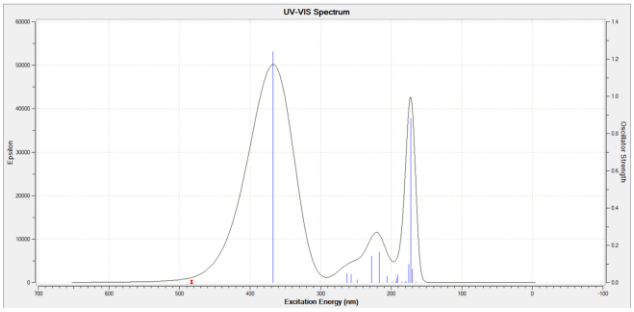


a) pH > 3.5

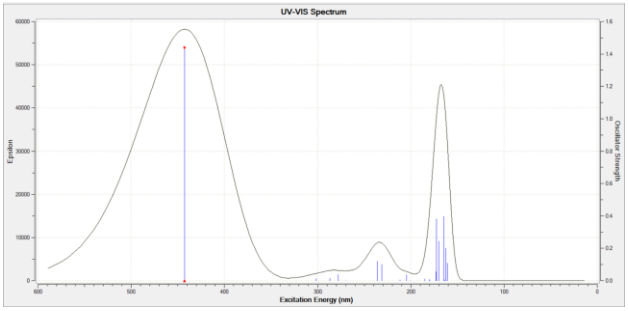


b) pH < 3.5

Figura 7. Espectro UV/Vis teórico de la molécula Naranja de Metilo (a) pH > 3.5 y (b) pH < 3.5.



a) pH > 3.5



b) pH < 3.5

Figura 8. Espectro UV/Vis teórico del producto principal de la reacción de sustitución del grupo sulfonato por radicales •OH (a) pH > 3.5 (a) y (b) pH < 3.5.

Conclusiones

En este estudio, se realizó un exhaustivo análisis de la reactividad del colorante Naranja de Metilo frente a radicales hidroxilo (•OH) mediante la implementación de métodos de la QuímicaCuántica Computacional. Se llevaron a cabo cálculos para explorar los distintos mecanismos de reacción y se determinaron las estructuras de los reactivos y productos involucrados en cada caso.

Asimismo, se calcularon las energías relativas de reacción, abarcando tanto la energía electrónica como la entalpía y la energía libre de Gibbs. A partir de los resultados obtenidos respecto a las energías relativas de reacción, se pudo constatar claramente que la ruta preferencial de reacción consiste en la sustitución del grupo sulfonato por el radical hidroxilo, independientemente del pH del medio. Este proceso conduce a la formación de productos hidroxilados que exhiben una notable estabilidad en comparación con los productos generados por otras vías reactivas, lo que indica que estas reacciones son de naturaleza irreversible.

Además, se encontró que los productos hidroxilados obtenidos en las reacciones de sustitución del grupo sulfonato tienen un espectro UV/Vis diferente a los reactivos, lo que implica que esta reacción de degradación del colorante Naranja de Metilo por medio de radicales hidroxilo puede ser monitoreada experimentalmente utilizando esta metodología.

El objetivo general de este trabajo fue generar nuevos conocimientos que contribuyan a comprender en detalle los fenómenos que tienen lugar a nivel de la estructura molecular en los procesos de degradación del colorante Naranja de Metilo mediante el uso de radicales hidroxilo en los procesos de oxidación avanzada. Los resultados obtenidos proporcionan una comprensión más profunda de los mecanismos de reacción y las etapas clave en el proceso de degradación de este contaminante, y pueden servir como base para el diseño y desarrollo de estrategias más eficientes y sostenibles para el tratamiento de colorantes en efluentes industriales, con el objetivo de minimizar su impacto ambiental negativo.

Agradecimientos

Las autoras de este trabajo agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por las facilidades en el uso de recursos de cómputo.

Referencias

Benson, S.W. (1982). The Foundations of Chemical Kinetics. Krieger, FL.

Chacón J.M., Leal M.T., Sánchez M., Bandala E.R. (2002). Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatálisis solar. En XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México.

Collins, F.C. y Kimball, G.E. (1949). Teoría de Collins-Kimball. *J. Colloid Sci.,* 4, 425.

Cramer, C.J. y Truhlar, D.G. (1999). Modelo continuo de solvatación SMD. *Chem. Rev*., 99, 2161.

Einstein, A. (1905). Ann. Phys. 17, 549. Stokes, G. G. Mathematical and Physical Papers (*Cambridge University Press*, Cambridge, 1903), Vol. 3 (esp. Sect. IV, p. 55).

Eyring, H.J. (1935). Teoría del Estado de Transición Convencional. *Chem. Phys*., 3, 107.

Gaussian 09. (2009) 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.

Gómez, M. (2014). Degradación del índigo carmín usando procesos combinados de oxidación avanzada. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco].

Guin J.P., Bhardwaj Y.K., Varshney L. (2017). Mineralization and biodegradability enhancement of Methyl Orange dye by an effective advanced oxidation process. *Applied Radiation & Isotopes*, 122, 153-157.

Heitler, W. y London, F. (1927). "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik". Zeitschrift für Physik, 44, 455—472.

Hoigné, J., y Bader, H. (1977). The role of hydroxyl radicals in ozonation processes in aqueous solution. *Water Research*, 10, 377-386.

Iuga C., Ortíz E., Alvarez-Idaboy J.R., Vivier-Bunge A. (2012). A Molecular Description of Indigo Oxidation Mechanisms Initiated by OH and OOH Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 116(14), 3643–3651.

Iuga C., Sainz-Diaz I., Ortíz E., Vivier-Bunge A. (2014). Indigo Adsorption on Silicate Surface: A Theoretical Density Functional Study. *Journal of Molecular Modeling*, (aceptado para su publicación).

Kandelbauer, A. y Guebitz, G.M. (2005). Bioremediation for the decolorization of textile dyes - a review. En Environmental Chemistry (Editores: Lichtfouse E, Dudd S, Robert D) Springer Berlin Heidelberg, 269-288.

Kirk, R. y Othmer, D. (1993). Azo dyes. Encyclopedia of Chemical Technology (3, 4, 8 y 9), Editorial John Wiley & Sons, 74-82.

Luo J., Zhou X., Ma L., Xu X., Wu J., Liang H. (2016). Enhanced photodegradation activity of methyl Orange over Ag_2CrO_4/SnS_2 composites under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 77, 291-299.

Ochoa, P. (2016). Wastewater stabilisation ponds system: global sensitivity analysis on network design. *Chemical Engineering Transactions*, 50, 187-192.

Pang Y.L., Abdullah A.Z., Bhatia S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277, 1-14.

Pillai, I.M.S. y Gupta, A.K. (2015). Effect of inorganic anions and oxidizing agents on electrochemical oxidation of methyl orange, malachite green and 2,4-dinitrophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 762, 66-72.

Química Verde

Innovación en terapias antidepresivas: complejo de β-ciclodextrina/eriocitrina producido en CO_2 supercrítico

Romero Torres Saúl[1], Cassani Hernández Julia[1], Estrada Reyes Rosa[2], Hernández Vázquez Liliana[1], Gordillo Guerra Guadalupe Paola[1], Martínez Casares Rubria Marlen[1], López Méndez Luis José[1]*

[1]Departamento de sistemas Biológicos, Universidad Autónoma Metropolitana campus Xochimilco, Calzada del Hueso No 1100, Coyoacán Ciudad de México, C.P.04960, México.
[2]Instituto Nacional de Psiquiatría Ramón de la Fuente Muñiz. Dirección de Investigaciones en Neurociencias Laboratorio de Fitofarmacología, Calzada México Xochimilco No 101, Tlalpan, Ciudad de México, C.P. 14370, México.

*Autor para correspondencia: ljlopez@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-1567-1486

Recibido:
11/mayo/2024

Aceptado:
02/diciembre/2024

Palabras clave:
Ciclodextrinas,
ansiolíticos,
fluidos supercríticos

Keywords:
Cyclodextrins,
anxiolytics,
supercritical fluids

RESUMEN

Los trastornos de ansiedad y depresión son un problema de salud que ha ido en aumento en las últimas décadas. En este trabajo se presenta la formación de complejos de inclusión entre la eriotricina (Eri), un flavonoide con potencial terapéutico, cuya eficacia se ve limitada por su baja solubilidad y la β-ciclodextrina (βCD). El complejo Eri/βCD se obtuvo utilizando CO_2 supercrítico. Estos complejos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (FT-IR, UV-Vis y RMN). En pruebas de comportamiento en ratones, se observó un efecto antidepresivo robusto y comparable a la nortriptilina, sin afectar la actividad motora. Este hallazgo sugiere el potencial de los complejos Eri/βCD como una estrategia prometedora para mejorar la eficacia de los flavonoides en el tratamiento de trastornos del estado de ánimo.

ABSTRACT

Anxiety and depression disorders have been on the rise in recent decades, posing a growing health concern. This paper presents the formation of inclusion complexes between eriotricin, a flavonoid with therapeutic potential, whose efficacy is hindered by its low solubility, and β-cyclodextrin. The Eri/βCD complex was obtained using supercritical CO_2. These complexes were characterized using spectroscopic techniques (FT-IR, UV-Vis, and NMR). Robust antidepressant effects comparable to nortriptyline were observed in behavioral tests on mice, without affecting motor activity. This finding suggests the potential of Eri/βCD complexes as a promising strategy to enhance the efficacy of flavonoids in treating mood disorders.

Introducción

En México los trastornos mentales afectan a 15 millones de personas esto equivale aproximadamente a un veinticinco por ciento de la población (Secretaría de Salud, 2018), de los cuales 12 millones sufren depresión. El país ocupa el 16° lugar con más casos de depresión en el mundo, otra cifra alarmante es el incremento de los suicidios en un veinticuatro por ciento en los últimos tres años (Senado de la Republica., 2023). Además, la ansiedad también presenta una alta incidencia, siendo una de las principales causas de discapacidad en México. Este panorama resalta la urgente necesidad de abordar estas condiciones de manera efectiva para mejorar la calidad de vida de millones de personas.
En la búsqueda de tratamientos alternativos con menos efectos secundarios para estas enfermedades, los glicósidos de flavonoide se presentan como una alternativa con gran potencial. Estos compuestos ofrecen distintos efectos farmacológicos en el sistema nervioso central como por ejemplo moduladores de la función neuronal, neuro protectores, antidepresivos, ansiolíticos, sedantes, inductores del sueño, antinociceptivos, etc. (Estrada, 2012).

Entre los flavonoides que presentan esta actividad, se encuentran los glicósidos de flavonoide como la hesperidina y la rutina. Además de estos glucósidos de flavonoide que son los más conocidos. En la medicina tradicional mexicana se pueden encontrar plantas que cuentan con altas concentraciones de estos flavonoides, tal es el caso de *Clinopodium mexicanum* que presenta altas concentraciones de neoponcirina un glicósido de flavonoide con excelentes propiedades terapéuticas. En este trabajo el glicósido de flavonoide es eriocitrina.
Sin embargo, estos compuestos presentan una baja solubilidad acuosa por lo que su actividad farmacológica se ve reducida. Debido a esto es necesario el uso de estrategias que incrementen su solubilidad, de las cuales destaca el uso de ciclodextrinas (CDs) (Loftsson, 2012).
Las CDs son oligosacáridos cíclicos de glucosa que se utilizan como sistemas acarreadores, tienen una estructura tridimensional que asemeja a la de un cono hueco donde la superficie exterior es hidrofílica y la cavidad es lipofílica. Las CDs son ampliamente utilizadas en el campo farmacéutico para encapsular fármacos insolubles creando complejos de inclusión (Ponce P. 2013).
Las ciclodextrinas naturales comúnmente utilizadas son α, β y γ, con seis, siete y ocho unidades de glucosa respectivamente. Aunque actualmente existen cientos de ciclodextrinas modificadas, las más utilizadas en la industria que ya están aprobadas por la Administración de Drogas y Alimentos de los EE. UU. FDA, son los derivados hidroxipropílicos, metilados, y de sulfobutil éter (Loftsson T. 2012).

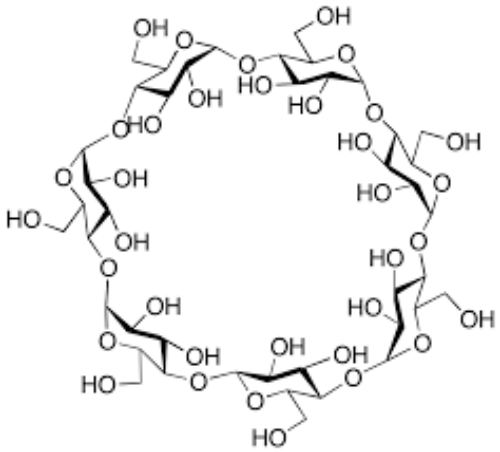


Figura 1. Estructura de la βCD.

Los atributos más importantes que ofrecen estos complejos de inclusión son la solubilización de fármacos que tienen baja solubilidad, estabilidad química ya que presentan tasas de hidrólisis más bajas, reducción de fotooxidación del fármaco, menor cito/genotoxicidad, actividad farmacológica mejorada, menor volatilización, incremento de actividad farmacológica, modificación del sabor, reducen la irritación gastrointestinal y para convertir medicamentos líquidos en polvos cristalinos o amorfos.

Seleccionar un método adecuado para la formación de complejos de inclusión es crucial para obtener un producto con propiedades óptimas. Los métodos convencionales requieren el uso de disolventes. Considerando la necesidad de estrategias de encapsulación más ventajosas que favorezcan aún más al medio ambiente, técnicas alternativas que involucran el uso de fluidos supercríticos, están recibiendo atención debido a que eliminan la necesidad de disolventes orgánicos, además facilitan la formación de complejos promoviendo fenómenos adicionales como la reducción del tamaño de partícula (Rudrangi et. al. 2016).

En especial el CO_2 supercrítico ($scCO_2$), destaca por la versatilidad de aplicaciones en las que ha sido utilizado. Esto se debe a las condiciones relativamente accesibles en las que se alcanzan las condiciones críticas, lo que permite que sea utilizado a escala de laboratorio y a su vez que estos procesos sean escalables a escala industrial.

En este trabajo se sintetizó utilizando $scCO_2$ un complejo de inclusión entre la βCD y un flavonoide con potencial terapéutico denominado eriotricina (Eri), cuya eficacia se ve limitada por su baja solubilidad acuosa, estos complejos se caracterizaron mediante FT-IR, UV-Vis y RMN y se realizaron pruebas de comportamiento como nado forzado y suspensión en cola en ratones macho Swiss Webster.

Metodología

Preparación del complejo de inclusión Eri/βCD

Los complejos de inclusión se prepararon utilizando un reactor de acero inoxidable de 30 mL. Dado que Eri es apenas soluble en $scCO_2$, se utilizó etanol como cosolvente. Se colocaron 0.01 mmol de βCD con una cantidad equimolar de Eri y 100 µL de etanol en el reactor, el cual fue luego cargado con CO_2 hasta una presión de 5 MPa a temperatura ambiente. La presión deseada (17 MPa) se obtuvo después de alcanzar una temperatura de 50 °C. La mezcla se agitó con una barra magnética de teflón durante 2 horas. Al final del experimento, el CO_2 se liberó lentamente durante 5 minutos y se recuperó el polvo resultante y se caracterizó mediante RMN ^{1}H, FT-IR y UV-Vis así como su perfil de solubilidad.

Caracterización mediante RMN ^{1}H

Los espectros del complejo Eri/βCD y Eri fueron generados en un equipo de 600 MHz en DMSO-d_6

Evaluación del efecto tipo antidepresivo en ratones en modelos de conducta, suspensión de cola y nado forzado

Se disolvió homogéneamente en agua desionizada cada complejo El control positivo fue nortriptilina. El ambiente tendrá una temperatura 25 °C, ciclo oscuridad/luz de 12/12h y alimentación *ad libitum*.

Prueba de nado forzado

Las soluciones de prueba se administrarán una vez al día en un periodo de 14 días.
En el último día de tratamiento, los ratones se colocarán en un cilindro acrílico lleno de agua a 25°C a una profundidad de 17 cm durante 15 minutos (sesión previa a la prueba), 24 h después, los animales serán nuevamente expuestos a las mismas condiciones durante 5 minutos (sesión de prueba).

Entre la sesión previa a la prueba y la sesión principal, se administraron soluciones de fármacos por vía oral tres veces de la siguiente manera: inmediatamente después de la sesión previa a la prueba, cinco horas antes de la prueba principal y una hora antes de la prueba principal.
Un ratón se considera inmóvil si durante los últimos 3 minutos flota en el agua sin realizar los más mínimos movimientos para mantener la cabeza fuera del agua (Barrios I., *et al*., 2016).

Prueba de suspensión de cola

Las soluciones prueba se administrarán 30 minutos antes de la prueba
Se colocarán cuatro soportes, cada uno con una abrazadera ubicada a 450 mm del piso, se envolverá una cuarta parte de la cola con cinta, se suspenderá el ratón por la cola pasando el gancho de suspensión a través de la cinta adhesiva y se grabará con una cámara de video durante 6 minutos de los cuales los ultimo 3 minutos se empezará a considerar la inmovilidad no ejecutando cualesquiera movimientos vigorosos para escaparse (Barrios I., et al., 2016).

Tanto en la prueba de nado forzado como de suspensión de cola, los periodos más largos de inmovilidad se asocian con mayor efecto de depresión y viceversa.

Resultados y discusión

Preparación del complejo de inclusión Eri/βCD

La formación del Eri/βCD, se corroboró mediante el análisis en UV-Vis, FT-IR y RMN ^{1}H. Se obtuvieron los complejos Eri/βCD en una proporción 1:1.

Los espectros de FT-IR se muestran en la figura 2, en éstos se observan ligeros desplazamientos de bandas de absorción, lo que puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno, dando como resultado cambios en la vibración de estiramiento de cada molécula. Otro aspecto a destacar es que las bandas de la molécula huésped (Eri) se presentan con menor intensidad, lo cual también es un indicativo del fenómeno de inclusión ya que la molécula encapsulada presentara más restricciones en sus modos vibracionales.

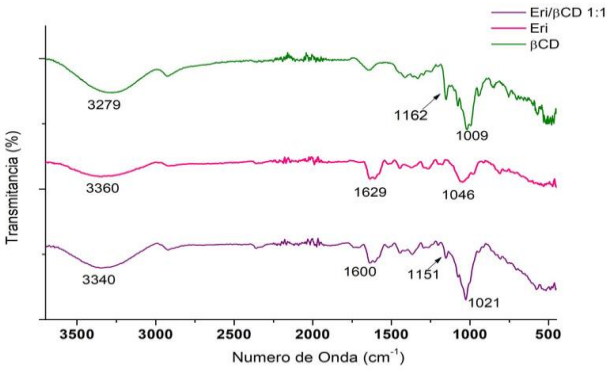


Figura 2. Espectros FTIR de Eri/βCD, Eri y βCD.

En el espectro de RMN ^{1}H se observan desplazamientos químicos que corresponden a los protones del anillo aromático B y al anillo C del núcleo de flavanona de la Eri.

Estos desplazamientos químicos además de evidenciar la complejación de Eri con la βCD también dan información sobre la parte del glicósido de flavonoide que interactúa con la βCD. Figura 3.

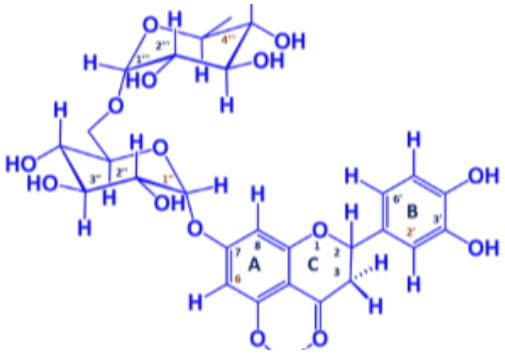


Figura 3. Estructura de Eri.

En 4.97 ppm se logra observar un *dd* que corresponde al H-1. Este H se ve desplazado en el espectro de Eri/βCD, a su vez el H en 6.89 ppm tambien se ve fuertemente desplazado. Este corresponde al anillo aromatico B. Estos resultados indican que el encapsulamiento podria darse por el anillo B, sin embargo la unidad de azúcar pareciera también interaccionar con la Cd aunque no necesariamente con la cavidad.

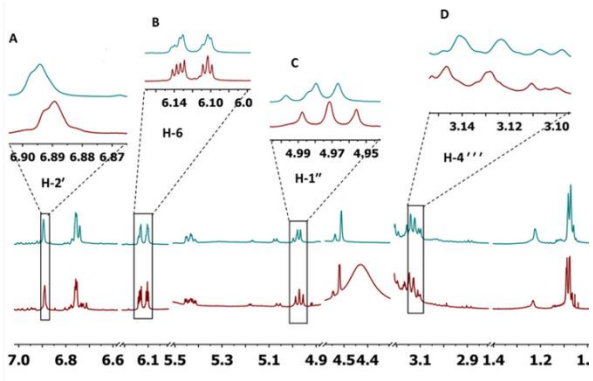


Figura 4. Espectros RMN ^{1}H de Eri/βCD (verde) y Eri (morado).

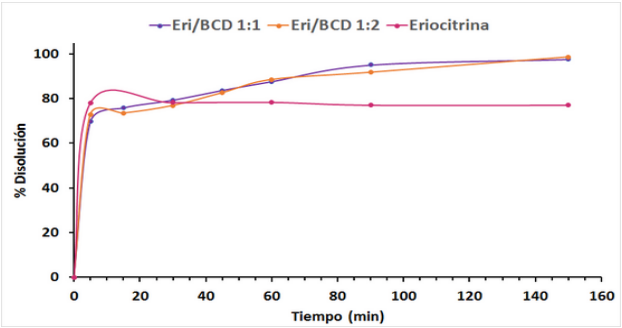


Figura 5. Perfiles de solubilidad de Eri/βCD 1:1, y eriocitrina en agua.

La prueba de disolución del complejo y de Eri se realizó en agua destilada, el equilibrio de disolución no mostró mayores cambios a partir de los 100 min, por lo que el experimento se realizó a un tiempo de 160 min. El complejo Eri/βCD mostró de manera global una mayor capacidad de disolución que Eri, esto puede tener un impacto positivo en su desempeño terapéutico.

Evaluación del efecto tipo antidepresivo en ratones en modelos de conducta, suspensión de cola y nado forzado

En las pruebas en suspensión en cola y la de nado forzado, la administración oral de Eri/βCD (1:1) causó un robusto efecto de tipo antidepresivo a 10, 20 y 40 mg/kg de complejo. Este efecto fue comparable al producido por nortriptilina (5, 10 y 20 mg/kg). Este resultado muestra el gran potencial de Eri como tratamiento en afecciones del estado de ánimo.

Es importante mencionar que Eri/βCD no modificó la actividad ambulatoria de los sujetos experimentales. En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos para las pruebas de comportamiento.

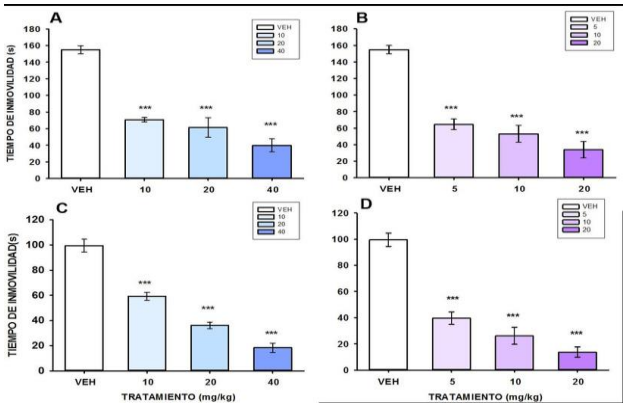


Figura 6. Efecto de Eri/βCD: (A) suspensión en cola, (C) en la prueba de nado forzado y nortriptilina: (B) suspensión en cola, (D) en la prueba de nado forzado. (n=7-8), la diferencia entre tratamientos se determinó con ANOVA de una sola vía seguida de la prueba de t.

Conclusiones

En este trabajo se lograron obtener de manera eficiente complejos de inclusión entre un glicósido de flavonoide denominado eriocitrina y la βCD.

Los complejos de inclusión se obtuvieron mediante $scCO_2$ una metodología verde que evita el uso de disolventes y que permitió obtener los complejos en un tiempo corto y con buen rendimiento.

Las técnicas espectroscópicas muestran evidencia clara de la obtención de los complejos, mediante desplazamientos en señales características de cada uno de los componentes.

Finalmente, los perfiles de disolución muestran una mejora en la solubilidad de Eri en el complejo con respecto a Eri libre, lo cual puede tener un impacto positivo en su desempeño terapéutico.

Finalmente, el complejo Eri/βCD indujo un efecto antidepresivo a 10, 20 y 40 mg/kg, sin producir efectos colaterales indeseables. Con esto se muestra el potencial terapéutico de los complejos de inclusión obtenidos mediante una metodología verde para

Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio de RMN de la UAM-Xochimilco por los espectros adquiridos. Luis José L-M Agradece a CONAHCYT por la beca posdoctoral CVU 621435.

Referencias

Barrios I., Miltos V., Piris A., Piris G. & Centurion C. (2016). Efecto Antidepresivo del Extracto Hidroalcohólico de Aloysia citriodora (Cedrón Paraguay) Usando Test de Suspensión de la Cola en Ratones Albinos Suizos. Scientifica. vol.14, n.1, pp.9-12. http://www.revistasbolivianas.ciencia.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1813-00542016000100003&lng=pt&nrm=iso. ISSN 1813-0054

Estrada R., Ubaldo D., Denisse & Araujo A. (2012). Los flavonoides y el Sistema Nervioso Central. Salud Ment. 2012, vol.35, n.5, pp.375-384. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0185-33252012000500004&lng=es&nrm=iso ISSN 0185-3325.

Loftsson T, et. al., (2012). Cyclodextrins as Functional Excipients: Methods to Enhance Complexation Efficiency, *J. Pharm. Sci. 101* https://doi.org/10.1002/jps.23077.

Ponce P. (2013). Estabilidad y propiedades fisicoquímicas de complejos de inclusión de β-ciclodextrinas y sus derivados. [Tesis doctoral]. Facultad de ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Rudrangi S, Kaialy W, Ghori M, Trivedi V, Snowden M, Alexander B, Solid-state flurbiprofen and methyl-β-cyclodextrin inclusion complexes prepared using a single-step, organic solvent-free supercritical fluid process, *Eur. J. Pharm. Biopharm. 104* (2016). https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.04.024.

Secretaria de Salud. (2018). Trastornos mentales afectan a 15 millones de mexicanos. Disponible en: https://www.gob.mx/salud/prensa/421-trastornos-mentales-afectan-a-15-millones-de-mexicanos

Senado de la Republica. (2023). Más de 12 millones de personas en México sufrfen depresión, alertan en el foro del senado. Disponible en: https://comunicacionsocial.senado.gob.mx/informacion/comunicados/4834-mas-de-12-millones-de-personas-en-mexico-sufren-depresion-alertan-en-foro-del-senado.

Acondicionamiento de un reactor batch para su uso en la hidrólisis de lignocelulosa

Gonzaga Pérez Roberto[1]*, Carreño de León María del Carmen[1], Gómora Hernández Julio Cesar[2], Cruz Jaramillo Iván Lenín [3], Cuellar Robles Fredy[1], Flores Álamo Nicolas[1]

[1]Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Toluca, Maestría en ciencias en ingeniería ambiental. Av. Tecnológico S/N, Agrícola Bellavista, Metepec. Estado de México, C.P. 52149. México.
[2]Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Departamento de Ingeniería Ambiental. Carretera Tenango, Santiago-La marquesa 22, Santiago Tilapa, Estado de México, C.P. 52650. México.
[3]Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Departamento de Ingeniería Industrial. Carretera Tenango, Santiago-La marquesa 22, Santiago Tilapa, Estado de México, C.P. 52650. México.

*Autor para correspondencia: mm22281240@toluca.tecnm.mx ORCID *: 0009-0008-1828-4933

Recibido:
11/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Hidrólisis,
reactor batch,
acondicionamiento

Keywords:
Hydrolysis,
Batch reactor,
conditioning

RESUMEN

Los residuos lignocelulósicos como las hojas de la corona de piña pueden ser utilizados como sustrato para la producción de azúcares fermentables mediante la reacción de hidrólisis ácida en un reactor tipo batch. La hidrólisis se efectúa en un reactor químico, que es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleven a cabo reacciones químicas, exhibe sensibilidad paramétrica, tanto las condiciones de operación como al modo de operación. En este trabajo se evaluó el perfil de agitación de un reactor en el software de simulación por el método de elemento finito LS-DYNA para justificar la modificación en el sistema de agitación y calentamiento. Además, siguiendo las relaciones de Mc Cabe se diseñó una varilla de agitación con la intención de mejorar el flujo y suspensión de partículas.

ABSTRACT

Lignocellulosic waste such as pineapple crown leaves can be used as a substrate for monomeric sugar production by acid hydrolysis in a batch reactor. The hydrolysis reaction is carried out in a chemical reactor, which is a processing unit designed for chemical reactions to performed chemical process inside in, exhibiting parametric sensitivity, both the operating conditions and the mode of operation. The design of a reactor was evaluated by the finite element method on simulation software LS-DYNA to justify the modification of both, agitation and heating systems. From Mc Cabe relations, stirring rod was designed and constructed to improve both flow and particles suspension during process.

Introducción

La producción de alimentos y la industria son ejemplos de actividades cotidianas que producen una gran variedad de residuos. En México, según las cifras más recientes, publicadas en 2017, la generación de residuos sólidos urbanos (RSU) alcanzó 44.6 millones de toneladas (SEMARNART, 2018).

La piña es un fruto tropical con alto valor en el mercado mexicano, se estima que para 2024 la producción anual será de un millón 23 mil toneladas (SAGARPA, 2017). El aumento de la producción de piña está vinculado a la generación masiva de residuos. Durante su cosecha se generan grandes cantidades de residuos, denominados rastrojo (raíces, tallos y principalmente las hojas), biomasa que actualmente es infrautilizada y/o tratada como desperdicio (Quintero, 2022).

Existen diversas investigaciones enfocadas en el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos. La biomasa lignocelulósica está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina, que puede emplearse para la producción de bioetanol (Laverde et al., 2019). Sin embargo, los residuos lignocelulósicos requieren etapas adicionales de pretratamiento e hidrólisis para la obtención de los carbohidratos simples.

La hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica permite obtener azúcares fermentables, a partir de los cuales se puede obtener etanol mediante procesos de fermentación. Esto podría suponer una fuente de energía renovable a partir de un residuo agrícola (Sigüencia et al., 2018).

La reacción de hidrólisis generalmente se efectúa en un reactor químico, que es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleven a cabo reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida, tiene como funciones principales: asegurar el tipo y tiempo de contacto, permitir condiciones de presión y temperatura (Rolón et al., 2019).

El proceso de hidrólisis exhibe sensibilidad paramétrica, tanto a las condiciones de operación como al modo de operación. Uno de los objetivos es determinar las condiciones de operación que conllevan a ocasionar dificultades en el desempeño del proceso reactivo: problemas de selectividad y rendimiento, daño en equipos, aumentos de temperatura y presión, que hacen que el sistema pueda exceder los límites de operación segura (Gaviria et al., 2016).

Implementar una simulación ayuda a obtener una imitación aproximada de la operación de un proceso o sistema basado en una técnica de práctica y aprendizaje. El Método de Elementos Finitos (MEF) es utilizado para el análisis de forma virtual de la geometría del equipo. El software se encarga de la subdivisión de partes pequeñas las cuales llama elementos, los elementos finitos están acoplados por puntos a los que se les llaman nodos, donde la precisión de los métodos de elementos finitos depende de la cantidad de nodos y elementos, del tamaño y tipo de la malla. Cuanto menor sea el tamaño y mayor el número de elementos de la malla más precisos serán los resultados del análisis (Roberto y Lozada, 2020).

Con la intención de mejorar y acondicionar un reactor batch para su uso en la extracción de azúcares mediante la hidrólisis ácida de residuos lignocelulósicos, se realizó el diseño del reactor batch en software CAD, se simuló en LS-DYNA, se determinaron los puntos de mejora en el sistema de agitación y de calentamiento con base a la simulación dinámica. Para ello, se determinaron las propiedades físicas de la mezcla sólido-líquido a utilizar en el reactor, tomando coronilla de piña como material lignocelulósico muestra. Se usó la coronilla de piña debido a la problemática nacional que generan los residuos generados durante su cosecha.

Metodología

Obtención y análisis de la biomasa lignocelulósica

La coronilla de piña se recolectó de mercados locales y se transportó en cajas de cartón al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca (ITT) para tratarse y utilizarse como materia prima en la reacción de hidrólisis ácida.

El pretratamiento constó de 5 procesos: Lavado, cortado, secado, molienda y tamizado.

Las coronillas se sometieron a un proceso de lavado para retirar contaminantes. Primero se deshojaron las coronas, lavaron 2 veces con agua destilada y después de escurrirlas se secaron al sol por 2 horas sobre bolsas negras para evitar la formación de hongos. Las hojas se recortaron en recuadros de 3x3 cm aproximadamente y se secaron en una estufa a 55 °C por 72 horas. Las hojas recortadas se trituraron en un molino pulverizador de 2,400 W y 25,000 RPM y se tamizaron para obtener partículas menores a los 250 μm.

Densidad y Viscosidad

Se preparó por triplicado 250 mL de una mezcla de 1 g por cada 20 mL de sustrato tamizado en agua destilada, ésta será la concentración que se utilizará en el reactor.

Se tomó a peso constante un matraz aforado de 100 mL para comenzar a llenar con la mezcla de coronilla hasta la línea de aforo.

En cuanto se estabilizó la balanza se anotó el peso (m) y se determinó la densidad del fluido mediante la ecuación 1, repetir el proceso con las dos soluciones restantes y sacar el promedio de las 3 mediciones para obtener el valor de la densidad.

$$Densidad = \frac{m}{100\ mL} \qquad \text{Ec. 1}$$

Dónde m es la masa de la biomasa en g y la densidad está dad en g/L.

De las soluciones preparadas para la determinación de la densidad, se colocaron 200 mL en un vaso de precipitado de 250 mL y se determinó la viscosidad en un viscosímetro Brookfield. Para ello, se utilizó la aguja del número 1 y una velocidad de rotación de 10 RPM, el valor obtenido se multiplicó por la constante de la tabla La viscosidad se calculó en cp.

$$Viscocidad = Lectura\ del\ equipo\ x\ Constante \qquad \text{Ec. 2}$$

Evaluación del reactor

Se realizó una inspección del reactor y de sus componentes para determinar las condiciones que éste tenía.

Para determinar la factibilidad del reactor, se realizó una tabla comparativa mencionando las ventajas y desventajas del diseño original, para poder determinar los puntos de mejora y proponer las modificaciones necesarias.

Diseño del agitador

Se propuso el diseño de un agitador mecánico como una variante al agitador magnético con el que contaba el reactor. El diseño se basó en las ecuaciones propuestas por Mc Cabe 2017.

Análisis dinámico MEF

Se realzó el diseño del reactor en SolidWorks y se simuló el perfil hidrodinámico. Mediante el MEF, se realizó la simulación dinámica en el software LS-DYNA V971_R8, el cual requiere el dibujo en formato CAD de las piezas a estudiar y las variables de operación tales como temperatura, velocidad de agitación y parámetros físicos de la mezcla como densidad, viscosidad y tamaño de partícula.

De acuerdo a los resultados encontrados en la simulación se realizarán los cambios necesarios para mejorar la agitación ya que es la parte primordial para la reacción de hidrólisis.

Resultados y discusión

Obtención y análisis de la biomasa lignocelulósica

Recolección y pretratamiento

Las coronillas de piña se llevaron al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) para secarlas y determinar su contenido de humedad (Figura 1), viscosidad y densidad. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 1.



Figura 1. Coronilla de piña triturada y seca.

Después del secado las hojas deben ser pulverizadas con el molino inmediatamente para evitar que las hojas absorban humedad y el pulverizado sea más eficiente. El equipo se acciona en 3 intervalos de 1 min con descansos de 5 min entre cada intervalo ya que por la fricción se calienta y debe bajar la temperatura antes de volver a accionarse. El material pulverizado se tamiza con una malla de 250 µm quedando como residuo las fibras de la hoja de la piña y como sustrato la coronilla de piña reducida a un polvo fino de color marrón amarillento como se muestra en la figura 2.

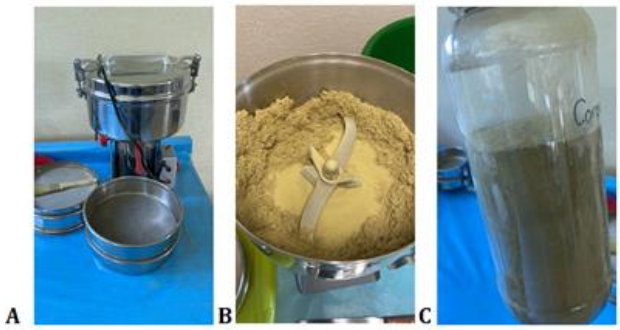


Figura 2. A) Molino y tamiz, B) Hojas de piña secas pulverizadas, C) Sustrato.

Densidad y Viscosidad

Sustituyendo el peso en la ecuación 1 se obtuvo el valor de la densidad, dando un valor de 1.0041 g/mL

Los resultados obtenidos se sustituyeron en la ecuación 2, dando como promedio un valor de 5 cp.

Tabla 1. Características de la mezcla de sustrato.

Variable	Valor	Desviación
Humedad	88.47 %	1.78
Densidad	1.0041 g/mL	$4x10^{-8}$
Viscosidad	5.0 cp	$5x10^{-3}$

Evaluación del reactor

El reactor tipo batch consta de un volumen de 2 L, fabricado en acero inoxidable, como se muestra en la Figura 3. El diseño sugiere que puede operar a 150 °C y 5 atm, además se utilizaba un agitador con barra magnética en la parte inferior, como sistema de agitación.



Figura 3. Componentes del reactor batch

La tapa del reactor cuenta con una salida para acoplar un barómetro, una llave de purga para liberar la presión, una entrada para colocar un termo par y dos orificios para la conexión de una resistencia en forma de "U". La base del reactor cuenta con una válvula para descargar el reactor. Para controlar la temperatura se instaló un controlador digital, al cual se acopló el termopar y una termorresistencia (Figura 4).

Para identificar los puntos de mejora en el reactor, se realizó una tabla comparativa enlistando las ventajas y desventajas del sistema de agitación, temperatura, presión y volumen, la cual se observa en la tabla 2.



Figura 4. Controlador de temperatura instalado en el reactor

Tabla 2. Enlistado de ventajas y desventajas del diseño del reactor.

Agitación (Agitador magnético)	• La agitación permite mantener un sistema cerrado más eficiente. • Menor perdida de energía calorífica.	• Menor suspensión de partículas. • Difícil control de revoluciones . • La barra magnética se desestabiliza.
Temperatura (Resistencia en "U")	• Calentamiento rápido. • Mayor superficie de contacto con el fluido.	• Sobre calentamiento en la parte de la tapa llegando al rojo vivo. • Parte de la resistencia queda fuera del liquido.
Presión	• Sistema cerrado que evita perdidas de masa en forma de vapor. • Estabilidad durante la operación.	• Alcanza mayor presión que puede llegar a ser peligroso o inestable.
Volumen	• Capacidad de hasta 2L sin agitar	• La agitación es débil después de los 400 mL.

Con base a la información de la tabla 2, se sugirió modificar el sistema de agitación, de calentamiento y el monitoreo de la temperatura para poder mantener una buena suspensión de la materia orgánica y un calentamiento uniforme.

Diseño del agitador

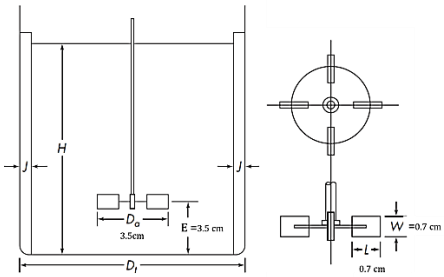
Siguiendo el dimensionamiento de Mc Cabe (Figura 5) se obtuvieron los valores para el modelado del nuevo agitador (Tabla 3).

$$\frac{D_a}{D_t}=\frac{1}{3} \quad \frac{H}{D_t}=1$$
$$\frac{E}{D_t}=\frac{1}{3} \quad \frac{W}{D_a}=\frac{1}{5}$$
$$\frac{j}{D_t}=\frac{1}{12} \quad \frac{L}{D_a}=\frac{1}{4}$$

Figura 5. Relaciones de dimensionamiento para un agitador (Mc Cabe et al., 2007).

Tabla 3. Dimensionamiento del agitador según las relaciones de Mc Cabe.

Simbología	Medida (cm)
DT	10.4
J	0.55
H	10.4
E	3.5
DA	3.5
W	0.7
L	0.7



Análisis dinámico MEF

La figura 6 muestra el dibujo en CAD del cuerpo y de los accesorios del reactor.



Figura 6. Diseño en 3D del cuerpo del reactor, tapa con resistencia y agitador.

Con el modelado de los componentes del reactor, se realiza el discretizado con mismo tamaño de elementos para mantener la interacción entre ello, utilizado hexaedros de 1mm.

Después de realizar el mallado de los componentes del reactor se modelaron el agua y el aire para los fluidos dentro del reactor y con ello se ingresaron las condiciones de frontera y las características del fluido; tamaño de partícula de 250 µm, volumen de 1700 mL y velocidad de agitación de 700 RPM.

La simulación dinámica mostró que la resistencia en forma de "U" disminuye el flujo continuo de la mezcla durante la agitación. Tal y como se observa en la Figura 7, la parte azul fuerte representa la disminución de la agitación provocada por el impacto del fluido con la geometría de la resistencia. La sección en color azul claro representa una buena agitación a lo largo del cuerpo del reactor, por lo que será necesario incorporar el agitador de varilla y un nuevo tipo de resistencia que favorezca el perfil hidrodinámico de la mezcla.

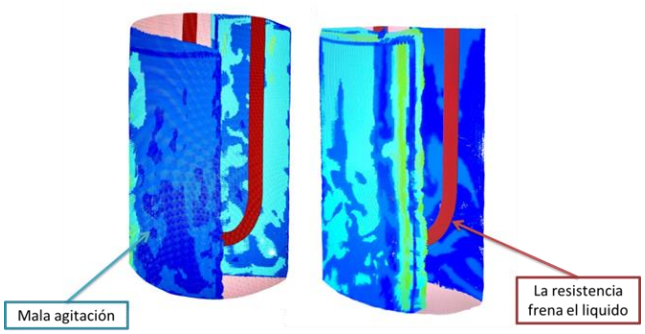


Figura 7. Perfil hidrodinámico del reactor determinado con LS-DYNA

Modificaciones al reactor

Para mejorar el funcionamiento del reactor se consideraron 2 puntos de mejora: el sistema de calentamiento y de agitación.

Sistema de calentamiento

La simulación dinámica mostró que la resistencia inicial evitaba el flujo homogéneo de la mezcla por lo cual se diseñó y fabricó una resistencia en forma de lápiz hecha a base de acero inoxidable con una potencia de 450 W (Figura 8), la cual se adaptó en el fondo del reactor junto con el termopar, esto con la finalidad de que estén siempre sumergidas dentro del fluido para evitar sobre calentamiento (Figura 9).



Figura 8. Diseño en Auto CAD y resistencia fabricada.

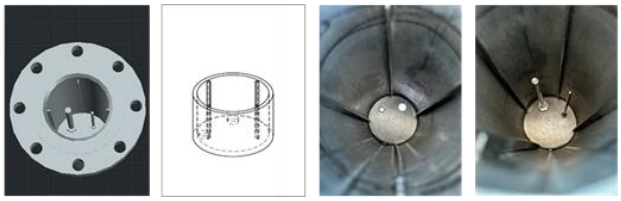


Figura 9. Diseño en Auto CAD del fondo del reactor acolada con la resistencia y termopar.

Sistema de agitación

Para mejorar la agitación del reactor se fabricó y se instaló el agitador previamente diseñado, se realizaron las modificaciones correspondientes en la tapa para acoplarlo de forma hermética y evitar fugas de vapor.

En primer lugar, se realizó una perforación en la parte central de la tapa y se soldó un tubo con un balero en su interior para permitir el giro del agitador, también se clausuraron los orificios destinados a la conexión de la resistencia, ya que mantenerlos podría causar fracturas en el reactor debido al número de perforaciones que ya se habían realizado. La tapa modificada se muestra en la ffigura 10.



Figura 10. Tapa de reactor modificada.

Finalmente, el cuerpo del reactor se forró con fibra de vidrio para mantener el calor durante la reacción y se realizó el montaje de todos sus accesorios en una estructura metálica que sirvió de soporte para el reactor. El montaje completo del reactor se observa en la figura 11.



Figura 11. Reactor con todos sus accesorios

Se realizaron 2 experimentos con el reactor, en el primero se agregaron 1,700 mL de agua a 20 °C, se cerró y se accionó el agitador a 700 RPM alcanzando la temperatura de 150 °C y una presión de 2.5 atm después de 140 min.

En el segundo experimento se precalentó el reactor con agua encendiendo el reactor hasta una temperatura de 110 °C, se vacío por completo, se adicionaron 1,700 mL de agua a 60 °C y se cerró el reactor accionando el agitador a 700 RPM alcanzando la temperatura de 150°C en 90 min a una presión de 2.5 atm.

Las paredes y la tapa del reactor absorben el calor suministrado, por lo que es conveniente precalentar el reactor con agua para poder llegar a la temperatura deseada en menos tiempo para poder llevar a cabo la reacción de hidrólisis.

Conclusiones

El reactor tipo batch es ideal para llevar a cabo la reacción de hidrólisis acida ya que permite establecer las condiciones de temperatura, presión y agitación durante la reacción.

La simulación de la operación del reactor en LS-DYNA apoyó en la identificación de deficiencias en la agitación, permitiendo modificar el equipo para mantener una mejor suspensión de partículas en la mezcla.

La mejora en la operación del reactor permitirá realizar pruebas de hidrólisis con el sustrato a diferentes temperaturas y concentraciones de ácido para encontrar las condiciones que aumenten la eficiencia de la reacción.

Agradecimientos

Se desea agradecer al departamento de investigación en ingeniería ambiental del Instituto Tecnológico de Toluca por su apoyo y disponibilidad en el uso de los laboratorios. Además del apoyo, soporte, asesoramiento y tiempo de los doctores para la conclusión de este proyecto.

Referencias

Gaviria G., Gilm E., Dobrosz I. y Gómez A. (2016) Sensibilidad Paramétrica y Condiciones Seguras de Operación de la Hidrólisis del Anhídrido Acético en un Reactor Batch. Información Tecnologíca. Colombia 27(4), 83-92.

Laverde J., Pino N., Escobar A. y Peñuela M. (2019). Productos de alto valor agregado a partir de la tusa de palma de aceite. Revista Palmas. Colombia. 40, 119-128.

Mc Cabe W., Smith J. & Harriott P. (2007). Operaciones unitarias en ingeniería química. McGraw-Hill Interamericana. México. 7, 260-264.

Quintero Quintana M., Ortiz Muñoz D., Murcia Palacios J., Villaseñor E. y Ardila A. (2022). Aprovechamiento de residuos agroindustriales de la piña. Grupo de investigación Camer, Semillero sivare. Colombia. 1-4.

Roberto Caicedo K. y Lozada Garavito A. (2020). Caracte rización del comportamiento mecánico de un material compuesto de matriz epóxica con fibras de guadua angustifolia kunth mediante simulación a través del software Ansys. Universidad Católica. Colombia. 50-53.

Rolón Ortiz H., Acevedo Peñaloza C. y Villamizar González Y. (2019). Análisis térmico, modelamiento matemático y simulación de un reactor de agitación discontinuo para volumen específico. Revista UIS Ingenierías. Colombia. 18(1), 39-41.

SAGARPA, (2017). Planeación agrícola nacional, piña mexicana. SAGARPA. México. 1-2.

SEMARNAT, (2018). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Edición 2012. Semarnat. México. 450-452.

Sigüencia J., Soler J., Menéndez M. (2018). Hidrólisis ácida de cascarilla de arroz para la generación de azúcares reductores. Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A. España. 6, 1-2.

Hidrólisis ácida y básica de bagazo de caña de azúcar y agave para la producción de biocombustibles

Jiménez Ramírez Emilio, Cardona González Enrique, Aguirre Armenta Víctor, Pérez Viramontes Nicté Julieta, Osegueda Robles María Soraya, Calzada Hernández Alan Rubén

Instituto Politécnico Nacional (UPIIG). Departamento de Química Analítica. Avenida Mineral de Valenciana 200 Col. Fraccionamiento Industrial Puerto Interior. Silao de la Victoria, Guanajuato. C.P. 36275. México.

Autor para correspondencia: arcalzadah@ipn.mx ORCID *: 0000-0003-3546-0106

Recibido:
14/mayo/24

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Azucares reductores,
bagazo,
hidrólisis

Keywords:
Reducing sugars,
bagasse,
hydrolysis

RESUMEN

En este trabajo se evalúo la reacción de hidrolisis ácida y básica para dos diferentes tipos de biomasa, bagazo de caña de azúcar y de agave, con la finalidad de cuantificar la cantidad de azucares reductores totales disponibles y conocer la factibilidad de emplear este tipo de biomasa en la producción de biocombustibles, en una etapa posterior. En el caso de la biomasa de caña de azúcar se obtuvieron concentraciones de azucares reductores de 10.43 g/L y 21.56 g/L empleando una concentración de 4.5% v/v de HNO3 y KOH respectivamente. En el caso del bagazo de agave se observó una mayor eficiencia entre mayor la concentración del catalizador, obteniendo la concentración más alta de azures reductores de 0.6 g/L a 4.5% v/v de KOH. Observando que en el caso del bagazo de la caña de azúcar se tiene mayor rendimiento de la hidrólisis con respecto al bagazo de agave.

ABSTRACT

In this research, the acid and basic hydrolysis reaction was evaluated for two different types of biomasses, sugar cane and agave bagasse, in order to quantify the amount of total reducing sugars available and to know the viability of using this type of biomass in the production of biofuels at a later stage. In the case of sugarcane biomass, reducing sugar concentrations of 10.43 g/L and 21.56 g/L were obtained using a concentration of 4.5% v/v of HNO3 and KOH, respectively. In the case of agave bagasse, a higher efficiency was observed the higher the catalyst concentration, obtaining the highest concentration of reducing sugars of 0.6 g/L at 4.5% v/v of KOH. It was observed that in the case of sugar cane bagasse, the hydrolysis yield was higher than that of agave bagasse.

Introducción

El bagazo es el residuo del proceso de la obtención de azúcar a partir de caña, en países azucareros se ha utilizado principalmente como materia prima para la producción de energía en las calderas. Éste se empezó a utilizar hace más de 150 años en varios campos de investigación y producción, siendo la industria papelera la principal, aunque también destacando la fabricación de paneles aglomerados de fibras y de celulosa para productos farmacéuticos y aditivos para los alimentos. (Aguilar, 2011).

Este trabajo de investigación busca reutilizar las cantidades de bagazo previamente desechados evitando su desperdicio, la biomasa se puede adaptar según el sector en el que quiera ser desempeñado, ya sea en la industria farmacéutica en la producción de bioetanol como un desinfectante para disminuir los riesgos de contaminación o en la generación de biocombustibles para su aprovechamiento en el sector energético (Toledo et al., 2008).

Por lo tanto, se tiene como objetivo cuantificar la cantidad disponible de azúcares reductores a partir de bagazo de caña de azúcar y bagazo de agave mediante hidrólisis en medio ácido y básico, en el caso del agave únicamente en medio básico, evaluando diferentes concentraciones del medio para identificar una concentración óptima de la hidrolisis. Conociendo las condiciones óptimas de reacción de la hidrólisis serán la base para el posterior proceso de fermentación y producción de bioetanol.

Metodología

Acondicionamiento de la biomasa

La biomasa recolectada fueron residuos de *Caña de azúcar* y *Agave* se lavaron con agua a temperatura ambiente, hasta obtener agua incolora que indicó que está libre de azúcares, después se secó en un horno a 60°C por 48 horas y se sometió a una molienda hasta obtener un polvo fino y homogéneo con el objetivo de reducir su tamaño (0.2 mm de diámetro). Posteriormente se almacenaron las muestras a temperatura ambiente para usarlas más adelante. (Guardado, 2023).

Hidrólisis ácida y básica

El polvo fino de la biomasa seca se disolvió en dos diferentes medios, para el ácido se empleó HNO_3 y para el medio básico KOH. Para ambos medios se evaluaron concentraciones de 1.5, 3 y 4.5 % v/v.

Se utilizó una relación de 1:10 masa de biomasa con respecto al volumen del medio. La reacción de hidrólisis se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C en un baño de agua, por un periodo de tiempo de 20 min. (Guardado, 2023).

La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, para después filtrar y neutralizar la disolución y cuantificar el rendimiento global de la hidrólisis con la fase sólida. Finalmente, la fase líquida filtrada se neutralizó y se aforaron a 25 mL para la posterior cuantificación de azucares totales. (Guardado, 2023).

Determinación de azúcares reductores

La reacción de sacarificación se monitoreó tomando muestras de los diferentes ensayos de hidrólisis después de 15 minutos de reacción. De las diferentes muestras recolectadas se prepararon disoluciones aforadas a 25 mL, donde usó 1 mL de cada muestra de agave, y 3 mL para las disoluciones de caña de azúcar, se midieron los azúcares reductores mediante el ensayo DNS, en un espectrofotómetro UV-Vis Rayleigh 2601, midiendo la absorbancia a 540 nm. Se utilizaron soluciones de D-glucosa como estándares de calibración. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. (Ávila et. al, 2012).

Resultados y discusión

Bagazo de caña de azúcar

La tabla 1 proporciona los datos registrados previos y posteriores a la hidrólisis básica para la caña de azúcar, en esta se capturaron los pesos y volúmenes obtenidos, así como sus rendimientos porcentuales.

Tabla 1. Rendimientos porcentuales en medio básico (caña de azúcar).

Concentración (% v/v)	Peso inicial (g)	Peso recuperado (g)	Rendimiento global fase sólida (%)	Volumen inicial (mL)	Volumen recuperado (mL)	Rendimiento global fase liquida (%)
1.5% KOH	1.004	0.706	70.30	10	2.5	25
3% KOH	1.006	0.577	57.34	10	1.5	15
4.5% KOH	1.004	0.529	52.68	10	3.9	39

En la tabla 1 se puede observar que la recuperación de la fase sólida, es decir, de la biomasa se encuentra alrededor de entre un 52 y 70 % debido a la pérdida de biomasa en las paredes de los tubos de ensayo. Por el otro lado, en la fase líquida se obtuvieron recuperaciones de entre el 15 al 39 % a causa de la temperatura ambiente y por consecuencia se evaporó una parte de la solución. La tabla 2 describe la hidrólisis en medio ácido para la caña de azúcar en la cual se indican los rendimientos porcentuales para la fase líquida y la fase sólida.

Tabla 2. Rendimientos porcentuales en medio ácido (caña de azúcar).

Concentración (% v/v)	Peso inicial (g)	Peso recuperado (g)	Rendimiento global fase sólida (%)	Volumen inicial (mL)	Volumen recuperado (mL)	Rendimiento global fase liquida (%)
1.5% HNO_3	1.007	0.693	68.86	10	5	50
3% HNO_3	1.008	0.638	63.34	10	4	40
4.5% HNO_3	1.004	0.425	42.29	10	3	30

Los rendimientos porcentuales de recuperación de la hidrólisis ácida para la fase sólida y líquida, para la fase sólida, aunque una parte de la biomasa se quedó adherida a las paredes se pudo recuperar entre el 42 y 68 % de la biomasa utilizada, mientras que en la fase líquida debido a la evaporación causada por la temperatura ambiente se recuperó entre el 30 al 50 % de la solución (Véase Tabla 2).

En la tabla 3 a partir de las absorbancias medidas en el espectrofotómetro, las muestras ácidas se aforaron 3 mL a 25 mL y las básicas de 1.5 mL a 25 mL, para obtener la concentración se utilizó la fórmula de dilución de relación 1:1 y se registraron los siguientes resultados:

Tabla 3. Concentraciones de azúcares reductores de caña de azúcar en g/L.

Muestra	1.5% KOH (g/L)	3% KOH (g/L)	4.5% KOH (g/L)	1.5% HNO_3 (g/L)	3% HNO_3 (g/L)	4.5% HNO_3 (g/L)
1	4.06	11.1	19.8	7	9.05	10.41
2	5.15	11.7	22.3	7.7	8.79	10.29
3	3.23	11.4	22.6	7.6	9.33	10.6
Desviación estándar	0.78	0.23	1.28	0.3	0.22	0.13

Se observa que a medida que aumenta la concentración del catalizador aumenta la concentración de azúcares reductores en g/L (Véase en tabla 3). A su vez se puede observar una mayor presencia de azúcares en la hidrólisis ácida que en la hidrólisis básica en la concentración de 1.5 %, pero a concentraciones de 3 y 4.5 % se muestran mayores concentraciones en el medio alcalino. El bagazo de caña seco contiene aproximadamente 50 % p/p de celulosa, 30 % p/p de hemicelulosa y 20 % p/p de lignina. El pretratamiento de la biomasa es fundamental para facilitar los procesos posteriores y tener un mayor rendimiento conforme a los azúcares reductores totales, la disminución del tamaño aumenta el rendimiento de metano en la biomasa que no fue pretratada de entre un 10-60 %, aunque reducciones de tamaño excesivas pueden provocar una disminución en la producción de biogás. El bagazo de caña se coloca a un proceso de secado para producir desviaciones en la orientación de dipolos de compuestos polares y aumentar su solubilidad (Espinosa et. al, 2021). Este pretratamiento tiene como finalidad romper la capa de lignina que protege a la celulosa y a la hemicelulosa para que el bagazo de caña sea más accesible a la digestión (Espinosa et. al, 2021).

La hidrólisis tanto ácida como básica se encargan de hacer una ruptura entre los enlaces β-1-4-glicosídicos que unen a las moléculas de celulosa y hemicelulosa para obtener los azúcares correspondientes. (Faba, 2014). En este caso el medio básico se enfoca más en la solubilidad de la lignina, mientras que los ácidos favorecen el fraccionamiento selectivo de la hemicelulosa.

Por lo tanto, con base a la composición de la biomasa, el KOH actuando como catalizador en la reacción supondrá la eliminación del 20 % de la lignina que compone el bagazo de caña, sin embargo, al mismo tiempo incrementará la reactividad de la celulosa y la hemicelulosa. (Faba, 2014). En la tabla 3, las hidrólisis a menor concentración de los catalizadores presentan un mejor rendimiento en medio ácido (1.5 % HNO_3 7.43 g/L), debido a que la hidrólisis alcalina (1.5 % KOH 4.14 g/L) requiere un mayor tiempo de reacción y provoca el hinchamiento de la biomasa lo cual da lugar a que algunos de los polisacáridos formados se degraden o se descompongan. La pérdida de polisacáridos es causada por el rompimiento de radicales finales y reacciones hidrolíticas (Riaño, 2009).

Por otro lado, la hidrólisis ácida tiene como reacción principal cuando el ácido y la biomasa entran en contacto, se hidrolizan las hemicelulosas, se solubilizan las celulosas y rompe los enlaces glucosídicos, esto genera monómeros como Xilosa, Arabinosa, Galactosa y mayormente Glucosa, entre otros. Algunos de estos monómeros resultantes, al estar en presencia de ácidos y a elevadas temperaturas sufren procesos de deshidratación originando compuestos como furfural o hidroximetilfurfural, estos compuestos inhiben la formación de azúcares fermentables a medida que se aumenta la concentración del ácido. (Rubio et. al, 2014). Es por lo que en la tabla 3 se observa un aumento en las concentraciones de KOH (4.5 % KOH 21.56 g/L y 3% KOH 11.4 g/L) con respecto a las de HNO_3 (4.5 % HNO_3 10.43 g/L y 3 % HNO_3 9.05 g/L), al aumentar la concentración del ácido la cantidad de compuestos inhibidores aumentan y los azúcares reductores disminuyen.

Ávila et. al en 2012 dicen que, de acuerdo con el método de Miller, los azúcares reductores pueden reducir el DNS en presencia de calor. Por lo que las muestras se llevaron a ebullición durante 5 minutos previo al UV-Vis, y es debido a los azúcares que entran en contacto con el DNS que se desarrolla un cambio en la coloración que puede ir desde un amarillo hasta un café rojizo. Este cambio de coloración se detecta por las lecturas de densidad óptica, que se identifican por espectrofotometría a una longitud de onda de 540 nm. (Ávila et. al, 2012).

Los ensayos de Fehling y Benedict se basan en la capacidad de estos azúcares para reducir el ion cúprico (Cu^2) esto forma un precipitado de óxido de cobre (l) el cual tiene un color café rojizo que tiene una mayor absorbancia a esta longitud de onda. (Vega et al., 2014).

En el año 2012 Morales et. al, obtuvieron 5.85 g/100 g de biomasa de azúcares reductores totales trabajando a 175 °C durante 40 minutos, equivalente a 0.0585 g de azúcares por cada gramo de biomasa.

En cambio, con base en la experimentación realizada se obtuvieron concentraciones de 10.43 gramos de azúcares por gramo de biomasa en medio ácido y 21.56 gramos de azúcares por gramos de biomasa en medio alcalino. Por lo tanto, este trabajo parte de la investigación de Morales et. al para ser considerado en posibles investigaciones futuras para el desarrollo de bioetanol.

Bagazo de agave

En este proceso que solo se enfocó en la hidrólisis básica para determinar la eficiencia del proceso según la concentración del medio usado, se llevó a cabo la hidrolisis básica con el KOH, la tabla 4 presenta los rendimientos.

Tabla 4. Volúmenes y masas de bagazo de agave, azucares reductores de los medios filtrados y torta.

Muestra [% v/v]	V inicial [mL]	V final [mL]	Rendimiento [%]
1.5	10	3	30
3.5	10	1	10
4.5	10	1.5	15

Otro factor importante fue la recuperación de la biomasa usada durante la hidrólisis, que fue mayor comparado con lo recuperado en el medio alcalino. En la tabla 5 se reporta los pesos de las muestras en gramos para cada muestra y de las tortas de filtración de su hidrólisis.

Tabla 5. Pesos de las muestras en gramos para cada muestra y de las tortas de filtración de su hidrólisis.

Muestra [% v/v]	Peso biomasa inicial [g]	Peso de torta [g]	Rendimiento %
1.5	1.0124	0.6514	64.34
3.5	1.002	0.6612	65.99
4.5	1.001	0.6750	67.43

En la tabla 6 se muestran las concentraciones calculadas después del espectro a concentraciones en g/L de azucares reductores en medio acuoso.

Tabla 6. Concentraciones de azucares reductores de la hidrolisis de agave leídas en el UV-vis.

Concentración [% v/v]	Lectura (Abs)				Concentración Real (g/L)
	1	2	3	Media	
1.5	0.17	0.03	0.031	0.026	0.43
3.5	0.05	0.055	0.043	0.049	0.56
4.5	0.05	0.053	0.063	0.055	0.60

Consecutivo al proceso de hidrólisis se llevó a cabo una filtración del medio para retirar la biomasa residual de la hidrolisis básica, donde como se muestra en la tabla 2, la eficiencia es baja en comparación con el volumen introducido al proceso (10 mL), esto se debe a la gran absorción debida a la porosidad del bagazo de agave, como se menciona en estudios relacionados con el uso de agave como sustrato de cultivos, el bagazo de agave tiene una alta absorción, de 6 mL de agua por gramo de bagazo de agave provocando así el bajo rendimiento, del 30-10 % en comparación con sus volúmenes iniciales (Ruvalcaba J. 2017).

Otro factor importante fue la concentración alcalina del medio, pues a determinadas concentraciones la producción de azúcares reductores puede aumentar dependiendo de la concentración a la que se encuentra el medio, pues como se observa en los resultados, a concentraciones muy bajas la producción de azúcar es muy poca en comparación con las otras dos concentraciones de 3.5 y 4.5 % v/v, pero así como la baja concentración alcalina puede ser insuficiente, también el exceso de concentración parece ser contra producente, pues la diferencia de concentraciones entre las últimas dos muestras es de un 1% y los beneficios de producción obtenidos no son tan altos en comparación (0.04 g/L de diferencia), como se muestra en un estudio realizado de aplicación de hidrólisis básica a un alga liofilizada, se usaron concentraciones molares, en donde se logra destacar que la menor concentración (de 0.1 M) mostró una producción máxima de 10 g/100g de biomasa, mientras que la diferencia entre las dos concentraciones más altas 0.5 y 2 M no muestran una gran diferencia, de hecho el pico de producción más alto se da en 0.5 M con 12.5 g/100 g de biomasa, confirmando así la relación entre las concentraciones (Ruiz J. 2017).

Conclusiones

La hidrólisis ácida obtuvo mayores concentraciones de azúcares reductores totales únicamente en la concentración más baja. A 1.5% fueron 7.43 g/L HNO_3 por 4.14 g/L con KOH a la misma concentración.

Por lo tanto, se concluye que a menores concentraciones la hidrólisis ácida es más efectiva debido al mayor tiempo necesario de reacción y la degradación de polisacáridos que ocurren en medio alcalino. Sin embargo, conforme aumento la concentración del catalizador en ambos medios se observan mejores resultados en medio alcalino, con 11.4 g/L por 10.43 g/L de la ácida a 3% y 21.56 g/L de KOH por 10.43 g/L de HNO_3 a 4.5%. Lo cual mostró que los compuestos inhibidores como el furfural y el HMF afectan en gran parte la producción de azúcares reductores. Por lo tanto, se estimó que el medio básico favorece mayormente la producción de estos azúcares, sin embargo, a concentraciones más bajas el medio ácido, esto favorece a la producción de azúcares reductores tanto a nivel industrial como de laboratorio debido a que los catalizadores ácidos a altas concentraciones pueden causar corrosión en los materiales y equipos utilizados. Se concluye que la hidrólisis básica es mejor para biomasa lignocelulósica porque a pesar de necesitar un mayor tiempo de reacción, no produce compuestos inhibitorios que afecten la producción, además que potencia la capacidad de la celulosa y hemicelulosa en la misma. Y en base a los resultados en la Tabla 3 para una mayor cantidad de azúcares producidos es necesario aumentar la concentración del catalizador, esto provoca que la hidrólisis básica sea considerada como una mejor opción para esta reacción. Mientras que se logró determinar el efecto de la concentración del medio alcalino en las hidrólisis básicas de agave, se observó que el factor de la concentración influye a la producción de azucares y como el exceso de concentración también puede significar un gasto innecesario para la producción pues las altas concentraciones no generan forzosamente una mayor producción, sino que se vuelve contra producente.

Agradecimientos

Agradecemos al Instituto Politécnico Nacional (UPIIG) por el recurso que se nos facilitó para el desarrollo del proyecto SAPPI 20231715 y 20242281 y al laboratorio de Tecnología Farmacéutica.

Referencias

Aguilar Rivera N. (2010). Efecto del almacenamiento de bagazo de caña en las propiedades físicas de celulosa grado papel. Revista Scielo de Ingeniería, investigación y tecnología, vol. 12 no. 2.

Ávila Núñez R., Rivas Pérez, B., Hernández Motzezak R., Chirinos M. (2012). Contenido de azúcares totales, reductores y no reductores en *Agave cocui* Trelease. Revista Multiciencias, vol. 12 no. 2, pp. 129-135.

Espinosa Negrín, A. M., López González, L. M., Casdelo Gutiérrez, N. L., (2021). Pretratamiento de biomasas lignocelulósicas: breve revisión de los principales métodos utilizados. Revista Cubana de Química, vol. 34 no. 1, pp. 87-110.

Faba L., Díaz E., Ordoñez S., (2014). Transformación de biomasa en biocombustibles de Segunda Generación. Revista Scielo de Madera y bosques, vol. 20 no. 3

Guardado Santibáñez R., Mubarqui Guevara A. N., Durón Torres, Aguirre Armenta V., Osegueda Robles M. S., Pérez Viramontes N. J., Calzada Hernández A. R. (2023). Caracterización e hidrólisis de bagazo de agave para la producción de biocombustibles.

Morales Zamora M., Espino Leal I., Mesa Garriga L., Acosta Martínez D., González Suárez E., Castro Galiano E. (2012). Evaluación de residuales de hidrólisis ácida del bagazo como productos de alto valor añadido. Revista catalana con acceso abierto, vol. 68, no. 556.

Rubio D., Rincón Aya N. S., Torres Espitia M. J. (2014). Evaluación de los métodos de hidrólisis ácida, hidrólisis básica y extracción mecánica para la obtención de azúcares fermentables a partir de biomasa de microalga. Revista de la Universidad de América, pp. 15-26.

Ruiz J. (2017). Estudio de hidrolisis básica para la recuperación de la fracción proteica de biomasa algal crecida en plantas de tratamiento de purines.https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/26958/TFG-I-774.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Ruvalcaba J. (2017) Uso de bagazo de agave como sustrato en el cultivo hidropónico de fresa (*Fragaria x ananassa*). Recuperado el 14 de mayo del 2024 de: http://repositorio.cucba.udg.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/6072/Ruvalcaba_Barrios_Juan_Manuel.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=Las%20caracter%C3%ADsticas%20f%C3%ADsicas%20del%20Bagazo%20de%20Agave,pectinas%20(1%)%2C%20grasas%20(1%)%2C%20azucares%20reducidos%20

Sánchez Riaño, A. M., Gutiérrez Morales, A.L., Muñoz Hernández, J. A., Rivera Barrero, C.A. (2009). Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. https:/Dialnet.uniroja.es

Toledo E., Cabrera J. A., Leyva A., Pohlan H. A. J. (2008). Estimación de la producción de residuos agrícolas en agroecosistemas de caña de azúcar, Cultivos Tropicales. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/114369/Nota_Informativa_Marzo_2016.

Aprovechamiento_de_residuos_de_cosecha_de_la_caña_de_azúcar.pdf

Vega Viera J. A., Muñoz Rojas A. G., Rodríguez Paucar G. N., (2014). Determinación de azúcares reductores por espectrofotometría (Método DNS). https://es.slideshare.net/slideshow/determinacin-de-azcares-reductores-por-espectrofotometra-mtodo-dns/40724662

Gasificación de mezclas de residuos lignocelulósicos: estequiometría de la producción de gas de síntesis

Muñoz-Huerta Carlos Andrés[1], Jiménez-García Gladys[2], Hernández-Pérez Luis Germán[3], Maya-Yescas Rafael[1]*

[1]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán de Ocampo. 58030. México.
[2]Academia de Ingeniería Biomédica, Tecnológico Nacional de México Campus Pátzcuaro, Avenida Tecnológico 1, Tzurumútaro, Pátzcuaro, Michoacán de Ocampo. 58660. México.
[3]Aspen Tech. de México S. de R.L. de C.V., Paseo de la Reforma 412, Ciudad de México. 06600. México.

* Autor para correspondencia: rafael.maya.yescas@umich.mx ORCID *: 0000-0002-6410-5480

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Biorrefinería,
gasificación de residuos,
estequiometria

Keywords:
Biorefinery,
waste gasification,
stoichiometry

RESUMEN

El diseño de un reactor de gasificación podría considerarse como la plataforma de las biorrefinerías de biomasa. Entre las fuentes de biomasa, se encuentran, los residuos lignocelulósicos urbanos, cuya acumulación provoca importantes problemas ambientales. Los residuos comunes para la gasificación incluyen, por ejemplo, cáscaras de frutos cítricos, aserrín, bagazo de caña, etc. Cada uno de estos residuos contiene distintas cantidades de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cenizas, y distintas cantidades de humedad. Estas cantidades influyen en la evaluación de la calidad del gas de síntesis, definida por la relación (H_2/CO), la producción de H_2 y el contenido de H_2S. Este trabajo propone el desarrollo de la estequiometría necesaria para modelar el reactor como unidad de proceso, basándose en las fórmulas empíricas de cada residuo lignocelulósico, su grado de polimerización y el uso de la técnica de estequiometría generalizada.

ABSTRACT

The design of a gasification reactor could be considered as the platform for biomass biorefineries. Among the sources of biomass are urban lignocellulosic waste, the accumulation of which causes important environmental problems. Common wastes for gasification include, for example, citrus fruit peels, sawdust, cane bagasse, etc. Each of these wastes contains different amounts of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur and ash, and different amounts of moisture. These quantities influence the evaluation of the quality of the synthesis gas, defined by the ratio (H_2/CO), the H_2 production and the H_2S content. This work proposes the development of the stoichiometry necessary to model the reactor as a process unit, based on the empirical formulas of each lignocellulosic waste, its degree of polymerization and the use of the generalized stoichiometry technique.

Introducción

Los residuos lignocelulósicos pueden causar daños si se desechan de manera inadecuada, pero también son una fuente importante de precursores para generar productos de valor. Para lograr esto, una de las formas es seguir las reacciones de gasificación, a temperaturas y presiones moderadamente altas, utilizando catalizadores a base de níquel, para producir gas de síntesis. Entre las características de los residuos lignocelulósicos que favorecen esta ruta de reacción se encuentra su contenido de humedad, que, al ser alto, potencia el enriquecimiento del gas, en términos de aumento de la relación (H_2/CO).

El gas de síntesis se puede utilizar para producir combustibles líquidos sintéticos y productos químicos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch (Okolie et al., 2020). Sin embargo, para utilizar el gas de síntesis obtenido de la gasificación de biomasa, la proporción de H_2/CO debe estar dentro de los límites deseables para permitir que ocurran las reacciones de Fischer-Tropsch. La relación molar estequiométrica deseada de H_2/CO para el proceso Fischer-Tropsch es mayor que 2,0. Un valor bajo de la relación H_2/CO posiblemente podría minimizar el rendimiento de la reacción o aumentar la tendencia a la deposición de carbono.

Este gas es la materia prima para muchos procesos que producen productos que pueden reemplazar varios derivados del petróleo. Sin embargo, algunos residuos contienen relativamente poca humedad, por lo que en este trabajo se ha propuesto mezclar residuos muy húmedos (por ejemplo, bagazo o cáscaras de frutas) con residuos de menor contenido de humedad (por ejemplo, aserrín o paja).

Cada una de las mezclas de 2 o más residuos modifica ligeramente el diseño del reactor de gasificación, por lo que es necesario conocer la estequiometría de las vías de reacción, aunque solo sea aproximadamente. El ajuste a datos experimentales de gasificación, previamente publicados (Mahapatro, et al., 2023; Lopes-Motta et al., 2018), ha demostrado ser exitoso, por lo que se propone la estequiometría obtenida como base para el diseño de reactores catalíticos para la gasificación de residuos lignocelulósicos para producir gas de síntesis.

Metodología

En este trabajo, los balances clásicos de masa de un reactor de tanque de agitación continua se complementan con la "estequiometría generalizada", propuesta por primera vez por Aris y Amundson en 1958 desarrollada para cada residuo en la mezcla a gasificar.

Para estimar la longitud de las cadenas de celulosa, se utiliza el grado de polimerización de cada residuo (Hallac y Ragauskas, 2011) para estimar la masa aproximada de una célula unitaria de material, considerada como materia prima básica.

Metodología Teórica

En general, la Metodología sigue tres pasos: En primer lugar, se evaluó la interpretación de los residuos lignocelulósicos como reactivos, con diferentes propiedades estructurales y diferentes pesos moleculares, mediante el análisis de sus fórmulas empíricas y su correspondiente "grado de polimerización" (Hallac y Ragauskas, 2011).

Una vez que cada residuo ha sido traducido a una entidad química, se ha desarrollado un conjunto de probables reacciones de gasificación utilizando la técnica de estequiometría generalizada. En tercer lugar, el conjunto de reacciones desarrollado se utiliza para realizar los balances de masa clásicos en el reactor de gasificación, introduciendo las restricciones que dan soporte termodinámico a la región de operación. Los detalles de esta metodología se describen a continuación.

Fórmulas empíricas, masa molecular y grado de polimerización

En primer lugar, se deben conocer los contenidos porcentuales en masa de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cenizas de cada residuo lignocelulósico, ya sea a partir de la literatura (Meramo-Hurtado et al., 2020) o de laboratorio. Además, se debe considerar el contenido húmedo promedio del residuo. Las fórmulas empíricas, en base seca, obtenidas con esta información contienen las proporciones atómicas de cada elemento en la "celda unitaria" empírica del sustrato a gasificar.

Ahora bien, para evaluar el peso molecular de esta célula unitaria se toma como referencia el "grado de polimerización" (Tabla 1). Este grado de polimerización ayuda a distinguir entre células unitarias más ligeras, como las del bagazo de caña, de otras más pesadas, como la de la paja de trigo. El DP se puede definir en términos del peso molecular promedio de la celulosa en el sustrato, dividido por el peso molecular de la anhidroglucosa (162 Da).

En este estudio, los valores de GP encontrados en (Hallac y Ragauskas, 2011) se utilizaron para estimar el peso molecular promedio, en base seca, de la celda unitaria para los sustratos propuestos.

Tabla 1. Grados de polimerización y celdas unitarias de los sustratos.

Sustrato	GP	Fórmulas empíricas de células unitarias y vector de composición atómica. ($\vec{\alpha}_i$): $(H\ C\ O\ S\ N\ A_{sustrato}\ )^T$	MW_{ash} (Da)/ %HR
Bagazo de caña	925	$C_{5947}H_{7540}O_{3980}N_{37}S_{23}A_{CB}$ $(7540\ 5947\ 3980\ 23\ 37\ 1\ )^T$	5993/ 50
Mazorca de maíz	1700	$C_{1042}H_{1377}O_{714}N_7A_{MC}$ $(1377\ 1042\ 714\ 0\ 7\ 1\ )^T$	256.6/ 5.8
Aserrín de Pino	1450	$C_{9824}H_{14856}O_{6263}N_{135}S_2A_{PS}$ $(14856\ 9824\ 6263\ 2\ 135\ 1\ )^T$	707/ 7.6
Paja de trigo	2660	$C_{15814}H_{18322}O_{10988}N_{188}S_{27}A_{WS}$ $(18322\ 15814\ 10988\ 27\ 188\ 1\ )^T$	43532/ 7.6

La humedad relativa (%HR) de cada sustrato se tiene en cuenta, de forma independiente. Estas celdas unitarias se utilizan para desarrollar la estequiometría de las probables reacciones que tienen lugar durante la gasificación de cada sustrato.

El segundo paso consiste en construir un vector que incluya las moléculas que participan en el sistema reactivo, ya sea como reactivos o como productos. Se propone el siguiente vector (1) con sus entidades involucradas en la gasificación de lignocelulósicos residuos.

$$\vec{M} = (H_2\ CO\ \ CO_2\ H_2S\ \ N_2\ H_2O\ CH_4\ \ Sustrato\ \ As\ )^T \quad (1)$$

Ahora bien, aplicando el método de estequiometría generalizada se obtiene una matriz $\bar{\bar{\alpha}}$, que consta de los vectores atómicos de cada molécula ($\vec{\alpha}_i$) ubicados como columnas en el orden específico indicado por el vector de moléculas (Ec. 2). Esta matriz se simplifica mediante el método de reducción de Gauss-Jordan y luego se obtiene una matriz más pequeña.

De esta matriz se extrae la matriz de coeficientes estequiométricos como $\bar{\bar{\nu}}$ (Ec. 2); las reacciones obtenidas están balanceadas y describen un conjunto de reacciones linealmente independientes, además, estas reacciones son el número mínimo de reacciones necesarias para modelar el reactor químico como una unidad de proceso.

El número de reacciones ($n_{|r}$)en (Ec. 3) está dado por el número de moléculas diferentes en $\vec{M}$ (n_C) menos el rango de la matriz $\bar{\bar{\alpha}}$ (Ec. 4).

Para todos los sustratos utilizados en este trabajo, el número mínimo de reacciones necesarias para modelar el reactor de gasificación es 3.

$$\bar{\bar{\alpha}} = (\vec{\alpha_{H2}}\ \vec{\alpha_{CO}}\ \vec{\alpha_{CO2}}\ \ \vec{\alpha_{H2S}}\ \vec{\alpha_{N2}}\ \vec{\alpha_{H2O}}\ \vec{\alpha_{CH4}}\ \vec{\alpha_{tar}}\ \vec{\alpha_{char}}\ \ \vec{\alpha_{CB}}\ ) \quad (2)$$

$$\bar{\bar{\alpha}} = \left(\bar{\bar{I}}_{\rho(\alpha),\rho(\alpha)}\ -\bar{\bar{\omega}}\ \vec{0}\right) \quad (3)$$

$$n_{|r} = n_C - \rho\left(\bar{\bar{\alpha}}\right) \quad (4)$$

Ahora bien, el esquema estequiométrico se construye mediante la multiplicación directa (entrada por entrada) de la matriz estequiométrica y el vector de entidades químicas (5).

$$\bar{\bar{\nu}} = \left(+\bar{\bar{\omega}}\,\bar{\bar{I}}_{n_{|r},n_{|r}}\right) \circ \vec{C} \quad (5)$$

Debido a la naturaleza matemática de este procedimiento, es posible obtener diferentes conjuntos de reacciones cambiando el orden de los vectores de la columna en (Ec. 2). Entre las reacciones obtenidas, hay un par que son muy importantes, reformado húmedo y seco de cada sustrato, que se sabe que ocurren y dan cierta flexibilidad al ajuste de los datos experimentales. Por cierto, algunas de las reacciones obtenidas podrían ser termodinámicamente inviables o no útiles; han sido descuidados. La elección de las reacciones para el esquema estequiométrico siguió 2 criterios importantes:

a. La viabilidad termodinámica está garantizada por las 3 reacciones que alcanzan el equilibrio.

b. Se agregan dos grados de libertad, reformado húmedo y seco del sustrato, para ajustar las ligeras diferencias en los resultados experimentales de gasificación, consecuencia de la incertidumbre, las condiciones de operación y la edad del catalizador.

Esta situación es importante porque, debido a las diferencias intrínsecas entre los catalizadores utilizados en este tipo de reactores, la composición de la salida del reactor contiene las mismas moléculas, pero la proporción puede variar ligeramente.

C. Hay dos subproductos importantes: alquitrán (líquido) y carbón (sólido), de composición desconocida. Después de la revisión de la literatura se considera que el 24% en peso del sustrato se convierte en estos subproductos.

A modo de ejemplo, el conjunto de reacciones químicas construidas para modelar la gasificación del bagazo de caña, que establece la factibilidad termodinámica en cada temperatura de operación, viene dado por (Ecs. 6-10).

$$H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad (6)$$

$$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4 \quad (7)$$

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (8)$$

$$\text{Sustrato en } \{\text{Tar} + \text{Char}\} \quad (9)$$

Estas reacciones (7-9), al evaluarse por equilibrio, garantizan la factibilidad termodinámica de la región de operación; ya que las concentraciones de cada una de las moléculas en estas reacciones dependen del avance de cada reacción, variables que se evalúan como resultado de la operación a 1224 K, (950 °C) y entre 2 bar y 4.5 bar.

Además de las reacciones anteriores, se añadieron la reformación húmeda y la reformación seca del sustrato, a fin de poder ajustar diferentes rutas de reacción observadas experimentalmente, las cuales diferirán por causas como la edad del catalizador, su formulación u otras.

Las 2 reacciones adicionales para el reformado del sustrato, agregadas como los grados de libertad que dan flexibilidad (ecuaciones 10, 11), se muestran a continuación.

$$C_{5947}H_{7540}O_{3980}N_{37}S_{23}A_{CB} + 1967H_2O \rightarrow 5947CO + 5714H_2 + 23H_2S + \frac{37}{2}N_2 + A_{CB} \quad (10)$$

$$C_{5947}H_{7540}O_{3980}N_{37}S_{23}A_{CB} + 1967CO_2 \rightarrow 7914CO + 3752H_2 + 23H_2S + \frac{37}{2}N_2 + A_{CB} \quad (11)$$

Aquí es importante mencionar que para todos los sustratos se obtuvieron las Ecuaciones (6-8). Estas reacciones están limitadas por el equilibrio químico; por lo tanto, son básicos para generar la región de operación factible para cada sustrato. Las 2 reacciones adicionales, relacionadas con el reformado de cada sustrato.

Resultados y discusión

Validación del modelo estequiométrico

Se encontró que siempre se obtienen 3 reacciones, las cuales están limitadas por el equilibrio termodinámico: el desplazamiento de gas agua, y dos rutas tipo Fischer-Tropsch para la formación de metano. El cumplimiento de las constantes de equilibrio, en términos de presión y temperatura (composición de los gases) en el reactor, garantiza que se está operando en una región factible desde el punto de vista de la fisicoquímica del sistema.

Además, se obtienen las reacciones de reformado húmedo (principal) y seco (secundario) de cada uno de los residuos lignocelulósicos incluidos en la mezcla, que pueden utilizarse como parámetros de ajuste a los resultados experimentales de gasificación (Mahapatro, et al., 2023; Lopes-Motta et al., 2018). Luego, aplicando el análisis de grados de libertad, se determinan las restricciones para cada reacción y los datos independientes para resolver los balances de masa.

Los intervalos de temperatura y presión propuestos en la literatura se modelaron utilizando esta técnica para 3 residuos diferentes: aserrín de pino, bagazo de caña de azúcar y granos de maíz, y de sus posibles mezclas.

El modelo desarrollado se validó comparando 3 series de valores experimentales reportados por Lopes-Motta et al. (2018) con los resultados de la simulación, utilizando la misma formulación de sustrato y los mismos datos operativos (Figura 1). Es posible notar que la concordancia es muy buena, a pesar de que los autores no reportaron el error experimental de sus datos.

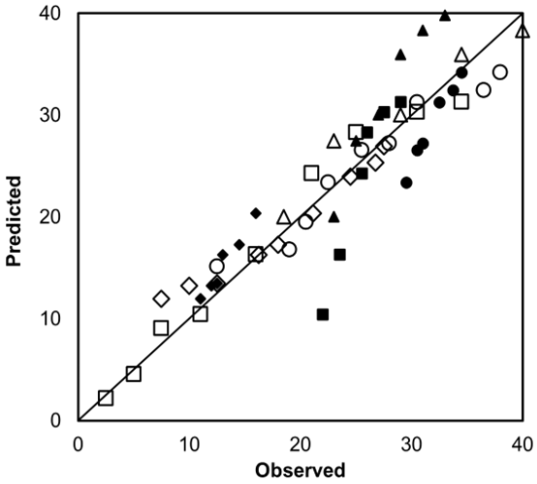


Figura 1. Composición % volumen a la salida del reactor: ● CO_2, ■ CH_4, ♦ CO y ▲ H_2. Simulaciones con respecto a temperatura (marcadores huecos) y respecto a presión (marcadores sólidos).

Gabazo como sustrato

$f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}$ Al resolver el balance de masa para el gabazo, se observa que la máxima productividad de H_2 ocurre al operar entre 2.5 bar y 3.5 bar, y decae si se opera a menor presión o a presiones mayores (Figura 2).

La productividad de CO exhibe un comportamiento proporcional al del H_2 en los mismos intervalos de presión (Figura 2). Estos fenómenos de cambio de productividad coinciden con trabajos experimentales previos, pero aún no son claramente explicables, solo se sabe que son consecuencia del equilibrio químico alcanzado en el sistema.

Los subproductos principales exhiben tendencias inversamente proporcionales a las de los productos principales, en el mismo intervalo de presiones. Y nuevamente, estos resultados coinciden con trabajos experimentales previos, pero tampoco se han encontrado explicaciones satisfactorias para estos fenómenos.

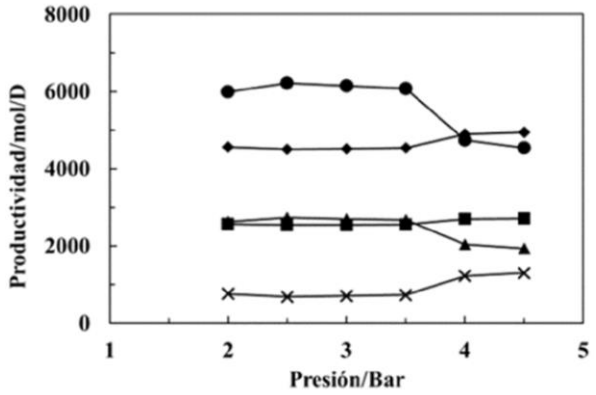


Figura 2. Gasificación del gabazo: ● H_2, ▲ CO, ♦ H_2O, ■ CO_2, · CH_4.

El comportamiento de la relación (H_2/CO) de la gasificación del gabazo, que es uno de los parámetros de calidad del gas de síntesis, sugiere que la gasificación se lleve a cabo a la mayor presión de operación factible, ya que a presiones mayores a 3.5 bar se nota su incremento (Figura 3).

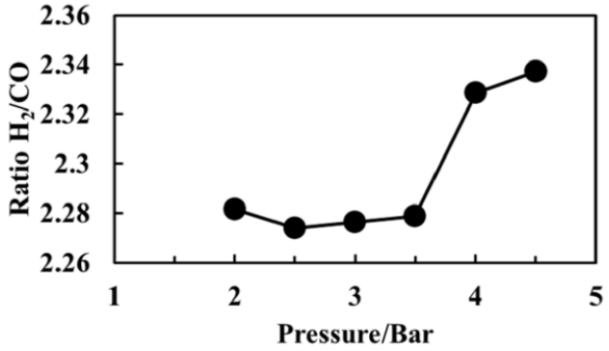


Figura 3. Relación de composición (H_2/CO) para la gasificación de gabazo en función de la presión.

Simulación de las mezclas de residuos

Al resolver el balance de masa para el gabazo y el aserrín de pino como mezcla, se observa que la máxima productividad de CH_4 y el H_2O ocurre al operar entre 2.5 bar y 3.5 bar, y mantiene su tendencia si se opera a menor presión o a presiones mayores (Figura 4). La productividad de CO exhibe un comportamiento proporcional al del H_2 en los mismos intervalos de presión. Lo anterior debido a como se encuentran establecidas las reacciones, aunque su distribución en H_2 y CO es baja, sigue estando dentro del plano termodinámicamente factible por lo que se puede aseverar que el método funciona para predecir que mezclas pueden o no ser viables para su respectiva gasificación.

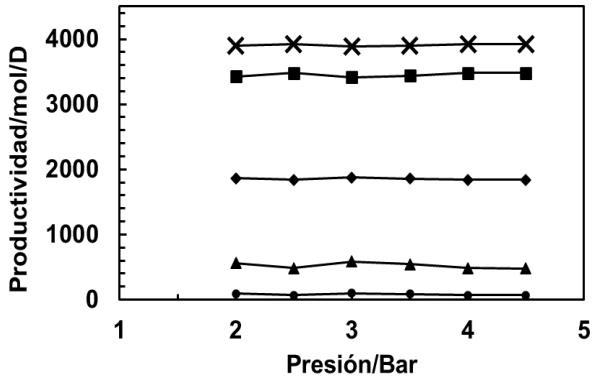


Figura 4. Distribución de la gasificación de la mezcla de bagazo de caña y aserrín de pino a la salida del reactor: ● H_2, ▲ CO, ♦ H_2O, ■ CO_2, × CH4.

Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo la solución rigurosa de los balances de masa en un reactor de gasificación de residuos lignocelulósicos, valiéndose de la estequiometria generalizada, la fórmula empírica de los residuos y su grado de polimerización, como punto de partida para el diseño de este tipo de reactores y su uso en la generación de energéticos y otros materiales que vayan sustituyendo, gradualmente, a aquellos que se producen a partir de carbón, petróleo, gas natural y sus derivados.

Se demostró la factibilidad del método de solución de los balances de masa, al ser capaz la simulación de quedar muy cerca de resultados experimentales previamente publicados, por diferentes grupos de investigación. También, permite prever que mezclas pueden o no llevarse a cabo de la manera esperada pero todavía queda mucho camino que investigar para aprovechar mejor la biomasa y, en particular, los residuos lignocelulósicos y forestales, que son abundantes en el entorno humano.

Agradecimientos

CAMH agradece plenamente la beca CONAHCYT para estudios de doctorado. GJG y RMY agradecen enormemente el apoyo económico del Sistema Nacional de Investigadores (CONAHCYT-SNI). RMY agradece el apoyo del proyecto de investigación CIC-UMSNH 20.20.

Referencias

Hallac, B.B., Ragauskas, A.J. (2011). Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 5, 215-.

Lopes-Motta I., Toscano-Miranda N., Maciel-Filho R., Wolf-Maciel M.R. (2018). Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 998-1023. doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.042

Mahapatro A., Pattanayak B., Kumar A., Shadangi K.P. (2023). Cogasification of biomass and coal for the production of biofuels. Chapter 6 in: Fundamentals, Methods, Modelling, and Applications. *Bioenergy and Bioengineering*, 99-114. doi.org/10.1016/B978-0-323-98363-1.00006-5

Meramo-Hurtado SI, Puello P, Rodríguez J. (2020). Computer-Aided Environmental Assessment Applied for Estimation of Ecological Impacts Derived from Topological Pathways Based on Lignocellulosic Biomass Transformation. Applied Sciences 10, 2020, 6586-6612; doi.org/10.3390/app10186586

Okolie JA, Nanda S, Dalai AK, Berruti F, Kozinski JA. (2020). A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. Renewable and Sustainable Energy Reviews 119, 2020, 109546. doi.org/10.1016/j.rser.2019.109546

Influencia de la relación agua/alcóxido y del ultrasonido en la síntesis sol-gel del TiO_2

Escárcega Ramírez Clara Guadalupe[1], May Lozano Marcos[1], López Medina Ricardo[1], González Díaz María Ortencia[2], Iuga Silvia Cristina[3], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[1*]

[1]Posgrado en Ingeniería de Procesos, Departamentos de Ciencias Básicas y Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. Av. San Pablo No. 420 Col. Nueva el Rosario C.P. 02128, CDMX. México.
[2]CONAHCYT - Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C., Calle 43 No.130, Chuburna De Hidalgo, 97205, Mérida, Yucatán, México.
[3]Sistemas Biológicos, Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Calzada del Hueso 1100, C. P. 04960, CDMX, México.

*Autor para correspondencia: samd@azc.uam.mx ORCID *: 0009-0004-7700-498X

Recibido:
12/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Sol-gel,
ultrasonido,
black-5

Keywords:
Sol-gel,
ultrasound,
black-5

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo es analizar la estructura del dióxido de titanio para determinar las características que debe poseer este tipo de fotocatalizador para acelerar la degradación de colorantes. Se obtuvieron cuatro catalizadores, variando la relación agua/alcóxido (0.5 y 8) y aplicando ultrasonidos (250 y 1000 kHz, con una potencia del 80%). Cada uno de los catalizadores fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-Vis DRS. La actividad de cada catalizador se evaluó poniéndolos en contacto con el colorante Black 5, partiendo de una concentración inicial de 5 mg/L.

ABSTRACT

The main objective of this work is to analyze the structure of titanium dioxide to determine the characteristics that this type of photocatalyst must possess to accelerate the degradation of dyes. Four catalysts were obtained by varying the water/alkoxide ratio (0.5 and 8) and applying ultrasound (250 and 1000 kHz, at a power of 80%). Each of the catalysts was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis DRS spectroscopy. The activity of each catalyst was evaluated by exposing them to the dye Black 5, starting from an initial concentration of 5 mg/L.

Introducción

Los colorantes orgánicos sintéticos son altamente solubles, lo que los convierte en significativos contaminantes acuáticos. Colorantes como el Reactive Black-5 presentan toxicidad, carcinogenicidad y propiedades mutagénicas. Su presencia en el agua aumenta la demanda bioquímica y química de oxígeno, afectando negativamente la fotosíntesis, limita el crecimiento vegetal y se integra en la cadena alimentaria, subrayando así la importancia de su investigación

El dióxido de titanio (TiO_2) se utiliza extensamente como fotocatalizador en formas de películas delgadas, polvo y combinaciones con otros semiconductores o metales (Aguilar et al., 2013). El TiO_2 ha sido objeto de numerosas investigaciones como un fotocatalizador muy prometedor gracias a su costo relativamente bajo, su alta actividad fotocatalítica, sus excelentes propiedades ópticas, su alta estabilidad física y química, su falta de corrosión, su nula toxicidad y su amplia disponibilidad (Toro et al., 2020).

El proceso sol-gel es una técnica química utilizada para sintetizar diversas nanoestructuras, especialmente nanopartículas de óxidos metálicos. En este método, se disuelve un precursor molecular, generalmente un alquilato metálico, en agua o alcohol, y se convierte en gel mediante calor y agitación mediante hidrólisis o alcoholisis. Después de la formación del gel, que suele estar húmedo, se requiere un proceso de secado adecuado según las propiedades deseadas y la aplicación del gel (Dmitry, 2020).

Este estudio se centra en evaluar el efecto de dos frecuencias ultrasónicas (250 y 1000 kHz) y la relación agua/alcóxido durante la síntesis sol-gel en la la titania tiene tres estructuras cristalinas: actividad de fotocatalizadores de TiO_2. Otro punto importante en la obtención de catalizadores de TiO_2 es la temperatura de calcinación, para esta investigación se trabajó a una temperatura de calcinación de 450°C, se sabe que anatasa, brookita y rutilo. Sin embargo, estudios han revelado que la fase anatasa de la titania exhibe el mejor rendimiento catalítico en las reacciones de degradación (Ardila, 2010).

Otros artículos han empleado ultrasonidos en la degradación de Orange II junto con luz UV y catalizadores de Titania, logrando una mayor eficiencia de degradación a una frecuencia ultrasónica de 1000 kHz combinada con luz UV (May-Lozano et al., 2017).

Se ha comprobado que una hidrólisis completa durante el proceso sol-gel, junto con la aplicación de ultrasonido y luz UV, mejora la actividad catalítica (May-Lozano et al., 2016).

Metodología

Síntesis sol-gel

Para sintetizar el catalizador de TiO_2 utilizando el método sol-gel, se combinaron 1-butanol, isopropóxido de titanio y agua desionizada. Se realizaron cálculos para obtener 20 g de cada catalizador, y se mezclaron el alcohol y el alcóxido en un vaso de precipitado, seguido de la adición controlada de agua, a presión y a temperatura ambiente. La tabla 1 resume las variaciones para los cuatro catalizadores, manteniendo un tiempo de síntesis constante de 60 minutos. El secado se llevó a cabo a 100°C durante cuatro horas, y la calcinación se realizó a 450°C durante tres horas. Se varió la relación molar de agua, con hidrólisis incompleta (agua/alcóxido=0.5) y completa (agua/alcóxido=8), utilizando la técnica sol-gel aplicando ultrasonidos (250 y 1000 KHz).

Tabla 1. Variantes en la síntesis sol-gel del TiO_2.

Catalizador	Alcóxido/ Alcohol = 10	Agua/ Alcóxido = 0.5	Agua/ alcóxido = 8	Frecuencia de ultrasonido (kHz)	
				1000	250
M1-U1000-0.5	x	x		x	
M5-U250-8	x		x		x
M4-U1000-8	x		x	x	
M6-U1000-0.5	x	x			x

Caracterización

Se enviaron cuatro muestras de TiO_2 para su análisis en el microscopio electrónico de barrido SEM, de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Se realizó un estudio UV-vis DRS en la misma institución.

Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se llevó a cabo la evaluación de la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores mediante la degradación del colorante Negro 5. Para este propósito, se preparó una solución conteniendo 5 ppm de dicho colorante, y las pruebas se ejecutaron en un reactor con un volumen de 30 mL, al cual se añadieron 0.03 g del catalizador correspondiente.

La solución fue sometida a agitación mediante una barra magnética, mientras que en la parte superior del sistema se colocó una base para la lámpara de luz UV con una longitud de onda de 254 nm. La absorbancia se registró cada 5 minutos a una longitud de onda de 600 nm.

Resultados y discusión

Caracterización

SEM

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un aumento de 15.0 kX, figura 1. se observa claramente la formación de esferas. Específicamente, los catalizadores con hidrólisis completan figura 1. b y c (M5-U250-8 y M4-U1000-8) muestran una tendencia más pronunciada a formar cuerpos con una geometría esférica destacada a este nivel de aumento. El análisis SEM reveló que una hidrólisis completa (x=8) durante la síntesis sol-gel promueven la formación de cuerpos esféricos de menor tamaño. Esta observación se aprecia claramente en la microscopía del catalizador M4-U1000-8 y en M6-U250-8 a una ampliación de 15.0 kX.

Por otro lado, las muestras con hidrólisis incompleta figura 1. a y d (M1-U1000-0.5 y M5-U250-0.5), analizadas con el mismo aumento de 15.0 kX, no muestran una aglomeración de nanopartículas que no es tan evidente como en los casos de hidrólisis completa.

En cuanto a la muestra M5-U250-0.5, donde se utilizó un ultrasonido de 250 kHz en la síntesis, no se observó la formación de cuerpos con una tendencia esférica en ninguno de los acercamientos. Sin embargo, se pueden apreciar la presencia de cuerpos rocosos.

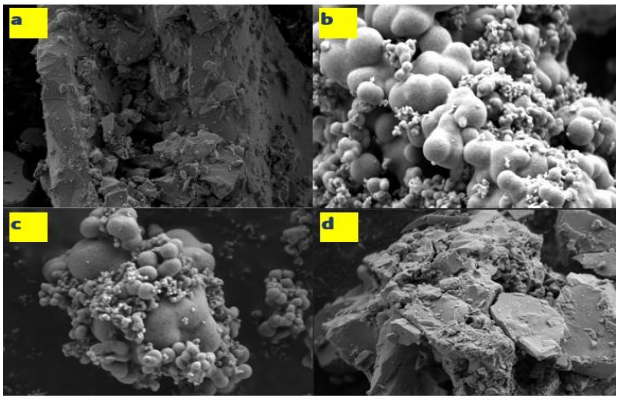


Figura 1. SEM de los fotocatalizadores de TiO_2, **a.** M1-U1000-0.5, **b.** M6-U250-8, **c.** M4-U1000-8, **d.** M5-U250-0.5. (Mag. 15.0 kX).

UV-Vis DRS

Los datos presentados en la figura 2. fueron útiles para calcular la energía de la banda prohibida de los catalizadores de TiO_2, como se describe en la tabla 2. se observa que el fotocatalizador M5-U250-0.5 muestra una energía de banda prohibida más baja, con un registro de 2.76 eV. Esto indica una brecha energética menor; sin embargo, los resultados de la evaluación de la degradación no respaldan el rendimiento de este fotocatalizador.

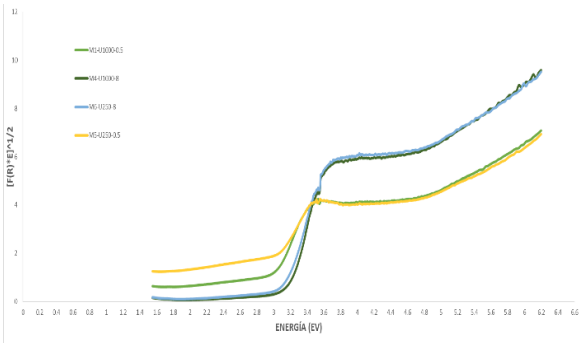


Figura 2. Gráfico de Kubelka-Munk para el cálculo de la energía de banda prohibida de los distintos fotocatalizadores de TiO_2.

Tabla 2. Energía de banda prohibida de los catalizadores de TiO_2.

Catalizador	Energía [eV]
M1-U1000-0.5	2.92
M4-U1000-8	3.20
M5-U250-0.5	2.76
M6-U250-8	3.10

Evaluación de la degradación

La figura 3 presenta los resultados de la actividad de los fotocatalizadores sintetizados bajo diversas condiciones (ver Tabla 2) en la degradación del Black 5.

Se observa que el catalizador preparado con ultrasonido de 1000 kHz (M4-U1000-8) muestra un tiempo de degradación de 30 minutos a la par con el catalizador obtenido con el ultrasonido de 250 kHz (M6-U250-8), ambos catalizadores tienen una hidrólisis completa.

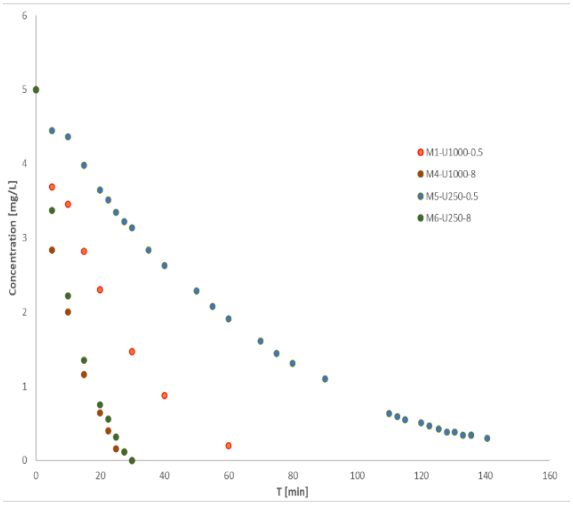


Figura 3. Degradación de Black-5 con cada uno de los catalizadores de TiO_2.

Conclusiones

Los resultados derivados de la evaluación de la actividad fotocatalítica sugieren que una hidrólisis completa, combinada con la aplicación de ultrasonido a una frecuencia de 1000 y de 250 kHz con una potencia del 80% durante la síntesis sol-gel del TiO_2, pueden reducir significativamente el tiempo necesario para la degradación de colorantes como el Reactive Black 5.

Se observó que el catalizador M4-U1000-8, y el M6-U250-8 mostraron un tiempo de degradación menor en comparación con los catalizadores donde la hidrólisis fue incompleta (en la relación agua/alcóxido=0.5) destacando así la influencia positiva del ultrasonido y la hidrólisis en el proceso de síntesis del catalizador.

Se sugiere hacer variaciones en la potencia del ultrasonido, así como más caracterizaciones, sería de suma importancia analizar mediante BET para saber el área superficial del catalizador, así como el volumen, ya que se sabe que el área interviene en la capacidad de degradación.

Agradecimientos

Se agradece al Doctor Marcos May Lozano, por su colaboración y guía en el proceso sol-gel.

Doctor Ricardo López Medina por su apoyo en la realización de la caracterización UV-Vis DRS, así como en la interpretación de resultados.

Doctora Elizabeth Garfias García, por su valioso análisis en el microscopio electrónico de barrido.

Referencias

Aguilar Salinas, J. L., (2013). Pacheco Aguilar, J. R., Mayén Hernández, S.A., y Santos Cruz, J. Bactericidal activity of TiO_2 on cells of Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853. *International Journal of Photoenergy.*

Ardila Arias, Alba N. (2010). Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO_2 sol-gel usados en reacciones de hidrodecloración catalítica en fase líquida. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 164-180,

Dmitry Bokov, Abduladheem Turki Jalil, Supat Chupradit, Wanich Suksatan, Mohammad Javed Ansari, Iman H. Shewael, Gabdrakhman H. Valiev y Ehsan Kianfar (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application, Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2021. Hindawi Limited. doi: 10.1155/2021/5102014.

M. May-Lozano, R. López-Medina, E. Rojas-García, I. Hernández-Pérez, S. A. Martínez-Delgadillo, (2016). Characterization of B-TiO_2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis, *J. Adv. Oxid. Technol*, vol. 19, núm. 2, p. 326.

M. May-Lozano, V. Mendoza-Escamilla, E. Rojas-García, R. López-Medina, G. Rivadeneyra-Romero, y S. A. Martinez-Delgadillo, Sonophotocatalytic degradation of orange II dye using low cost photocatalyst, *J Clean Prod*, vol. 148, pp. 836–844, abr. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.061.

R. Toro, D. Mohamed, A. Mona, A. Abeer, y Daniela Caschera. Study of the Effect of Titanium Dioxide Hydrosol on the Photocatalytic and Mechanical Properties of Paper Sheets, *Materials* 13, no. 6: 1326, 2020.

Residuos Peligrosos

Neutralización de gases de óxido de nitrógeno, mediante reducción catalítica

Rodríguez Martínez Luis Armando[2], Contreras Larios José Luis[2], González Hernández Naomi Nallely[2], Zeifert Soares Beatriz Henrieta[1], López Medina Ricardo[2]*

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE). Av. Instituto Politécnico Nacional, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07700. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

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

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Amoníaco,
SCR,
V_2O_5/TiO_2

Keywords:
Ammonia,
SCR,
V_2O_5/TiO_2

RESUMEN

Este trabajo de investigación se centra en el diseño de un sistema de neutralización de gases contaminantes NOx productos de la síntesis de nitrato cúprico, planteando el uso de la reducción catalítica selectiva (SCR) como método de neutralización, partiendo de una especie catalítica ya reportada en la literatura, el V_2O_5/TiO_2, y del uso de amoniaco como agente reductor en la reacción. Dichos parámetros han sido reportados en la literatura como funcionales en este proceso y son usados como referencia para una exitosa creación del sistema. Este sistema y la recopilación de datos experimentales después de su puesta en marcha tienen como propósitos, su uso constante en la evaluación de distintos materiales catalíticos, así como su desempeño en distintas condiciones de trabajo, estudios de cinética química en la reacción y finalmente, su escalamiento a niveles industriales y posterior uso en una planta de síntesis química.

ABSTRACT

This research work focuses on the design of a system for neutralizing polluting gases NOx products of the synthesis of cupric nitrate, proposing the use of selective catalytic reduction (SCR) as a neutralization method, starting from a catalytic species already reported in literature, V_2O_5/TiO_2, and the use of ammonia as a reducing agent in the reaction. These parameters have been reported in the literature as functional in this process and are used as a reference for a successful creation of the system. The purposes of this system and the collection of experimental data after its implementation are its constant use in the evaluation of different catalytic materials, as well as its performance in different working conditions, studies of chemical kinetics in the reaction and finally, its scaling to industrial levels and subsequent use in a chemical synthesis plant.

Introducción

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son considerados como una de las familias de compuestos químicos más importantes, ambientalmente hablando, estos compuestos muestran ser unos de los principales causantes del padecimiento de enfermedades respiratorias en zonas conurbadas, además de ser de los principales causantes de smog y lluvia ácida junto con los SOx. De acuerdo con datos de la SEDEMA, en 2018 solo en la Ciudad de México fueron emitidos cerca de 61 mil toneladas de óxidos de nitrógeno a la atmósfera, de los cuales el transporte contribuye con el 86% y el resto pertenece a fuentes puntuales, como plantas de energía, industrias químicas y fábricas. (Secretaria del Medio Ambiene, 2018).

Una de las principales actividades en la industria que causa este tipo de gases contaminantes es la síntesis de nitrato cúprico ($Cu(NO_3)_2$), un compuesto de suma importancia para diversas industrias (como la agrícola, médica, pintura, pirotécnica, química, etc.) donde es principalmente usado como precursor de otros compuestos. El $Cu(NO_3)_2$ es sintetizado haciendo reaccionar cobre metálico con una solución concentrada de ácido nítrico (HNO_3), el Cu es oxidado por el HNO_3 a iones Cu^{+2}, mientras que el nitrógeno es reducido a NO_2 y NO, siguiendo la siguiente reacción:

$$2Cu_{(s)} + 6HNO_{3(l)} \rightarrow NO_2 + NO + 3H_2O + 2Cu(NO_3)_2 \quad (1)$$

Debido a la importancia que significa la síntesis de este compuesto, el detener por completo su producción no supone ser una medida viable para la reducción de los gases contaminantes, por lo que se apuesta a la creación de un sistema de neutralización situado justo después del reactor de síntesis del nitrato cúprico.

Uno de los métodos de neutralización de NOx más ampliamente usado es la Reducción Catalítica Selectiva (SCR, por sus siglas en inglés), este método precisa el convertir los NOx en gases inocuos como lo son N_2 y H_2O, haciendo pasar los NOx a través de un reactor de lecho catalítico junto con una corriente de gas amoniaco (NH_3), el cual actúa como agente reductor en la reacción. Siguiendo las siguientes reacciones químicas:

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O \quad (2)$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad (3)$$

$$2NO + 2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (4)$$

Reducción catalítica selectiva

Se tiene registrado distintos combustibles que pueden funcionar como agente reductor en la reacción, como los son: hidrocarburos (propano, propeno, tolueno, octano, etc.) e hidrogeno (obtenido del amoniaco).

De igual forma la literatura provee una amplia gama de catalizadores utilizados en el estudio de esta reacción, los más comunes son platino en una base de sílice o alúmina y pentóxido de vanadio en una base de óxido de titanio. Sin embargo, la decisión de que combustible y que tipo de catalizador es el óptimo para el diseño de un proceso de reducción de NOx en el contexto de este artículo, dependerá de la selectividad que provean hacia los productos requeridos y las condiciones adecuadas en las que se desempeñen.

El amoniaco es el único agente reductor económicamente relevante durante un proceso de catálisis selectiva. El consumo del agente reductor en el tratamiento selectivo de los NOx es mucho menor que uno no selectivo. Además de la temperatura del gas de escape es significativamente menor, permitiendo el uso de materiales de construcción más simples y baratos. La temperatura óptima de servicio es de 250-350°C, pero operar hasta los 500°C es también posible. (Thiemann, Scheibler, & Wiegand, 2012)

Un catalizador del tipo V_2O_5/TiO_2 en un proceso de reducción con amoniaco demuestra ser una alternativa al platino con excelentes resultados. Este catalizador muestra desempeñarse muy bien en rangos de temperatura de 250-400°C, además presenta una gran resistencia ante el envenenamiento por SO_2.

De acuerdo con lo anterior, se decide que el diseño de nuestro proceso de reducción catalítica debe centrarse en el uso de amoniaco, como agente reductor al mostrar ser el económicamente más viable para el proceso y aquel que mejor se desempeña en la reacción. La decisión de que catalizador se empleara en el proceso se tomó a partir de los estudios experimentales reportados en la literatura donde los dos materiales que mejores resultados presentaron para convertir los NOx a nitrógeno y agua, usando amoniaco fueron el Pt/alúmina y V_2O_5/TiO_2, de los cuales en el cual se centró este proyecto es en último. Las pruebas se realizarán en un reactor integral tomando como base los parámetros de temperatura que reporta la literatura para cada uno, una vez obtenidos y analizados los resultados experimentales se elegirá al catalizador que mejor desempeño haya mostrado.

Este planteamiento no significa la inexistencia de proceso de control de estos gases contaminantes, sin embargo, muestran no tener una efectividad apaciguando dicho impacto ecológico. Unos de los procesos más populares es la absorción de los NOx en una torre de agua, regresando a éstos al HNO_3 inicial, sin embargo, existe un existe un límite económico para el tamaño que puede tener la torre de absorción de gases NOx, que hace que la eficiencia alcanzada por la torre sea de entre 98.2% y 99.3%.

Además del costo que supone la gran demanda de agua por su rápida saturación de NOx, esto supone del método de absorción uno poco viable a futuro.

La reducción catalítica de NOx usando SCR usando NH_3 como agente reductor y el catalizador V_2O_5, muestra ser uno de los métodos más eficaces para la neutralización de estos gases (Searles, 1973).

Este trabajo se centra en la creación y futura implementación de un sistema de neutralización de gases contaminantes, basado en la SCR, producto de la síntesis del $CU(NO_3)_2$. Si bien la reducción catalítica de NOx ha sido el punto central en variedad de trabajos de investigación, pocos se centran en su implementación en fuentes puntuales de contaminación, como plantas síntesis química. Otro punto importante es el uso de una solución ures-agua como fuente principal de amoniaco, produciendo el amoniaco de forma in situ en el sistema de neutralización facilitando la manipulación de este producto altamente corrosivo.

Metodología

Sistema de evaluación catalítica

Un sistema de SCR consta de 2 partes:

La parte correspondiente a la reacción que está formada por un reactor, dos líneas de alimentación hacia el reactor (una para el NOx y otra para el NH_3) y un control de temperatura que nos permitirá mantener la temperatura que deseemos en la reacción.

Y una parte de análisis a la salida del reactor, el cual en este caso consta de un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (TCD), modelo Gow Mac Serie 580 y de un inetegrador electrónico. La Figura 1A muestra el equipo empleado en la evaluación.

Síntesis del catalizador

El catalizador fue sintetizado a partir del método sol-gel, empleando butóxido de titanio $Ti(BuO)_4$ como solución precursora del soporte TiO_2, para posteriormente ser impregnado del V_2O_5 usando una solución de metavanadato de amonio NH_4VO_3 como su precursor.

Para la síntesis de 20g de TiO_2, se realiza una solución de 180 ml de etanol (EtOH) y 66 ml de $Ti(BuO)_4$, una vez integrada la mezcla se le hace gotear 60 ml de agua y se deja en agitación contante. El gel obtenido es filtrado y lavado, secado a 80 °C durante 18 horas y finalmente calcinado a 500°C durante 4 horas. La impregnación del soporte fue realizada en una solución donde es contenida la cantidad necesaria de NH_4VO_3 para producir 5g de cada catalizador.

Después esta fue disuelta en 100 ml de agua, y mantenida en agitación constante a 70 °C, para después ser incorporado el soporte y mantener en agitación 3 horas, además de 18 horas de añejamiento.

Finalmente, la solución es evaporada y el sólido obtenido es secado a 80 °C 16 horas y calcinado a 500 °C por 4 horas.

Producción de NOx

Los NOx son obtenido haciendo reaccionar en un reactor de vidrio sellado trazas de cobre metálico, una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 55%, agua a temperatura ambiente y en agitación contante, siguiendo la siguiente reacción (1). Los gases son almacenados en un tanque y presurizado con nitrógeno de grado industrial y generando una mezcla 1:10, facilitando su manejo y almacenamiento, finalmente el tanque es acoplado al sistema de evaluación química.

Producción de NH_3

El NH_3 usado como agente reductor es obtenido descomponiendo una solución de urea-agua, calentándola la solución y captando el amoniaco desprendido en un tanque de almacenamiento, presurizándolo con nitrógeno industrial y generar una mezcla 1:1, y acoplándolo al sistema de evaluación SCR.

Evaluación catalítica

La reducción de NO_2 se realizó por en la reacción (5):

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \qquad (5)$$

La evaluación de cada uno de los catalizadores fue llevada a cabo en sistema CSR, mostrado en la 1A:

La actividad catalítica de cada catalizador fue determinada en el reactor a una velocidad de flujo de 2.3 ml/seg.

El reactor se cargó con 300 mg de catalizador sobre un lecho poroso de fibra de vidrio para después ser ensamblado en el sistema dentro del horno eléctrico, como lo muestra la figura 1A, cada muestra de catalizador fue puesto a prueba a distintas temperaturas durante la reacción, realizando un escalamiento de temperatura de 50 °C. Inyectamos una muestra proveniente del reactor al cromatógrafo en lapsos de 20 minutos, para que esta sea integrada y llevar un seguimiento de la evolución de la reacción. Finalmente se obtiene la conversión con respecto a la temperatura y tiempo.

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de catalizadores V_2O_5/TiO_2 se muestran en la figura 1B. Las bandas Raman observadas en 144, 194, 397, 518 y 638 cm^{-1} se atribuyen a Titania en su fase anatasa, esto ya se encuentra debidamente reportado en previos trabajos. (Sethi et al, 2015; Yanagisawa & Ovenstone, 1999). También puede observarse que a medida que aumenta la carga de V_2O_5 sobre el soporte de TiO_2, hay una pequeña reducción en las intensidades Raman de las muestras. Esto indica una mayor perturbación de las bandas de anatasa debido al revestimiento de los grupos de V_2O_5 sobre el soporte de Titania. (Sethi et al, 2015). No se observaron bandas Raman de V_2O_5 de gran intensidad en las tres muestras (8, 10 y 12%V_2O_5/TiO_2), sin embargo, con una carga de V_2O_5 de 8 y 10%peso, se observan características débiles en 997 cm^{-1} para V_2O_5. (Se-Hee et al, 2003).

Difracción de rayos X (XRD)

En las figuras 1D,1E y 1F, se observan los patrones de difracción de los catalizadores V2O5/TiO2 sintetizados en el punto anterior, en ellos pueden denotarse. Los picos observados en 2θ=24°, 37°, 48°, 54°, 55°, 62°,71° y 75°, se refieren al compuesto TiO2 en su fase anatasa y con geometría tetragonal.

Espectroscopia de adsorción atómica (AAS)

Los resultados arrojados de las muestras analizadas de cada catalizador se muestran en la tabla 1, los valores presentados en la tabla representan las concentraciones específicas de vanadio. De acuerdo con la metodología propuesta, lo esperado de estos estudios es que la concentración de vanadio aumentara según lo hace la concentración en peso de V_2O_5 con la que planeó preparar los catalizadores, sin embargo, los resultados señalan al catalizador "10%w V_2O_5" como aquel que menos vanadio presenta, casi 20 mg/L debajo del "8%w V_2O_5". Estos valores en la muestra de 10%w pueden deberse a una deficiente impregnación, durante su preparación, esto a su vez afecta la actividad catalítica esperada por esta muestra.

Tabla 1. Resultados ASS, concentración de vanadio en cada muestra.

Muestra	Concentración de V (mg/L)
8% V_2O_5	60.25
10% V_2O_5	43.50
12% V_2O_5	71.37

Actividad Catalítica

Los datos de evaluación catalítica para el V_2O_5 soportado en TiO_2 a distintas concentraciones (8%, 10% y 12%) señalan a la concentración más alta como el catalizador que arrojó los mejores resultados de conversión, seguido por el catalizador con un contenido de 8% V_2O_5, aunque en la (AAS) se demostró que en realidad este catalizador cuenta con una mayor concentración de V_2O_5 que el de 10%, señalando que la conversión de la reacción aumenta con forme aumenta la concentración de V_2O_5 en el TiO_2, estos datos se muestran en la 1C además en esta gráfica se puede ver la actividad que cada catalizador muestra a determinada temperatura.

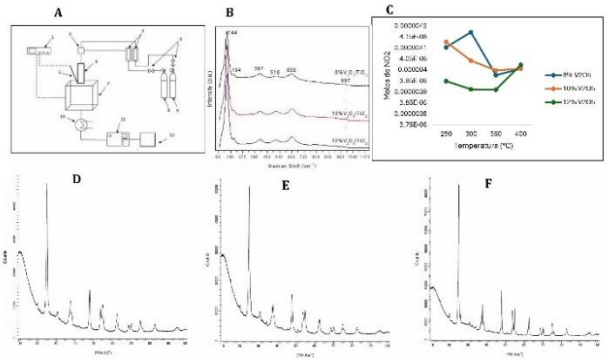


Figura 1. A. Representación gráfica del sistema SCR fabricado, **B.** *E*spectros Raman de catalizadores de V_2O_5/TiO_2, **C.** Relacion de moles de NO_2 y termeratura, **D.** Difractograma catalizador 8% V_2O_5, **E.** Difractograma catalizador 10% V_2O_5, **F.** Difractograma catalizador 12% V_2O_5.

El que a mayor concentración de vanadio se obtenga una mayor conversión puede explicarse porque en la superficie se encuentran presentes más sitios ácidos activos tanto Bronsted (V-OH), como Lewis (V=O), Murkute y Vanderwiel mencionan que uno de los mecanismos para esta reacción más aceptado es un mecanismo Eley-Rideal, la reacción inicia con la adsorción y "activación" del amoniaco en estos sitios ácidos y redox. Esta forma "activada" del amoniaco reacciona o adsorbe débilmente al NO, produciendo N_2 y H_2O, mientras se liberan especies de V^{4+}-OH. (Ambareesh & Vanderwiel, 2015).

Conclusiones

Este sistema de reacción demuestra funcionar plenamente para el análisis de una reacción SCR de neutralización de NOx, debido a que los resultados de evaluación catalítica resultaron de acuerdo con lo establecido por la teoría acerca de pruebas realizadas con este mismo sistema de corrientes de reactivos y catalizador.

Este sistema está diseñado no sólo para realizar aquellas pruebas que requieran de un catalizador del tipo V_2O_5, sino para se podrán hacer pruebas con distintos tipos de catalizadores.

La puesta en función de este sistema muestra ser la antesala su implementación a una escala mayor, sin embargo, antes de eso deberán realizarse más estudios en este sistema de reacción tales como estudios cinéticos de la reacción, variaciones amplias en condiciones iniciales y finales, variación de catalizadores, etc.

Agradecimientos

Agradezco ampliamente a todos los profesores y colaboradores externos que hicieron posible la culminación de este trabajo de investigación, así como a UAM Azcapotzalco por el apoyo inferido a este trabajo.

Referencias

Ambareesh, D. M., & Vanderwiel, D. (2015). Active Sites Evaluation of Vanadia Based Powdered and Extruded SCR Catalysts Prepared on Commercial Titania. *Science+Business Media New York*, 1224-1236.

Searles, R. A. (1973). Pollution from Nitric Acid Plants. PURIFICATION OF TAIL GAS USING PLATINUM CATALYSTS. *Platinum Metals Review*, 51-63. Recuperado el Noviembre de 2022.

Secretaria del Medio Ambiene. (2018). *Inventario de las emisiones de la Ciudad de México.* Ciudad de México: Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México.

Se-Hee, L., Hyeonsik, M. C., Maeng, J. S., Ping, L., C. Edwin, T., Angelo, M., . Satyen, K. D. (2003). Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 111-116. doi:10.1016/j.ssi.2003.08.022.

Sethi, D., Jada, N., Tiwari, A., Ramasamy , S., Dash, T., & Pandey, S. (2015). Photocatalytic destruction of Escherichia coli in water by V2O5/TiO2. *Journal of Photochemestry and Photobiology*, 68-74. doi:10.1016/j.jphotobiol.2015.02.003.

Thiemann, M., Scheibler, E., & Wiegand, K. W. (2012). Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. En F. Ullmann, *Ullman´s Encyclopedia of Industrial Chemistry* (págs. 177-223). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/14356007.a17_293.

Yanagisawa, K., & Ovenstone, J. (1999). Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *The journal of Physical Chemistry*, 7781-7787. doi:10.1021/jp990521c.

Residuos de Manejo Especial

Diseño de una técnica electroquímica para recuperar platino y cobre a partir de residuos automotrices

Emrick Quinn Bruno, Navarrete López Alejandra Montserrat, Ortiz Romero Vargas María Elba, Salazar Peláez Mónica Liliana, Guzmán Rangel Georgina, Ramírez-Quirós Yara*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: yararq@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-4078-210X

Recibido:
10/mayo/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
Recuperación electroquímica,
cobre,
platino

Keywords:
Electrochemical recovery,
copper,
platinum

RESUMEN

El objetivo de este proyecto fue la recuperación de cobre y platino a partir de desechos automotrices, utilizando técnicas electroquímicas en solución acuosa. La implementación de los ánodos de las celdas electroquímicas incluyó el uso de materiales de fácil adquisición y costo relativamente bajo. Se realizaron análisis por difracción de rayos X (DRX) para caracterizar las muestras y evaluar la eficiencia del proceso en términos de la masa electrodepositada por unidad de energía eléctrica consumida. En el caso del platino, el proceso incluyó un análisis en microscopía electrónica de barrido para confirmar la presencia de este elemento. La caracterización inicial de los materiales depositados en los ánodos correspondientes indica la presencia del metal que se deseaba recuperar. La investigación realizada requiere continuidad para el establecimiento de las condiciones óptimas de operación para este proceso.

ABSTRACT

The objective of this project was to recover copper and platinum from automotive waste using electrochemical techniques in aqueous solution. The implementation of the electrochemical cell anodes involved the use of readily available materials and relatively low cost. X-ray diffraction (XRD) analyses were conducted to characterize the samples and assess process efficiency in terms of mass electro-deposition per unit of consumed electrical energy. For platinum, the process included scanning electron microscopy analysis to confirm its presence. The initial characterization of materials deposited on the corresponding anodes indicates the presence of the desired metal for recovery. Further research is needed to establish optimal operating conditions for this process.

Introducción

El cobre fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre, marcando la historia de la humanidad por completo. Se usó durante siglos como moneda de cambio y como materia prima para aplicaciones como esculturas, tuberías, conductores eléctricos y utensilios de cocina (Muñoz, 2013).

Actualmente el cobre es uno de los metales más utilizados a nivel mundial, denominado como el metal rojo, y es posible utilizarlo en su forma pura o en aleaciones. Debido a su alta conductividad eléctrica, térmica y a su nulo magnetismo, tiene una amplia aplicación en las industrias emergentes como transmisor de datos, audio e imagen (Gunn, 2014).

Muchas partes de automóviles contienen cobre para distintas aplicaciones, como las bujías, que están constituidas por un núcleo de cobre recubierto por porcelana y un electrodo de níquel, iridio o platino en la punta. Las bujías son parte fundamental para cualquier motor de combustión interna y se estima que cada año se generan 70,000 toneladas de desechos de bujías en el mundo, 17% de esta masa contiene cobre que puede ser recuperado y devuelto al mercado.

Por otra parte, el platino es un metal noble extremadamente raro, blanco-grisáceo, maleable y muy dúctil. Se encuentra en yacimientos de arsenitos y sulfuros asociados al cobre y níquel. Por su actividad catalítica y su baja reactividad, es usado en distintas industrias, principalmente en la química para reacciones de deshidrogenación, deshalogenación, oxidación, etc. (Gunn, 2014). Este metal presenta baja toxicidad en su estado metálico y en el área médico-científica se aplica en la construcción de marcapasos e instrumentación quirúrgica y recientemente se ha incursionado en la investigación de tratamientos alternativos para el cáncer (Rodríguez-Gómez, 2017).

A partir del 2012, la demanda de platino aumentó exponencialmente por el auge de catalizadores automotrices usados para mitigar la producción de gases invernadero. Sin embargo, la minería de platino genera un alto impacto ambiental en el lugar de la extracción, encontrándose contaminación de cuerpos de agua por nitratos en un radio de hasta 15 kilómetros alrededor de las menas de platino y la contaminación de sales de platino, asociada con distintos tipos de cáncer (Bollero, 2012).

En la actualidad, la demanda de platino asciende a 178 toneladas métricas, con un precio en el mercado al día 6 de marzo de 2023 de $34.4 millones de dólares por tonelada, siendo uno de los metales mejor valuados (Krishnan, 2023).

Gracias a la demanda tecnológica y de consumo que se vive en la actualidad, tanto el cobre como el platino se encuentran en la mira de organismos gubernamentales de países como Estados Unidos, Canadá e incluso la Unión Europea, debido a que su uso constante ha provocado una producción desmedida de desechos de estos metales (Gunn, 2014).

Se estima que más del 30% de cobre que circula en el mercado actual proviene del reciclaje. El método más usado para el reciclaje del cobre es la pirometalurgia, proceso que emite agentes altamente contaminantes como dioxinas y furanos, grandes cantidades de gases de efecto invernadero y, además, consume enormes cantidades de energía. En segundo lugar, se encuentran las técnicas de extracción mecánica, que se utilizan principalmente en plantas de reciclaje de metales y basura electrónica y presentan el inconveniente de la variabilidad de la pureza en el producto recuperado. Estas técnicas separan el metal de lo que se denomina “desechos con menor beneficio económico” para la posterior comercialización del producto en bruto (Cui y Forssberg, 2003).

Los procesos electrolíticos de recuperación de metales se aplican preferentemente en casos específicos en los que se requiere cobre con una pureza superior al 98%, siendo todavía un campo sin aprovechar, ya que menos del 20% del cobre comercializado en el mundo es obtenido por un método electrolítico (Yifei, 2015). Se ha encontrado que la recuperación de cobre a partir de soluciones ácidas de decapado, con un pH de 1 y densidad de corriente de 4 A dm−2, tiene un rendimiento promedio de entre 30% y 80% del material que se encuentra en solución (Collivignarelli et al., 2019). La implementación de un método electrolítico funcional y efectivo para el reciclaje de los núcleos de bujías implicaría un ahorro energético anual estimado de 66,000 Mw. Este ahorro energético evitaría la emisión a la atmósfera de entre 300 a 400 millones de toneladas de dióxido de carbono al año a nivel global (Agencia Internacional de Energía, 2020), abriendo un nuevo mercado de reciclaje de aproximadamente $1,750 millones de pesos.

La recuperación de platino a partir de convertidores catalíticos se hace a través de procesos pirometalúrgicos, mediante la fundición del sustrato catalítico utilizando hornos de arco sumergido e incluso métodos de inducción electromagnética (Alvarado Hernández, 2016). También están las técnicas hidrometalúrgicas, que rinden entre el 72% al 98% de platino, sin embargo, durante este proceso se expiden compuestos peligrosos y altamente contaminantes como gases de amoniaco y cloro (Barakat y Mahmoud, 2004).

Nuevos métodos hidrometalúrgicos, como el proceso INCO (Birchall, 1978), logra eficiencias de recuperación que oscilan entre el 90% y 95% y una pureza del 99.5% en el producto final. Entre los inconvenientes de este proceso se pueden mencionar que tiene una cinética de extracción lenta y el sulfuro de dioctilo utilizado presenta un muy bajo punto de inflamabilidad (Alguacil, 1995).

Otros métodos de recuperación de platino en catalizadores automotrices hacen uso de compuestos orgánicos para la recuperación y refino del metal, sin embargo, estos procesos son complicados y costosos debido a los componentes necesarios para llevarse a cabo (Alguacil, 1995).

Existen distintos estudios sobre la recuperación electroquímica del platino, uno de ellos utilizó electrodos de carbono vítreo y una solución de cloruro de sodio, logrando eficiencias no mayores al 18% (Harrar et al., 1984). Otros métodos electroquímicos para la extracción del platino combinan métodos de electrodeposición con procesos de fundición a temperaturas altas, lo cual implica un gasto energético mucho mayor al de los procesos electroquímicos tradicionales y se logran recuperaciones de alrededor del 30% (Dong, 2015).

Es de vital importancia desarrollar y aplicar técnicas verdaderamente limpias y económicamente viables para la recuperación de minerales críticos tal como es el caso del cobre y el platino; la electrólisis en medio acuoso puede ser una gran alternativa para esto, si se lleva a cabo de manera correcta, tan sólo para estos dos metales implicaría una reducción de entre 300 y 400 millones de toneladas de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, y un mercado emergente de cerca de 18 mil millones de pesos.

Metodología

Procedimientos experimentales para la recuperación del cobre

Preparación mecánica del núcleo de bujías

Las bujías usadas en los experimentos fueron bujías NGK modelo BKR5EGP, preparadas mecánicamente con ayuda de un tornillo de banco para romper la estructura exterior de la bujía, conformada por un marco de acero relleno de cerámica, y exponer su núcleo. Después, se realizó una limpieza superficial con acetona para eliminar cualquier impureza por una mala combustión.

Preparación de los ánodos 'inox'

Se utilizaron 10 placas de acero inoxidable (inox) de 15 cm de largo por 10 cm de ancho y 3 mm de grosor para la electrodeposición de cobre. Las placas se limpiaron superficialmente con acetona y se secaron en la estufa a 105°C, con la finalidad de eliminar cualquier rastro de humedad. Previo al montaje del sistema electroquímico, las placas se llevaron a peso constante de manera individual.

Electrodeposición de cobre

Se diseñó un circuito para la electrodeposición de cobre de los núcleos de bujía, el cual constaba de una fuente de alimentación con voltaje y corriente variables con un medidor de voltaje y corriente continua integrado de la marca SNAN, modelo DP01. Como cátodo de la celda se utilizaron los centros de bujía, uno para cada experimento. El ánodo de la celda consistió en las placas inox descritas anteriormente.

Cómo electrolito de celda se utilizó una solución de $CuCl_2$ con una concentración de 0.5 M, preparada a partir de cloruro cúprico $CuCl_2{\cdot}H_2O$ (Fermont, A.C.S. E=99%).

Se realizaron 5 corridas independientes (todas por duplicado) variando la corriente en cada una de ellas, desde un valor inicial de 0.5 amperios y alcanzando un valor final de 2.5 amperios, con incrementos regulares de 0.5 amperios. Cada electrodeposición se llevó a cabo durante 1 hora 30 minutos.

Secado y almacenamiento del material obtenido

Pasado el tiempo de electrodeposición de cada experimento, se retiraron ambos electrodos de la celda para secarlos en estufa eléctrica a 105°C hasta obtener peso constante.

De la superficie de cada ánodo 'inox' se obtuvo una muestra del recubrimiento depositado para su posterior análisis por medio de difracción de rayos X.

Procedimientos experimentales para la recuperación del platino

Preparación mecánica del convertidor catalítico

La estructura cerámica del convertidor catalítico, previamente fragmentada, se trituró con ayuda de un mortero de porcelana para aumentar el área superficial y promover un mayor contacto entre la muestra sólida y la solución de digestión, aumentando así la superficie de reacción para los pasos posteriores.

Digestión del convertidor catalítico

La solución digestora consistió en una dilución al 50% de agua regia (AR) preparada con una proporción de 3:1 de HCl y HNO_3. Todas las soluciones utilizadas se prepararon con agua desionizada, obteniendo el volumen suficiente para cubrir la muestra sólida. La digestión se realizó bajo la campana de extracción.

La solución digestora se agregó sobre el convertidor catalítico triturado, mezclando suavemente para promover el contacto entre la solución y todo el material particulado. Se permitió que la mezcla reposara durante 7 días, moviendo ocasionalmente para favorecer la digestión del convertidor. Posteriormente, la fase líquida se filtró por gravedad y por último se filtró al vacío, recuperando los sólidos húmedos retenidos en un embudo Büchner.

Preparación de los electrodos de grafito

Para la recuperación electrolítica del platino se utilizaron como ánodos barras de carbono de 5 cm de largo y 1 cm de diámetro. Las barras se limpiaron superficialmente con acetona para eliminar impurezas superficiales, se secaron en estufa a 105°C y cada una se llevó a peso constante.

Electrodeposición de platino

La electrodeposición de la solución obtenida del filtrado del sistema de digestión se llevó a cabo en una celda electrolítica constituida por 2 electrodos de carbono, uno funcionando como cátodo y el otro como ánodo. El electrodo utilizado como ánodo fue reutilizado durante todos los experimentos, ya que la reacción de oxidación de la celda ocurrió en el electrolito que se encontraba alrededor de éste, generando gas cloro (Cl_2), entre otros compuestos. Como electrolito de la celda se utilizó la misma solución filtrada del sistema de digestión. Se realizaron 5 experimentos con dos réplicas cada uno. El primer experimento operó con una corriente de 0.5 amperios durante 80 minutos. La corriente se varió progresivamente con incrementos de 0.5 amperios para cada experimento, hasta alcanzar una corriente final de 2.5 amperios. Cabe destacar que para cada experimento se usaron distintos voltajes para obtener la intensidad de corriente requerida, ya que la resistencia intrínseca del circuito impedía alcanzar dicha corriente con un potencial eléctrico menor.

Secado y almacenamiento del material obtenido

Pasado el tiempo de electrodeposición de cada experimento, se retiraron ambos electrodos de la celda para secarlos en estufa eléctrica a 105°C hasta obtener peso constante.

Análisis de muestras

Difracción de Rayos X

Se utilizó el difractómetro X'Pert Pro de Panalytical para obtener los difractogramas de los materiales obtenidos en las electrodeposiciones de cobre y platino. Las muestras fueron irradiadas con rayos X de Cu-Kα de 1.5418 Å de longitud de onda. El intervalo de recolección de datos fue de 4 a 80 grados, con un tamaño de paso 0.02 (2θ), utilizando un detector X'Celerator. Las mediciones se realizaron a 40 kV y 40 mA, con un tiempo de barrido de 0.4s. Para la visualización e interpretación de los resultados se empleó el software QualX2, desarrollado por el Istituto Di Cristallografia CNR, en conjunto con las bases de datos POWCOD desarrolladas por la Universidad de Vilna.

Las muestras de cobre y platino para difracción de rayos X se prepararon raspando con una espátula de acero inoxidable el respectivo material electrodepositado, que posteriormente se trituró en mortero de porcelana y se tamizó para recuperar las partículas más finas y homogéneas.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss AG SUPRA™ 55VP con intervalo de resolución entre 1.7nm a 1.0kV y 4 nm a 0.1kV. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de vacío de 2 a 133 Pa y un voltaje de aceleración de 0.1 a 30 kV. Las imágenes se procesaron con una resolución de 3072 x 2304 píxeles aplicando el software SmartSEM™ con Windows® XP.

El análisis por MEB se realizó sobre el material del convertidor catalítico, en una muestra triturada en mortero previa a la digestión de la muestra, para confirmar la presencia de platino

Una vez terminada la digestión, las muestras se filtraron al vacío, se enjugaron con agua desionizada y se llevaron a peso constante en estufa eléctrica a 105°C. El material sólido recuperado se conservó en viales para dar seguimiento a la recuperación de platino a partir de la fase sólida, realizando de nuevo el análisis por MEB.

Resultados y discusión

Recuperación del cobre

Los núcleos de bujía se conforman por una varilla terminada en punta de aproximadamente 2 mm de diámetro por 1.5 cm de largo, cubierta por una capa de una mezcla de polvo negro y un líquido con características físicas similares a las del combustible gastado. Una vez limpiado el núcleo de bujía, presentó un aspecto metálico de color rosa pálido, casi plateado, indicando que su composición no es sólo de cobre.

Al comenzar el experimento la fuente de alimentación se ajustó a su máxima capacidad de amperaje, con un potencial de corriente fijado a 0 volts. Para la primera corrida de electrólisis del cobre, con la corriente de 0.5 amperios, se logró establecer a un voltaje de 6.5V.

Pasados 38 minutos de la electrodeposición, la capa externa del núcleo de la bujía comenzó a adelgazarse, dejando expuesto un material de color cobrizo, a la vez que se formaba un depósito, presumiblemente de cobre, en el ánodo. El núcleo gastado se recubrió gradualmente de una sal blanca (Figura 1A). La celda se polarizó gradualmente hasta que su amperaje disminuyó hasta cero antes de los 90 minutos, tiempo establecido en el diseño del experimento. Al finalizar la electrodeposición con la polarización del cátodo, el ánodo de acero inoxidable mostró la formación de una capa metálica-cobriza sobre la superficie sumergida en el electrolito (Figura 1B). Este recubrimiento presentó un cambio de color significativo después de secarlo a la estufa, tornándose a color verde olivo (Figura 1C).

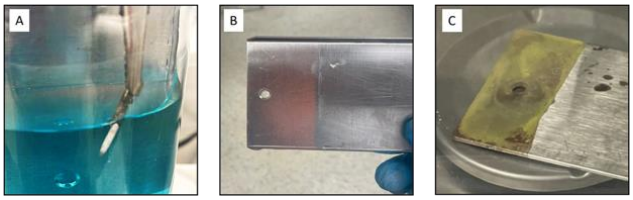


Figura 1. **A**. Cátodo (núcleo de bujía) de la celda de electrodeposición de cobre después de su polarización. **B**. Ánodo 'inox' de la celda de electrodeposición de cobre, antes del secado en estufa **C**. Ánodo 'inox' de la celda de electrodeposición de cobre, después del secado en estufa.

Los difractogramas obtenidos de muestras recuperadas de los ánodos inox, a los diferentes voltajes de cada corrida de electrodeposición de cobre se muestran en la figura 2.

Se puede observar que las posiciones de los principales picos coinciden entre las corridas realizadas a diferentes intensidades de corriente. Tres de las seis señales presentes corresponden a posiciones características de los compuestos NiZn (referencia 00-152-3094) y CuCl (referencia 00-900-8842), según datos reportados por la Crystallography Open Database, desarrollada por la Universidad de Vilna.

La composición de los núcleos de bujía contiene cantidades importantes de Ni y Zn (Green Spark Plug Co. Ltd., 2024), por lo que es razonable pensar que en la primera parte del proceso electroquímico estos elementos se remueven de la capa superficial del cátodo para depositarse junto con una fracción de cobre sobre el ánodo de placa inox (Figura 1B).

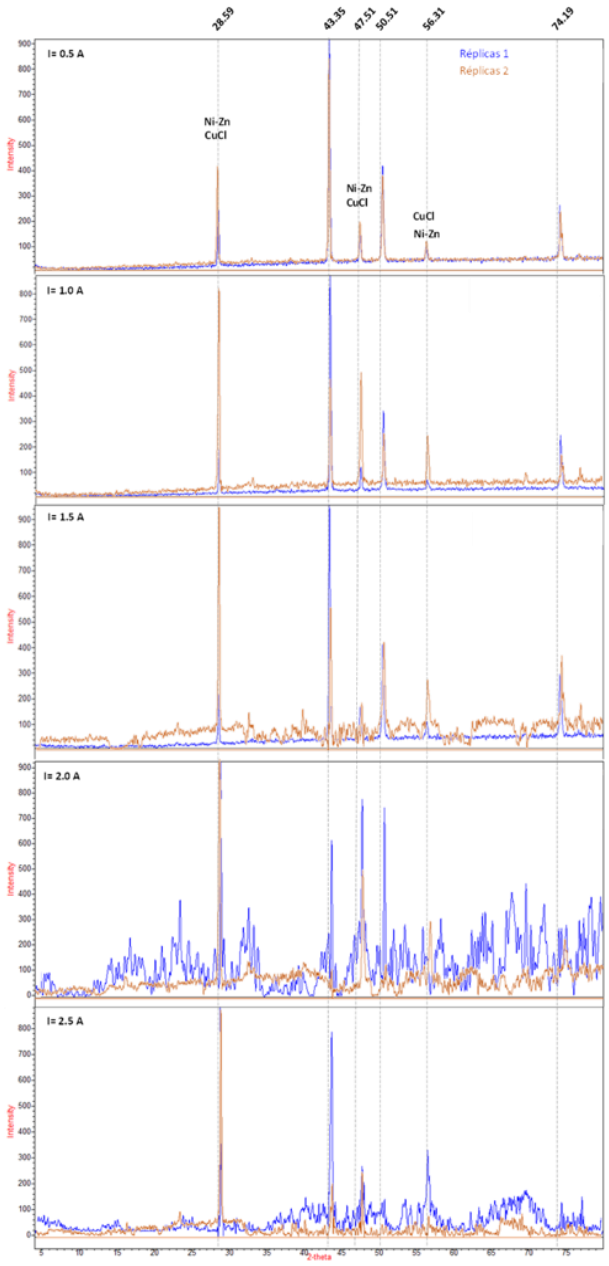


Figura 2. Comparación de los difractogramas obtenidos para los diferentes sistemas de electrodeposición del Cu.

La composición arrojada por el DRX semeja a la plata alemana, una aleación de cobre-níquel-cinc utilizada con fines decorativos con características físicas muy cercanas a las de la plata (Del Castillo Rodríguez, 2016).

Después del secado en la estufa, el extremo de los ánodos donde se llevó a cabo la electrodeposición adquirió un aspecto no metálico y un color verde claro (Figura 1C). Esta descripción concuerda con la del cloruro de níquel, cuya alta solubilidad en agua (2.54 kg/L) impediría que se notara su presencia antes de sacar el ánodo de la estufa (Carl Roth, 2016).

La alta concentración de iones cloruro en la solución electrolítica (1.0 M de Cl-) justifica que de igual manera se formen las sales correspondientes de los otros metales presentes.

El adelgazamiento y eventual remoción de la capa superficial del núcleo de bujía dejó expuesto su centro de cobre. La oxidación del cobre metálico Cu0 a Cu1+ (0.521 V) en presencia de iones cloruro (Cl^-), promueve la formación de cloruro de cobre (I) (CuCl), que exhibe una baja solubilidad (~54mg/L), por lo que quedaría depositado sobre el cátodo (Carl Roth, 2015). Este proceso de deposición en el cátodo polarizó la celda, abatiendo el amperaje hasta cero. La presencia de este compuesto se confirmó mediante difracción de rayos X (DRX).

La eficiencia global del proceso se determinó en función del consumo energético, la cual está dada por la siguiente ecuación (Bard y Faulkner, 2001):

$$\eta\left(\frac{kw}{gh}\right) = \frac{E}{m} \qquad \text{Ec. 1}$$

En donde: n es la eficiencia global del sistema.

E es la energía consumida en kilowatts h

m es la masa electrodepositada en la celda en gramos

La energía-eficiencia obtenida en cada experimento se reporta en la figura 3.

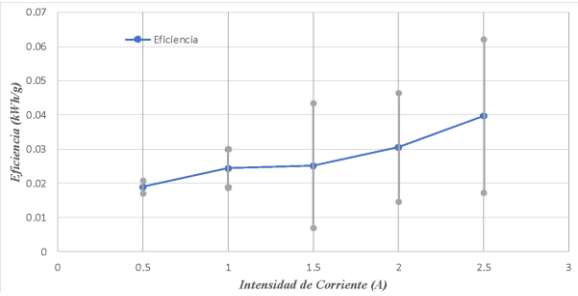
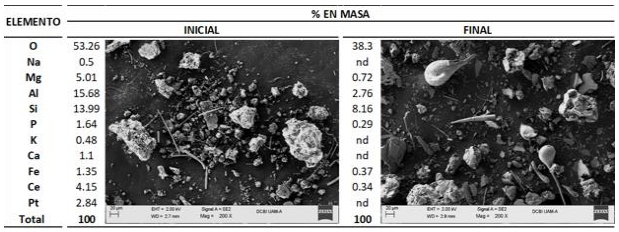


Figura 3. Eficiencias de la electrodeposición de cobre a diferentes intensidades de corriente.

La eficiencia global del sistema, expresada por la relación masa depositada/energía consumida, reveló que la corrida con una mayor eficiencia promedio fue la realizada a 2.5 amperios; es posible que esto sea debido a que no se alcanzaron las condiciones de operación de mayor eficiencia para la celda electroquímica.

Recuperación del platino

La pulverización de la piedra catalítica produjo un polvo fino de color gris oscuro en el que se encontraron partículas metálicas dispersas. El material pulverizado se analizó cuantitativamente con Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) y cualitativamente por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados de estos análisis se muestran en la figura 4.



nd: no detectado.

Figura 4. Composición de la muestra de convertidor catalítico triturado antes (izquierda) y después (derecha) de la digestión ácida. Los datos de composición fueron obtenidos por EDS y las imágenes corresponden al análisis por MEB a 200 aumentos.

Los resultados del EDS muestran que los elementos mayoritarios en la composición de la piedra catalítica son oxígeno, aluminio y silicio, demostrando la presencia de aluminosilicatos como componentes de la estructura de la piedra. La imagen de MEB muestra cuerpos de forma cilíndrica con una sección transversal uniforme y una morfología filamentosa, reminiscente de la estructura de un espagueti, atribuibles a un soporte de fibra de aluminosilicatos (Krasnyi, 2023). Después de la digestión, las concentraciones de estos elementos reducen en cerca del 50% de la concentración original de O y Si y en mayor cantidad para el caso del Al. Es probable que esto ocurriera como consecuencia de haber realizado la digestión solamente con agua regia diluida y sin calentamiento de la muestra, impidiendo que hubiera una mayor destrucción de la fracción cerámica. En cambio, se removieron carbono, calcio, titanio, fósforo y platino del soporte cerámico del convertidor catalítico casi en su totalidad durante la digestión, con lo que se confirma la presencia del metal de interés en la solución de digestión a partir de la cual se realizó su electrodeposición.

El líquido recuperado de la digestión del convertidor catalítico presentó un color amarillo - verdoso y un pH=1, ambas características coincidentes con las propiedades del ácido cloroplatínico (New Jersey Departament of Health and Senior Services, 1998) resultante de la digestión con agua regia (Matjie, 2005). Esta solución fue al mismo tiempo la fuente de platino y el electrolito de la celda. Durante la electrodeposición también se observó la formación sólidos rojizos en el ánodo, posiblemente correspondientes a algún óxido de hierro, así como la formación de burbujas de gas en el cátodo.

Los análisis de DRX del producto depositado sobre los ánodos de grafito no mostraron resultados reproducibles al aplicar el mismo amperaje (entre réplicas), ni consistentes al aumentar gradualmente la intensidad de corriente (entre corridas), posiblemente debido a la alta heterogeneidad de las muestras recuperadas de la superficie del electrodo.

A simple vista, los difractogramas obtenidos no permiten la identificación de picos debido a la superposición de señales. Estas señales podrían estar relacionadas con los elementos mayoritarios, causando interferencia. Con la ayuda del software QualX2 desarrollado por el Instituto Di Cristallografia CNR, en conjunto con las bases de datos POWCOD desarrolladas por la Universidad de Vilna se confirmó la presencia de los compuestos de platino: FePt (referencia 00-900-4222), Fe_3Pt (referencia 00-152-3658) y Pt_5Ti_3 (referencia 00-152-2192D) (Altomare, 2016). De estos compuestos, se omite la identificación del Pt_5Ti_3 en la figura, dado que en la composición del convertidor catalítico determinada por EDS no se reportó la presencia de titanio. Las señales correspondientes de estos compuestos se reportan en la figura 5, que recopila los difractogramas obtenidos a 1.0 y 1.5 A, dado que fueron los que muestran menos ruido de interferencia.

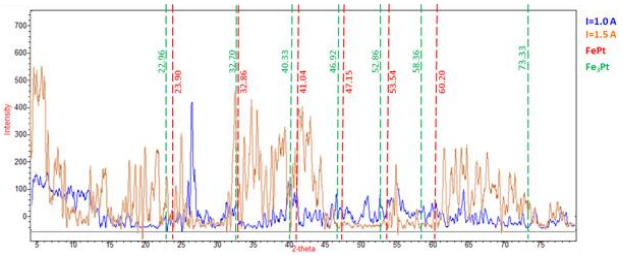


Figura 5. Difractogramas de los depósitos de platino obtenidos a 1.0 y 1.5 amperios, destacando las señales asociadas a los compuestos con platino.

También se detectó la presencia de otros compuestos que pudo deberse a reacciones indeseadas por la presencia de los elementos calcio, oxígeno, hierro, magnesio y fósforo en el lixiviado, recuperados de la fase sólida por efecto de la digestión ácida por un tiempo prolongado (Sabnis, 2004).

La resistencia eléctrica está dada por la ley de Ohm (Alexander y Sadiku, 2001):

$$R = \frac{v}{I} \qquad \text{Ec. 2}$$

En donde:

R es la resistencia eléctrica medida en ohmios

v es la diferencia de potencial (voltaje) medida en voltios

I es la corriente eléctrica medida en amperios

Para el circuito diseñado, el valor de este parámetro impidió aplicar una corriente menor a 6.5 voltios, impidiendo la electrodeposición selectiva de platino.

La eficiencia global del proceso se determinó aplicando la Ec. 1 a las condiciones de operación de la celda para la recuperación de platino. Las energía-eficiencias promedio de cada corrida para esta parte de la investigación se muestran en la figura 6.

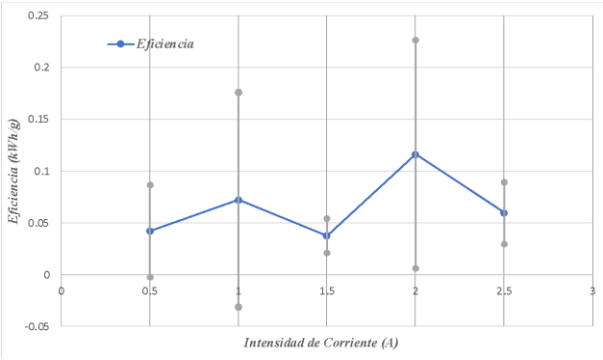


Figura 6. Valores de las eficiencias de cada uno de los experimentos para la electrodeposición del lixiviado del convertidor catalítico.

La eficiencia del proceso varió drásticamente en función de las intensidades de corriente aplicadas en cada experimento. La mejor eficiencia se observa cuando se aplicó una intensidad de corriente de 2.0 A. Sin embargo, el difractograma de esa corrida no es suficientemente claro. En cambio, el obtenido con 1.0 A resultó ser el que muestra picos más definidos y esa corrida fue la más reproducible como lo muestra el valor de su desviación estándar. Es posible que, al depositarse menos material en el ánodo, las interferencias que sobreponen las señales sean menos y permitan mayor definición.

Conclusiones

La utilización de cloruro de cobre ($CuCl_2$) como electrolito en la extracción de cobre a partir de núcleos de bujía resultó en la purificación efectiva del metal mediante la electrodeposición del recubrimiento circundante de níquel-cinc. La oxidación moderada que sufrió el cobre metálico expuesto, una vez que dicho recubrimiento fue retirado por completo, resultó en la polarización de la celda debido a la precipitación del CuCl formado.

Este proceso, no contemplado en el diseño del experimento, previno la pérdida de cobre durante el proceso. Los difractogramas de las muestras de estas electrodeposiciones revelaron que el uso del núcleo de bujía como ánodo fue beneficioso para la obtención de cobre purificado.

En la extracción de platino, se observó que la digestión con agua regia no fue suficientemente selectiva, por la presencia de metales distintos al platino en el convertidor catalítico, que interfirieron con la electrodeposición. Se propone realizar una lixiviación previa con ácido clorhídrico o nítrico para eliminar estos metales antes de la digestión con agua regia, y utilizar un compuesto que realice una precipitación selectiva, como el cloruro de amonio, lo cual facilitaría la electrodeposición de platino de alta pureza.

Sin embargo, estas propuestas aún deben ser probadas y, en su caso, optimizadas en el laboratorio.

En cuanto a la electrodeposición de platino, las difracciones de rayos X de las muestras no mostraron presencia de carbono en los electrodos, lo que sugiere que estos no participaron en las reacciones de la celda y son adecuados para la electrodeposición de metales del grupo del platino.

Se evaluó la eficiencia global de cada celda en términos de la masa electrodepositada por unidad de energía eléctrica consumida debido a que se observó la formación de varios compuestos inesperados, mientras ocurría la electrodeposición.

Para la celda de cobre, se determinó que la eficiencia aumentó proporcionalmente a la energía eléctrica consumida, sugiriendo la posibilidad de incrementar el potencial eléctrico y la corriente hasta alcanzar un punto de máxima eficiencia.

En el caso de la celda de platino, se encontró que la mayor eficiencia se alcanzó con una corriente eléctrica de 2 amperios, lo que podría indicar la máxima eficiencia de la celda electroquímica y una mejor electrodeposición. No obstante, este experimento debe ser optimizado para evitar la incertidumbre que generan los difractogramas de baja definición.

En general, se logró la separación efectiva del cobre contenido en desechos automotrices mediante técnicas electroquímicas en solución acuosa, obteniendo cobre metálico de alta pureza. En cuanto al platino, se sugiere considerar pasos adicionales, tales como la posible lixiviación previa con ácido clorhídrico y el uso de un agente de precipitación selectiva como el cloruro de amonio, como posibles estrategias para obtener platino de alta pureza mediante electrodeposición.

Referencias

Alexander, C. K., & Sadiku, M. N. O. (2012). Fundamentos de Circuitos Eléctricos (6ª ed.). McGraw-Hill.

Alguacil, F. J. (1995). El refino de los metales del grupo del platino. Revista de Metalurgia, 31(4), 246-255. https://doi.org/10.3989/revmetalm.1995.v31.i4.957

Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. (2015). QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD, *J. Appl. Cryst. 48*, 598-603.

Alvarado Hernández L. (2016), Recuperación de Pt y Pd de convertidores catalíticos de desecho mediante sistemas lixiviantes de bajo impacto ambiental, Proyecto terminal en Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco

Barakat, M., & Mahmoud, M. A. (2004). Recovery of platinum from spent catalyst. Hydrometallurgy, 72(3–4), 179–184. doi.org/10.1016/s0304386x(03)00141-5

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical methods: fundamentals and applications. Wiley.

Birchall, D. W. (1978). The International Nickel Company: an historical profile. Institute for Research in Public Policy.

Bollero, D. (2012). El drama del platino: contaminar para dejar de contaminar. Público. Consultado en: https://www.publico.es/ciencias/drama-del-platino-contaminar-dejar.html

Carl Roth. (2015). Ficha de datos de seguridad conforme al Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH) modificado por 2020/878/UE [Conjunto de datos]. En Cobre(I) cloruro ROTI®METIC 99,995 % (4N5) (Versión 3). https://www.carlroth.com/medias/SDB-CN81-

31ESES.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMTY3NjF8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMDIvaGUyLzkwODE2Nzg4ODg5OTAucGRmfDcxOGY5OWZlZDdhYWQ4NWEzMzcxZjM0OGE5MzhkZTgzZjcxZmFmMjQ4ZWI2MGE5ZDhmMjQ1NTMyMDdhYmFmNTY

Carl Roth. (2016). Ficha de datos de seguridad conforme al Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH) modificado por 2020/878/UE [Conjunto de datos]. En Cloruro de níquel (II) hexahidratado ≥97 %, extra puro (Versión 3). https://www.carlroth.com/medias/SDB-7312-ESES.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RF0YXNoZWV0c3wzNjE3NDl8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMTMvaGZkLzkwNzg1NDIxMzk0MjIucGRmfGNjZjVhNThjY2VlODAwNzljMWIxZjg4YTQ2ZjQxNTU1MWI4NWQwMjA1ZjE5ZTc1N2FiNWFkZDRjYTdjYzZlYjY

Collivignarelli, M. C., Bertanza, G., Bestetti, M., Crotti, B. M., & Miino, M. C. (2019). Electrolytic Recovery of Nickel and Copper from Acid Pickling Solutions Used to Treat Metal Surfaces. Water Air and Soil Pollution, 230(5). https://doi.org/10.1007/s11270-019-4158-1

Cui, J., & Forssberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials, 99*(3), 243–263. https://doi.org/10.1016/s03043894(03)00061-x

Del Castillo Rodríguez, F. (2016). Lecturas de ingeniería. otras aleaciones (Vol. 24). Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Otras%20aleaciones_2017-1.pdf

Dong, H., Zhao, J., Chen, J., Wu, Y., & Li, B. (2015). Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. *International Journal of Mineral Processing, 145,* 108–113. doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.009

Green Spark Plug Co. Ltd. (s. f.). (2024). Términos y variantes de bujías. https://es.gsparkplug.com/shop/spark-plug-terms-and-variants

Gunn, G. (2014). Critical Metals Handbook (1a ed.). Wiley.

Harrar, J. E., & Stephens, F. S. (1984). Recovery of platinum from concentrated sodium chloride brine by electrodeposition on vitreous carbon. https://doi.org/10.2172/5191121

Krasnyi, B. L., Ikonnikov, K. I., Lemeshev, D. O., Bernt, D. D., Sizova, A. S., Galganova, A. L., & Rodimov, O. I. (2023). Effect of drying method on binder migration and properties of a high-temperature filter based on aluminosilicate fibers. *Refractories and Industrial Ceramics, 63*(5), https://doi.org/10.1007/s11148-023-00758-5

Krishnan, B. (2023). El platino seguirá al volante en 2023, el paladio por detrás. Investing.com México. Consultado en: https://mx.investing.com/analysis/el-platino-seguiraal-volante-en-2023-el-paladio-por-detras200462581

Matjie, R. H., Scurrell, M. S., & Bunt, J. (2005). The selective dissolution of alumina, cobalt, and platinum from a calcined spent catalyst using different lixiviants. *Minerals Engineering, 18*, 801-810.

Muñoz, M. (2013). El mercado del cobre a nivel mundial: evolución, riesgos, características y potencialidades futuras. Ingeniare. *Revista chilena de ingeniería, 21*(2), 248-261. doi.org/10.4067/s07183305201300020008

New Jersey Departament of Health and Senior Services. (1998). Hazardous Substance Fact Sheet - Chloroplatinic Acid. En New Jersey Departament of Health and Senior Services (N.o 16941-12-1). https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0406.pdf

Rodríguez-Gómez M. (2017). Uso de cisplatino y derivados de platino en quimioterapia, Trabajo de grado, Universidad Complutense, Facultad de Farmacia.

Sabnis, R. W. (2004). Handbook of Acid-Base Indicators. CRC Press.

Yifei Z. (2015), Análisis ambiental de la producción de cobre, Tesina en Master Universitario en Ingeniería Geológica y de Minas, Universidad Politécnica de Catalunya.

QUÍMICA DE MATERIALES

Catálisis

Hidróxidos dobles laminares ZnAlNi con aplicación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol

Piña Pérez Yanet[1]*, Sarabia Ruedas Dafne Miroslava[2], Aguilar Martínez Octavio[3], Tzompantzi Morales Francisco Javier[2]

[1]Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Laboratorio de Fotocatálisis. Calz. Legaria 694, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11500. México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09310. México
[3]Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas, Academia de Química. Av. Té No. 950, Iztacalco, Ciudad de México, C.P. 08400. México

*Autor para correspondencia: yanet_25@live.com.mx ORCID *: 0000-0001-8615-6935

Recibido:
12/abril/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
ZnAlNi,
HDL,
fotocatálisis

Keywords:
ZnAlNi,
HDL,
photocatalysis

RESUMEN

La modificación de ZnAl-HDL por la adición de Ni^{2+} aumentó la eficiencia fotocatalítica en la eliminación del contaminante 4-clorofenol. Se sintetizaron algunos fotocatalizadores a base de ZnAlNi-HDL con diferentes contenidos de Ni^{2+} (6, 7 y 8% mol) mediante el método de síntesis por coprecipitación. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorción-desorción de N_2 y espectroscopía de reflectancia difusa (ERD). El material más eficiente fue ZnAl-HDL modificado con 7 mol% de Ni^{2+}, este fotocatalizador logró degradar hasta el 90% de 4-clorofenol de concentración 40 ppm en medio acuoso bajo iluminación UV (longitud de onda de 254 nm).

ABSTRACT

The modification of ZnAl-LDH by the addition of Ni^{2+} increases the photocatalytic efficiency in the removal of 4-chlorophenol contaminant. Some ZnAlNi-LDH photocatalysts with different Ni^{2+} contents (6, 7, and 8% mol) were synthesized by the coprecipitation synthesis method. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption-desorption isotherms, and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The most efficient material was ZnAl-LDH modified with 7 mol% of Ni^{2+}, this photocatalyst degraded 90% of 4-chlorophenol aqueous solution with a concentration of 40 ppm under UV illumination (wavelength of 254 nm).

Introducción

Los contaminantes como el fenol y sus derivados están ganando gran atención dentro del campo científico ya que se encuentran en cantidades considerables en aguas residuales, estos compuestos son altamente tóxicos y recalcitrantes por lo que es necesario encontrar alternativas para disminuir su concentración o eliminarlos por completo. El 4-clorofenol es un contaminante orgánico tóxico para el medio ambiente, proviene principalmente de industrias dedicadas a la producción de insecticidas, herbicidas, colorantes, textiles y de las industrias farmacéuticas y petroquímicas (Garba et al., 2019). Generalmente las aguas residuales que contienen 4-clorofenol y otros compuestos orgánicos son vertidos a mares y ríos sin darles un tratamiento previo. Sin embargo, la exposición prolongada a este contaminante tiene efectos nocivos para la salud como irritación de la piel y los ojos, daños severos al hígado, riñones, sistema nervioso central e incluso cáncer (Casado et al., 2005). Algunos investigadores han encontrado concentraciones de este contaminante mayores a 10 ngL^{-1} en agua superficial (Garba et al., 2019). No obstante, también se ha detectado la presencia de 4-clorofenol en agua potable como consecuencia de tratamientos por cloración. El 4-clorofenol es una molécula difícil de eliminar debido a su alta estabilidad química comparado con otros clorofenoles. Se han implementado algunas tecnologías para tratar a la molécula de 4-clorofenol en agua potable y aguas residuales como la oxidación química, purificación biológica y la oxidación húmeda (Tazik et al., 2023). No obstante, en este trabajo se propone el uso de la fotocatálisis heterogénea para llevar a cabo la degradación y mineralización de 4-clorofenol.

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) se han utilizado para la eliminación de contaminantes emergentes, colorantes y derivados fenólicos a través de procesos fotocatalíticos, ya que presentan ventajas como nula toxicidad, son fotoestables, bajo costo de producción y fácil preparación. Los hidróxidos dobles laminares, también conocidos como hidrotalcitas, son un grupo de arcillas aniónicas bidimensionales (2D) principalmente conformadas por cationes divalentes y trivalentes y aniones entre las láminas (Li et al., 2018).

La composición química de una hidrotalcita HDL se puede expresar mediante la siguiente fórmula general (ecuación 1):

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}]_x \cdot yH_2O \qquad \text{ecuación (1)}$$

Donde M^{2+} y M^{3+} representa a los cationes metálicos divalentes y trivalentes, A^{n-} corresponde al anión interlaminar con una valencia de n, y x corresponde a la relación molar del catión $M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$.

Normalmente x toma valores entre 0.20 y 0.35. Las hidrotalcitas tienen una estructura cristalina en capas cargadas positivamente que se compensa con aniones entre las láminas (Prasad et al., 2019). En la figura 1 se observa una representación gráfica de una estructura tipo hidrotalcita conformada por láminas constituidas por hidróxidos metálicos y aniones que se encuentran entre las láminas.

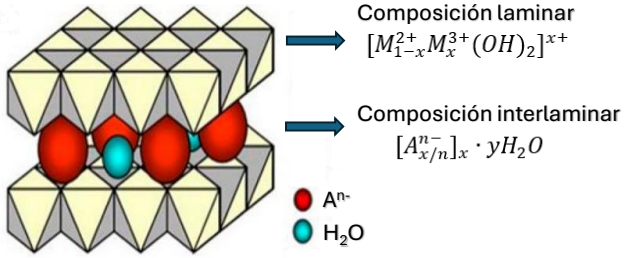


Figura 1. Representación de un hidroxido doble laminar (HDL).

La fotocatálisis heterogénea es una alternativa amigable con el medio ambiente que está promoviendo atenuar el problema de contaminación de aguas por compuestos fenólicos. Este proceso implica la absorción de fotones por un material de tipo semiconductor para promover a los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y dejar una deficiencia de carga (hueco) en la banda de valencia, después, se lleva a cabo la separación de electrones y huecos que migran a la superficie del material para promover reacciones de oxidación-reducción hasta la formación de radicales o especies altamente oxidantes. Finalmente, los radicales oxidantes reaccionan con las moléculas contaminantes para realizar su degradación (Piña-Pérez et al., 2017).

En este trabajo, la hidrotalcita ZnAl fue modificada con la adición de Ni^{2+} en diferentes contenidos dentro de su estructura. La inserción de Ni^{2+} como tercer catión dentro de ZnAl-HDL aumentó su actividad fotocatalítica en comparación con el material ZnAl-HDL sin modificar. La inserción de cationes metálicos en la red cristalina de ZnAl-HDL puede mejorar la eficiencia de separación de las cargas fotogeneradas, por lo que, los cationes podrían estar actuando como aceptores de electrones debido a sus diferentes estados de oxidación.

Metodología

Síntesis

Para la síntesis de la hidrotalcita ZnAl se disolvieron 0.044 moles de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Fermont, 99%), 0.013 moles de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, Fermont, 98%) y 0.083 moles de urea (NH_2CONH_2, Reasol, 99%) en 250 mL de agua destilada. Posteriormente, el pH se ajustó a 9.0 con una solución de KOH-NaOH 2M.

La síntesis se mantuvo en añejamiento a una temperatura de 95 °C. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90 °C durante 24 h. La figura 2 ilustra el proceso de síntesis de la hidrotalcita ZnAl por el método de síntesis por coprecipitación como ya se mencionó anteriormente.

Se prepararon tres materiales a base de ZnAlNi con diferentes contenidos de nitrato de níquel. Se disolvieron 0.044 moles de nitrato de zinc, 0.013 moles de nitrato de aluminio, 0.083 moles de urea y nitrato de níquel en las cantidades adecuadas (0.0031, 0.0042 y 0.0050 mol) en 250 mL de agua destilada. Se ajustó el pH a 9.0, la síntesis se mantuvo en añejamiento a 95 °C y los precipitados obtenidos se filtraron y se lavaron con agua destilada y se secaron a 90 °C durante 24 h. En el análisis y discusión de resultados los materiales sintetizados fueron etiquetados como ZnAl, ZnAlNi6%, ZnAlNi7% y ZnAlNi8%, respectivamente.



Figura 2. Síntesis del material ZnAl-HDL por el método de coprecipitación.

Caracterización

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Bruker D2 phaser con un ánodo de Cu de longitud de onda de 0.154184 nm, el rango de medición fue de 5° a 70° en 2θ. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en un equipo Affinity-1 Shimadzu en el rango de número de onda de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se determinaron con el equipo Autosorb-3B (Quantachrome). Previo a las mediciones, los polvos se desorbieron a 100 °C durante 12 h. Las áreas superficiales específicas se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

La espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) se midió en el rango de longitud de onda entre 200 nm y 800 nm en un espectrofotómetro Varian Cary-100 equipado con una esfera integradora.

Pruebas fotocatalíticas

La evaluación fotocatalítica se realizó en un reactor tipo batch de 250 mL de capacidad recubierto con una chaqueta de enfriamiento. El sistema fotocatalítico fue iluminado con una lámpara tipo lápiz Pen-Ray UV (longitud de onda 254 nm) que fue protegida con un tubo de cuarzo. Para llevar a cabo la reacción fotocatalítica se usaron 200 mL de una solución de 4-clorofenol de concentración 40 ppm en agua destilada y 200 mg de fotocatalizador. La suspensión se mantuvo con flujo de aire y agitación magnética durante todo el proceso de reacción (ver figura 3). Para cuantificar la concentración del contaminante orgánico durante el proceso fotocatalítico se tomaron alícuotas de 3.0 mL cada hora durante 6 h de reacción y se filtraron a través de una membrana de nailon (0.45 µm, Millipore). El proceso de reacción fue monitoreado mediante espectroscopía UV-visible en un equipo Varian Cary 100 en el rango 190-350 nm; al mismo tiempo, se realizó la cuantificación de carbono orgánico total (COT) en un equipo Shimadzu TOCV CSH.



Figura 3. Reactor empleado en el proceso fotocatalítico de la reacción de degradación de 4-clorofenol.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la figura 4 A se muestran las mediciones de DRX de los fotocatalizadores ZnAl y ZnAlNi. Los picos más intensos corresponden a los planos (003), (006), (012), (015) y (018), que fueron indexados con la estructura hidróxido doble laminar ZnAl (PDF #48-1023) (Qi et al., 2017).

De acuerdo con la figura 4 B se observó un ligero desplazamiento hacia ángulos sutilmente más altos con la adición de Ni^{2+} en la estructura tipo hidrotalcita, sugiriendo que los cationes Ni^{2+} son impurezas dentro de la estructura ZnAl-HDL.

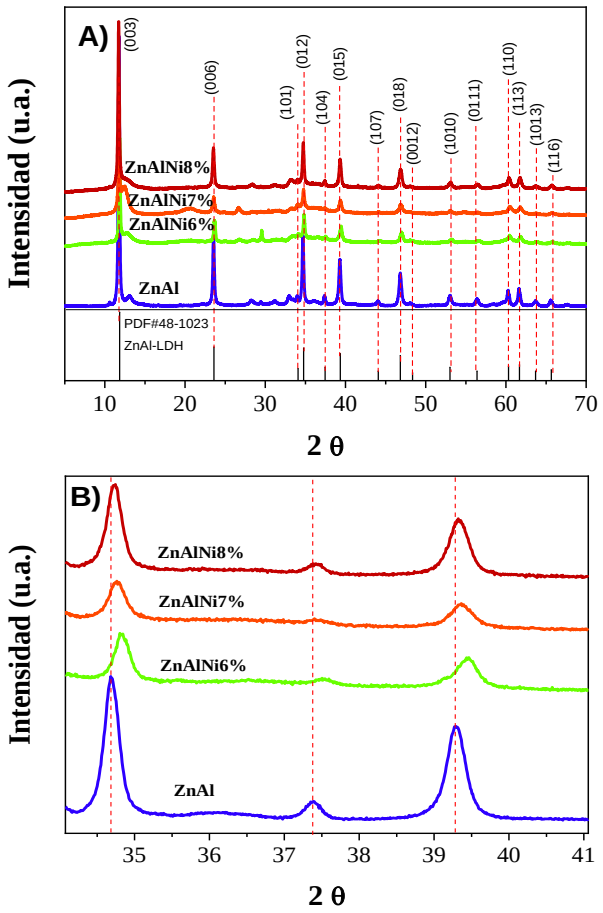


Figura 4. A. Difracción de rayos X, **B.** Zoom en la región de 30°-40° en 2θ de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi6%, ZnAlNi7% y ZnAlNi8%.

El espaciamiento basal $d_{(003)}$ (ver Tabla 1) de todas las muestras preparadas por el método de coprecipitación es muy cercano a 7.5 Å, lo que sugiere la presencia de aniones CO_3^{2-} entre las láminas (Wu et al., 2020).

Tabla 1. Parámetros cristalinos *d*, *a*, *c* y tamaño de cristalito (D_{003}) de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi6%, ZnAlNi7% y ZnAlNi8%.

Material	$d_{(003)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	D_{003} (Å)¥
ZnAl	7.5314	3.0686	22.5942	437.1533
ZnAlNi6%	7.4673	3.0601	22.4018	456.0679
ZnAlNi7%	7.5241	3.0577	22.5723	393.8078
ZnAlNi8%	7.5455	3.0634	22.6364	406.0137

¥ Calculado con la ecuación de Scherrer.

La incorporación de Ni^{2+} dentro de la hidrotalcita de ZnAl modificó ligeramente los parámetros de red *a* y *c* en comparación con los de ZnAl-HDL sin modificar, indicando que se produce una ligera distorsión estructural después de la integración de Ni^{2+} dentro de ZnAl-HDL (Wu et al., 2020).

También se encontró que el fotocatalizador ZnAlNi7% presentó el tamaño de cristalito más pequeño comparado con los demás materiales.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de los fotocatalizadores ZnAl y ZnAlNi se muestran en la figura 5. La banda ancha entre 3710 y 3147 cm^{-1} se debe a la frecuencia de estiramiento de los grupos ^{-}OH unidos a iones metálicos en las capas de HDL. La banda ubicada alrededor de 1503 cm^{-1} se asoció con la vibración asimétrica del enlace O-C-O del anión carbonato (Zeng & Yang, 2020). La banda ubicada en 1357 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de estiramiento asimétrico del enlace C-O del anión CO_3^{2-} (He et al., 2010). Las bandas vibracionales que aparecen en números de onda menores a 1000 cm^{-1} son características de los modos de vibración de estiramiento y flexión de los enlaces M-O, M-O-M y O-M-O, donde M significa cationes divalentes o trivalentes y O significa anión óxido (Beigi et al., 2023; Wang et al., 2017).

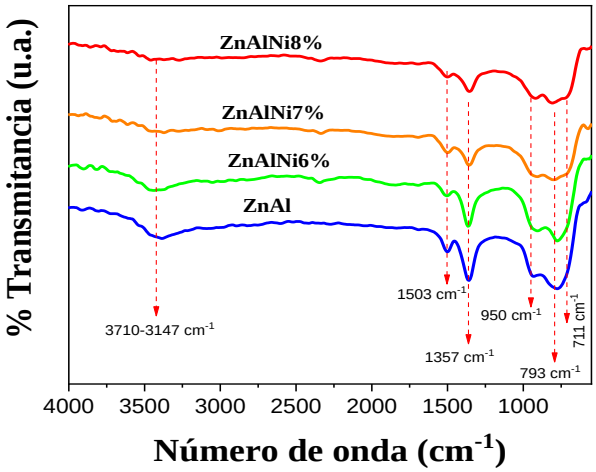


Figura 5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

El incremento del contenido de Ni^{2+} dentro de la estructura ZnAl-HDL promueve el aumento de la intensidad de la banda ubicada en 711 cm^{-1}. Este hecho sugiere que esta banda está relacionada con vibraciones de enlaces formados entre Ni^{2+} y otros grupos funcionales.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

En la figura 6 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondiente a las hidrotalcitas presentadas en este trabajo. Según la clasificación IUPAC las isotermas son de Tipo II. La isoterma de Tipo II presenta una adsorción multicapa y como se muestra en la figura 6 no se observa una meseta de adsorción.

La adsorción sigue aumentando incluso cuando la presión relativa se aproxima a la unidad (Thommes et al., 2015).

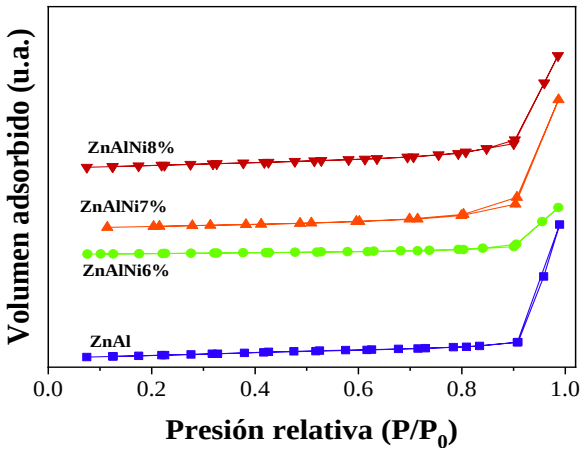


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

Este tipo de isoterma también es reversible y típicamente viene dada por la fisisorción de gases sobre adsorbentes no porosos o macroporosos. Generalmente, los materiales macroporosos tienen tamaños de poro superiores a 50 nm.

El fotocatalizador ZnAl-HDL presentó un área superficial específica de 72 m^2g^{-1}, sin embargo, la inserción de cationes Ni^{2+} en las capas tipo brucita de la hidrotalcita provocó una disminución en el área superficial para el material etiquetado como ZnAlNi 6% en comparación con ZnAl-HDL sin modificar.

Por otro lado, cuando aumenta el contenido de Ni^{2+} el área superficial tiende a aumentar, siendo el material ZnAlNi 8% el que presentó mayor área superficial.

Además, el volumen de poro disminuye cuando los cationes de Ni^{2+} se introducen en la estructura de hidrotalcita sin modificar. En la tabla 2 se resumen los valores correspondientes al área superficial específica (AS) y volumen de poro (VP) de los materiales sintetizados.

Tabla 2. Valores del área superficial específica (AS), volumen de poro (VP) y porcentaje de degradación (DEG) y mineralización (MIN) de los materiales sintetizados.

Material	AS (m^2/g)	VP (cm^3/g)	DEG %	MIN %
ZnAl	72	0.535	42	52
ZnAlNi6%	25	0.189	76	71
ZnAlNi7%	63	0.518	88	73
ZnAlNi8%	87	0.462	61	58

Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica útil para determinar la región del espectro UV-visible en la que los electrones pueden excitarse desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) en un material. Entonces, la energía mínima necesaria para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es la energía de banda prohibida (E_g). La energía de banda prohibida se puede determinar utilizando los datos de la función de Kubelka Munk versus la longitud de onda cerca del borde de adsorción mediante la ecuación 2 (Piña-Pérez et al., 2017).

$$(F(R)hv)^{1/n} = A(hv - Eg) \qquad \text{ecuación (2)}$$

donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk, hv es la energía del fotón incidente, A es una constante, n depende del tipo de transición electrónica y E_g es la energía de la banda prohibida. Para este caso, n tomó el valor de 1/2, que representa el tipo de transición directa permitida (Ahmed et al., 2012).

Se graficó $(F(R)hv)^2$ versus hv (ver figura 7) para calcular la energía de banda prohibida y se extrapoló una línea recta en el borde de absorción que se extiende en el eje hv. Los valores estimados de E_g fueron 4.12, 3.33, 3.21 y 3.62 eV para los materiales etiquetados como ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%, respectivamente.

El aumento del contenido de Ni^{2+} dentro de la estructura ZnAl-HDL provoca un desplazamiento del borde de absorción a valores de energía más bajos en comparación con el ZnAl-HDL sin modificar.

Este comportamiento está asociado con la generación de nuevos niveles interbanda o transiciones *d-d* de Ni^{2+} cerca de la banda de conducción que reduce el valor de la energía de banda prohibida (Qi et al., 2017).

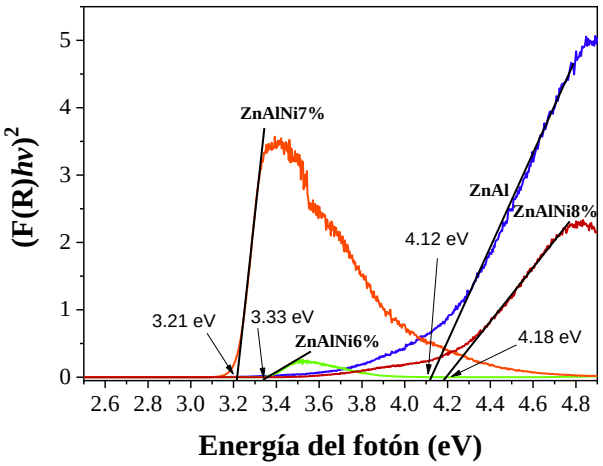


Figura 7. Gráfico de Tauc de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

Comportamiento fotocatalítico

Los fotocatalizadores sintetizados fueron evaluados en la degradación y mineralización de la molécula de prueba 4-clorofenol con una concentración de 40 ppm en medio acuoso con una lámpara UV de longitud de onda de 254 nm.

En la figura 8 se graficó el porcentaje de degradación y el porcentaje de mineralización a la sexta hora de reacción fotocatalítica. La hidrotalcita ZnAl sin modificar presentó un porcentaje de degradación del 40% aproximadamente, sin embargo, al incrementar el contenido de Ni^{2+} en la estructura ZnAl, la eficiencia de degradación y mineralización de 4-clorofenol aumenta siendo el fotocatalizador etiquetado como ZnAlNi 7% el material más fotoactivo con un 90% de degradación.

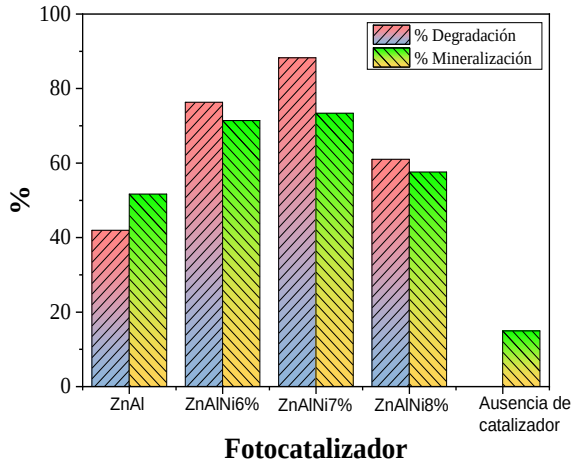


Figura 8. Porcentaje de degradación y de mineralización de la molécula 4-clorofenol con los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

No obstante, al usar el material ZnAlNi 8% la eficiencia fotocatalítica disminuyó considerablemente, este resultado indica que existe un contenido óptimo de Ni^{2+} dentro de la estructura ZnAl-HDL que promueve una degradación del contaminante orgánico eficiente. El porcentaje de degradación y mineralización empleando los materiales sintetizados fue comparado con la reacción de fotólisis (ausencia de catalizador en la reacción fotocatalítica), demostrando que los fotocatalizadores presentados en este trabajo son altamente eficientes en la eliminación de 4-clorofenol vía fotocatalítica.

Conclusiones

Se sintetizaron las hidrotalcitas a base de ZnAlNi variando el contenido de Ni^{2+} por el método de coprecipitación. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y evaluados en la eliminación fotocatalítica de 4-clorofenol con luz UV.

De acuerdo con el comportamiento fotocatalítico el material etiquetado como ZnAlNi7% fue el más eficiente para esta reacción. Se encontró que existe un contenido óptimo de Ni^{2+} dentro de la estructura ZnAl-HDL que permite que la recombinación de las cargas fotogeneradas (e^--h^+) disminuya permitiendo una mayor eficiencia de degradación y mineralización del contaminante orgánico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos SECTEI/152/2023, SA-CBI-SA-430-2023 PEAPDI 2023, SIP-IPN 20232830 y SIP-IPN 20231822 por la financiación de este trabajo.

Referencias

Ahmed, A. A. A., Talib, Z. A., Hussein, M. Z. Bin & Zakaria, A. (2012). Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn-Al layered double hydroxide. *Journal of Alloys and Compounds*, *539*, 154–160. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.093

Beigi, F., Mahjoub, A. R. & Khavar, A. H. C. (2023). Design and synthesis of Bi-doped NiAl-LDH/g-C_3N_4 heterostructure; a novel 2D/2D system for simultaneous enhanced photocatalytic degradation and fluorescence sensing of ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, *637*. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157972

Casado, J., Fornaguera, J. & Galán, M. I. (2005). Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted Electro-Fenton technology in a pilot reactor. *Environmental Science and Technology*, *39*(6), 1843–1847. https://doi.org/10.1021/es0498787

Garba, Z. N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L. & Yuan, Z. (2019). An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 241, pp. 59–75). Academic Press. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004

He, H., Kang, H., Ma, S., Bai, Y. & Yang, X. (2010). High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science*, *343*(1), 225–231. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.004

Li, D., Fan, L., Shen, Y., Qi, M., Ali, M. R., Liu, D. & Li, S. (2018). Degradation of Rhodamine B Under Visible-Light by Cu-Doped ZnAl Layered Double Hydroxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *19*(2), 1090–1097. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15741

Piña-Pérez, Y., Tzompantzi-Morales, F., Pérez-Hernández, R., Arroyo-Murillo, R., Acevedo-Peña, P. & Gómez-Romero, R. (2017). Photocatalytic activity of Al2O3 improved by the addition of Ce^{3+}/Ce^{4+} synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light. *Fuel*, *198*, 11–21. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.040

Prasad, C., Tang, H., Liu, Q. Q., Zulfiqar, S., Shah, S. & Bahadur, I. (2019). An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 289). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111114

Qi, M., Fan, L., Shen, Y., Zou, H., Tian, X., Liu, D. & Li, S. (2017). Improved Visible-Light-Induced Photocatalytic Performance of ZnAl Layered Double Hydroxide by Incorporation of Ni^{2+}. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *18*(1), 753–760. https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13940

Tazik, M., Dehghani, M. H., Yaghmaeian, K., Nazmara, S., Salari, M., Mahvi, A. H., Nasseri, S., Soleimani, H. & Karri, R. R. (2023). 4-Chlorophenol adsorption from water solutions by activated carbon functionalized with amine groups: response surface method and artificial neural networks. *Scientific Reports*, *13*(1). https://doi.org/ 10.1038/s41598-023-35117-4

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9–10), 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Wang, P. J., Hu, X. P., Liao, D. J., Wen, Y., Hull, T. R., Miao, F. & Zhang, Q. T. (2017). Dual fire-retardant action: The combined gas and condensed phase effects of azo-modified NiZnAl layered double hydroxide on intumescent polypropylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(4), 920–932. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03953

Wu, L., Peng, B., Li, Q., Wang, Q., Yan, X., Li, K. & Lin, Q. (2020). Effects of Cu2+ incorporation on ZnAl-layered double hydroxide. *New Journal of Chemistry*, *44*(14), 5293–5302. https://doi.org/ 10.1039/d0nj00278j

Zeng, X. & Yang, Z. hong. (2020). Synthesis of CaZnAl-CO_3 ternary laered double hydroxides and its application on thermal stability of poly (vinyl chloride) resin. *Journal of Central South University*, *27*(3), 797–810. https://doi.org/10.1007/s11771-020-4332-z

Evaluación de un catalizador de Ag-Pt/Al_2O_3-WOx soportado sobre monolitos de cordierita en el sistema de SCR-NO con H_2-C_3H_8

González Hernández Naomi Nallely[1*], Contreras Larios José Luis[1], Zeifert Soares Beatriz Henrieta[2], Fuentes Zurita Gustavo Ariel[3], López Medina Ricardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana. Departamento de I.P.H. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco, No. 186, Iztapalapa, C.P. 09310, México.

*Autor para correspondencia: naomigh25@gmail.com

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
SCR-NO,
Pt-Ag/Al_2O_3-WOx/Cordierita,
H_2

Keywords:
SCR-NO,
Pt-Ag/Al_2O_3-WOx/Cordierite,
H_2

RESUMEN

Se estudió el catalizador Ag-Pt/Al_2O_3 promovido con WOx como una alternativa para la eliminación de NO empleando C_3H_8 e H_2 como reductor. γ-Al_2O_3 se preparó por coprecipitación y se depositó sobre un monolito de cordierita. Posteriormente 0.1%p. Pt y 2%p. Ag se depositaron por el método de impregnación por humedad incipiente. La SCR de NO se estudió empleando una mezcla sintética de gas de escape tipo diésel. Los materiales fueron caracterizados por distintas técnicas analíticas. La evaluación catalítica se llevó a cabo mediante la H_2-C_3H_8-SCR variando el GHSV con la finalidad de estudiar el efecto que tiene la adición de H_2 sobre la temperatura de los gases de escape en la conversión de NO. Con los resultados obtenidos, fue evidente que la presencia de H_2 mejora considerablemente la actividad de los catalizadores, ampliando el rango de temperatura de evaluación, ya que la adición de H_2 presentó conversión de NO a bajas temperaturas (≤ 100°C).

ABSTRACT

The Ag-Pt/Al_2O_3 catalyst promoted with WOx was studied as an alternative for the elimination of NO using C_3H_8 and H_2 as reductant. γ-Al_2O_3 was prepared by coprecipitation and deposited on a cordierite monolith. Subsequently 0.1wt% Pt and 2wt% Ag were deposited by the incipient humidity impregnation method. The SCR of NO was studied using a synthetic diesel-type exhaust gas mixture. The materials were characterized by different characterization techniques. The catalytic evaluation was carried out using H_2-C_3H_8-SCR, varying the GHSV in order to study the effect that the addition of H_2 has on the temperature of the exhaust gases in the conversion of NO. With the results obtained, it was evident that the presence of H_2 considerably improves the activity of the catalysts, expanding the evaluation temperature range, since the addition of H_2 presented conversion of NO at low temperatures (≤ 100°C).

Introducción

En México, el transporte es de los mayores generadores de emisiones y también de mayor consumo de energía. Estos motores de combustión interna, que en su mayoría emplea gasolina o diésel, emiten al ambiente diversos gases que deterioran la calidad del aire en el ambiente. Sin embargo, el desarrollo de sistemas eficientes de postratamiento para la reducción de contaminantes atmosféricos, especialmente las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx: NO más NO_2), todavía representa un reto importante ya que es uno de los mayores desafíos para la protección del medio ambiente (Xu G. et al., 2017). Los NOx generan efectos negativos en el ambiente, y un impacto directo con la calidad de vida de la población, debido a que inducen la formación de lluvia ácida, el smog fotoquímico y niebla tóxica (Ma L. et al., 2013).

La reducción catalítica selectiva de los NOx (SCR-NOx por sus siglas en ingles), que usa hidrocarburos (HCs) como agente reductor, se ha propuesto como una de las tecnologías prometedoras que permiten eliminar los NOx (Briseño S. et al., 2011). Cuando se usan catalizadores de Ag, se requieren altas temperaturas para reducir estos NOx con HC, y una desventaja importante de estos catalizadores es su falta de actividad a baja temperatura. Aunque, su actividad puede mejorar a bajas temperaturas cuando se usan HC de cadena larga, esto no es suficiente para lograr una actividad aceptable del catalizador a menos que esté presente el H_2 (Sawatmongkhon B. et al., 2012).

Una alta actividad en los catalizadores de Ag/Al_2O_3 requieren altas temperaturas en las emisiones de los gases de escape para la reducción de NOx (≤350°C), pero en presencia de H_2 las temperaturas requeridas son más bajas (menor a 250°C) (Burch R. et al., 2002). En general, para lograr una actividad razonable a baja temperatura, los HC más pesados requieren niveles bajos de H_2 (menos del 1%Vol. H_2) para ser coalimentados. Es por eso que, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que tiene la adición de H_2 sobre la temperatura de los gases de escape y el GHSV en la conversión de NO empleando una mezcla sintética de gases tipo diésel.

Metodología

Monolitos de cordierita ($2MgO_2{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$, 400cpsi) con forma cilíndrica de 5cm x 2.5cm de diámetro fueron utilizados como soporte para la obtención del catalizador. Se preparó una suspensión de boehmita y con el propósito de dar mayor estabilidad térmica a la alúmina se adiciono óxido de tungsteno (WOX), utilizando $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ y $(NH_4)_{12}W_{12}O_{40}{\cdot}5H_2O$ en cantidades apropiadas para tener una concentración de 0.5%p. W y se agregó una solución de NH_4OH hasta obtener una suspensión con un pH de 9.

La suspensión promovida con $(NH_4)_{12}W_{12}O_{40}{\cdot}5H_2O$ se mantuvo en agitación durante 12 h a 25°C. Los monolitos fueron impregnados por el método de inmersión total (Dipcoating) (Figura 1).



Figura 1. Obtención del catalizador estructurado de 2%p. Ag-0.1%p. Pt/Al_2O_3-WOx/Cordierita.

Se llevaron a cabo tres inmersiones (I1, I2, I3 y I4) en las que el monolito quedo sumergido un promedio de 1 a 1.5 h para lograr depositar una capa de 5.9%p. de Al_2O_3-WOx (Figura 2). Al final los monolitos impregnados se secaron a 110°C por 24 h y calcinaron a 500°C durante 6 h en un horno tubular con un flujo de aire. Pt y Ag se depositaron sobre Al_2O_3-WOx/Cordierita a partir de soluciones de H_2PtCl_6 (0.1%p. Pt) y $AgNO_3$ (2%p. Ag) por el método de impregnación por humedad incipiente. La etapa de activación del catalizador obtenido se realizó mediante reducción con flujo de H_2 a 500°C por 3h.

Catalizador	pH	Impr.	Al_2O_3 (wt%)	DPt[1] (%)	DPt[2] (%)
$2Ag/AW/C^3$	10	I1 a I3	5.93	-	-
$2Ag0.1Pt/AW/C^3$	9.2	I1 a I4	5.95	76.8	73.47

[1]Dispersión de Pt reducido a 500°C x3h
[2]Dispersión de Pt evaluado a 30 000 h^{-1}
[3]C: Cordierita

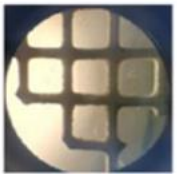


Figura 2. Ag-0.1%p. Pt/Al_2O_3-WOx soportado en monolitos de cordierita.

La actividad de los catalizadores se estudió en un reactor adiabático (reactor escala banco), usando una mezcla sintética de gases de emisión tipo diésel, se adicionó 1%Vol. H_2 que se obtuvo del reformado con vapor de etanol (Reacción Dual), usamos un GHSV de 30 000, 70 000 y 100 000 h^{-1} y variamos la temperatura de reacción de 50 a 500°C.

El agua alimentada a la mezcla se transformó en vapor antes de ingresar al reactor mediante el calentamiento de un saturador (12%Vol. H_2O). La composición de la mezcla de los gases de alimentación contenía 600 ppm de CO, 10%Vol. CO_2, 6%Vol. O_2, 1750 ppm C_3H_8, 750 ppm NO y N_2 como balance.

El análisis de los reactivos y productos de reacción fue determinado con un Analizador de Emisiones Automotriz (Marca CONSINO, Modelo FGA-4100(5G)).

La producción de H_2 se llevó a cabo en un microreactor tubular de lecho fijo. Se colocaron 0.3 g de catalizador 10%p. Ni-4.5%p. Co/Hidrotalcita-WOx en el lecho, el flujo total de gas de arrastre (mezcla sintética de gases de emisión tipo diésel) fue de 30ml/min y la temperatura de reacción se mantuvo en 450°C. Los productos de reacción se hicieron pasar a través de una trampa de humedad, previo a entrar en contacto con el catalizador monolítico de 2%p. Ag-0.1%p. Pt/γ-Al_2O_3-WOx/Cordierita.

Resultados y discusión

La película de γ-Al_2O_3-WOx depositado sobre el monolito de cordierita y el catalizador monolítico 2%p. Ag-0.1%p. Pt/Al_2O_3-WOx/Cordierita mostraron isotermas tipo IV (Figura 3), rasgo característico de este tipo de isoterma es la presencia de un ciclo de histéresis, que se asocia con el fenómeno de condensación capilar que tiene lugar en mesoporos (Sing K. et al., 1985).

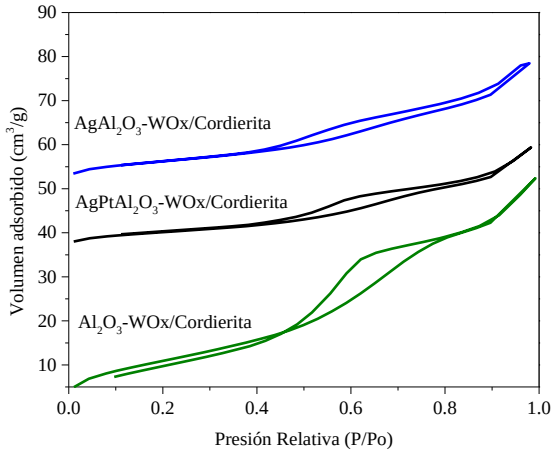


Figura 3. Isotermas de Al_2O_3-WOx/Cordierita, 2%p. Ag/Al_2O_3-WOx/Cordierita y 2%p. Ag-0.1%p. Pt/Al_2O_3-WOx/Cordierita.

El tamaño medio de poro determinado (Tabla 1), confirma la naturaleza mesoporosa de la capa catalítica del soporte γ-Al_2O_3-WOx (Ascaso M. 2015).

La figura 4 muestra el difractograma del catalizador Ag-Pt/γ-Al_2O_3-WOx/Cordierita, se observaron picos intensos y definidos característicos de la cordierita cristalina (B. Liu et al., 2015).

También se observaron reflexiones típicas de la fase γ-alúmina, con picos en 2θ= 37°, 46° y 67° (H. P. Muñoz y R. D. Delmás, 2001), al parecer se observó la presencia de Ag_2O en 2θ= 38.7°,50.5° y 66.8°, a pesar que estos picos poseen una estructura meta estable, se puede decir, que el compuesto metálico se encuentra presente en la superficie de este material (M. Richter et al., 2004).

Tabla 1. Resultados texturales.

Catalizadores	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (Å)
Al_2O_3-WOx/Cordierita	55.89	0.08	58.00
$AgAl_2O_3$-WOx/Cordierita	26.33	0.04	63.58
$AgPtAl_2O_3$-WOx/Cordierita	20.90	0.03	66.62

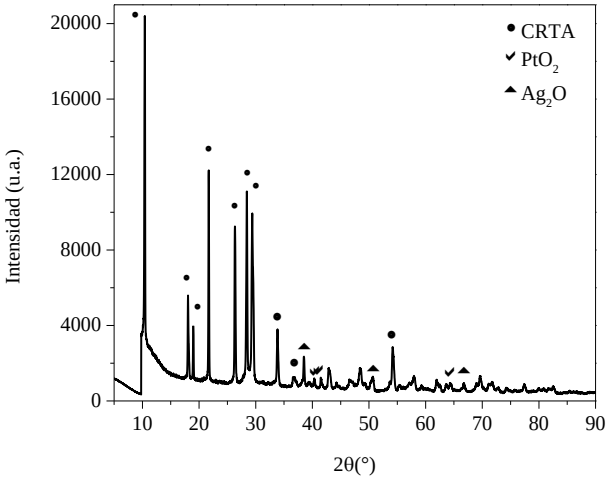


Figura 4. Difractograma de catalizador 2%p. Ag-0.1%p. Pt/Al_2O_3-WOx/Cordierita.

Se obtuvo el mapeo de los metales por EDS (Figura 5) del catalizador Ag-Pt/γ-Al_2O_3-WOx/Cordierita (Área analizada (a); Átomos de O_2 (b); Átomos de Al (c); Átomos de Ag (d); Átomos de Pt (d) y Átomos de W (f)), la presencia de 2%p. Ag quedo demostrada en este análisis, así como también la presencia de Pt, aunque la densidad de átomos por unidad de área es mucho menor que la densidad de átomos de la Ag.

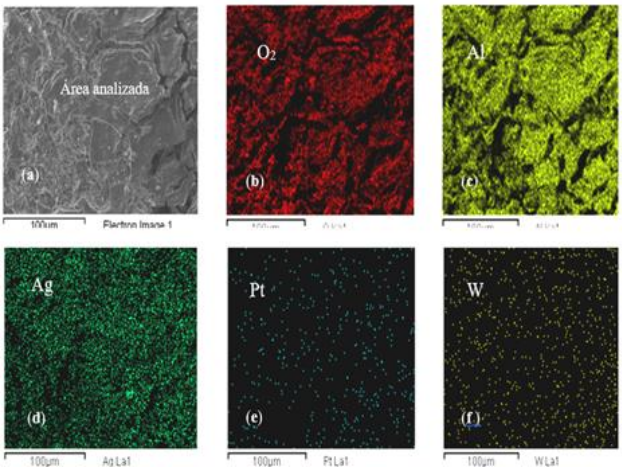


Figura 5. Mapa elemental del catalizador 2%p. Ag-0.1%p. Pt/Al_2O_3-WOx/Cordierita.

Los resultados de actividad catalítica obtenidos en escala banco resultaron similares a los que se obtuvieron con los catalizadores en polvo (Figura 6), esto nos estaría indicando que el catalizador bimétalico 2%p. Ag-0.1%p. Pt/γ-Al_2O_3-WOx tiene un gran potencial para reducir el NO en condiciones reales de escape en un motor diésel.

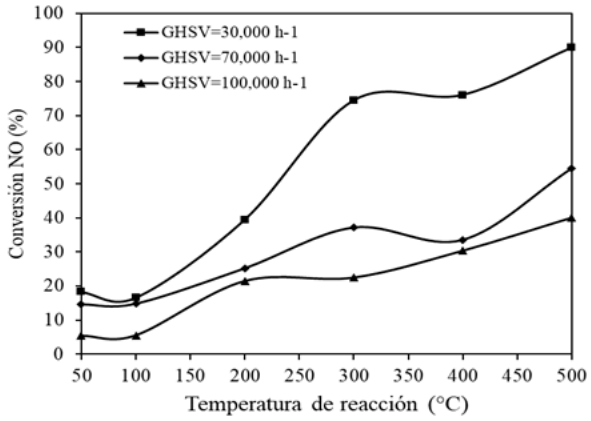


Figura 6. Conversión de NO con el catalizador 2%p. Ag-0.1%p. Pt/γ-Al_2O_3-WOx (polvo) en la SCR con C_3H_8.

Sin embargo, cuando se adicionó H_2 en la mezcla sintética de gases de emisión se puede observar que en la evaluación de los catalizadores monolíticos (Figura 7) a diferentes GHSV presentan un primer pico de conversión de NO a temperaturas menores de 200°C, lo que no sucede cuando se evalúa la actividad en la conversión de NO tanto de los materiales en polvo como estructurados sin la presencia de H2.

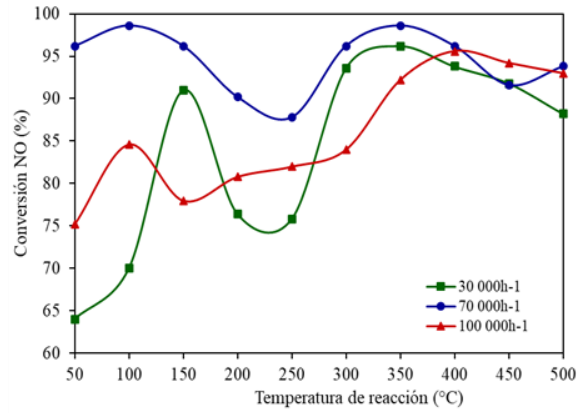


Figura 7. Efecto del H_2 en la conversión de NO con el catalizador monolítico 2%p. Ag-0.1%p, Pt/γ-Al_2O_3-WOx/Cordierita variando el GHSV.

Los resultados en la SCR de NO con C_3H_8 en presencia de H_2 con los catalizadores de Ag-Pt/γ-Al_2O_3-WOx/Cordierita confirmaron que hay una mejora notable cuando se alimenta de manera conjunta H_2 en una mezcla de gases de escape de tipo diesel, logrando una actividad alta en una amplia ventana de temperatura de operación (100-500°C).

Las muestras tuvieron actividad baja a temperaturas por debajo de los 290°C sin H_2, pero lograron una conversión de NO de hasta 90% en presencia de H_2 a una velocidad espacial de 30 000 h^{-1}.

Conclusiones

Se estudió la eliminación de NO en sistemas de HC-SCR empleando catalizadores estructurados Ag-Pt/Al_2O_3-WOx/Cordierita en presencia de C_3H_8, H_2, CO, CO_2, H_2O y O_2. Teniendo en cuenta que la reducción de NO con C_3H_8 requería de temperaturas muy altas (superior a los 350°C), adicionamos H_2, esto mejoró notablemente, al presentar un primer pico de conversión de NO a temperaturas menores de los 200°C, lo que no sucedió con los catalizadores evaluados sin la presencia de H_2.

La variación del GHSV también tiene un impacto en la reducción de NO, ya que pudimos observar que al aumentar el espacio velocidad la conversión de NO se veía afectada. El rendimiento catalítico del catalizador para eliminar NO a baja temperatura puede mejorar con la introducción de H_2 en la corriente de gases de emisión, incluso se observó una amplía ventana de temperatura de operación para la SCR de NO con 1%Vol. H_2. El estudio debería ayudar al desarrollo de catalizadores con un gran potencial para reducir NO en condiciones reales de escape en un motor diésel.

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada para financiar mis estudios de Posgrado.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco por permitir llevar a cabo el desarrollo de la presente investigación en sus laboratorios de Procesos de la Industria Química I y II que se encuentran a cargo del Dr. José Luis Contreras Larios a quien le expreso mi más sincero agradecimiento por invitarme a formar parte de su grupo de trabajo y aceptar ser mi asesor y por estar siempre al pendiente de todo lo relacionado al presente estudio.

Referencias

Ascaso M. S. Catalizadores libres de metales nobles para la eliminación simultánea de hollín y NOx en motores Diésel. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España, 2015.

B. Liu, J. Du, X. Lu, Y. Qiu, C. Tao. *Catal. Sci. Technol., 2*(2015) 1241-1250.

Briseño, S., Sagredo, V. y Del Castillo, H. *Revista Latín Am. Metal. Mat, 32* (1) (2011) 129-135.

Burch R., J. Breen J. P., F. Meunier F. C. *Applied Catalysis B: Environmental 39* (2002) 283.

H. P. Muñoz y R. D. Delmás. *Revista Per. Quim. Ing. Química, 4*(2) (2001) 68-71.

Ma L., Cheng Y., Cavataio G., McCabe R. W., Fu L., y Li J. *Chemical Engineering Journal, 225* (2013) 323–330.

M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke. *Applied Catalysis B: Environmental, 51*(4) (2004) 261-274.

Sawatmongkhon B., Tsolakis A., Theinnoi K., York A.P.E., Millington P. J. y Rajaram A. R. R. *Applied Catalysis B: Environmental 111– 112*(2012) 165– 177.

Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J. and Siemieniewska T. *Pure Appl. Chem*. 57(1985) 603.

Xu G., Ma J., He G., Yu Y., He H. *Applied Catalysis B: Environmental, 207*(2017) 60–71.

Lim C.T., Zhang Y. (2007a). Bead-based Microfluidic Immunoassays. *Biosens. Bioelectron*, 21, 1143–1252.

Lim C.T., Zhang Y. (2007b). The Next Generation of biosensors. *Biosens. Bioelectron*, 22, 1197–1204.

Herrera Cáceres, C. y Rosillo Peña, M. (2019). Confort y eficiencia energética en el diseño de edificaciones. Universidad del Valle.

Síntesis y caracterización de HTL'c MgAl-Zr1% para la captura y degradación del herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D), mediante el método de coprecipitación

Sarabia Ruedas Dafne Miroslava, Tzompantzi Morales Francisco Javier, Carrera Crespo Juan Edgar, Velásquez Torres Mónica Esperanza

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Ciencias Básica e ingenierías, Departamento de Química, Área Académica de Catálisis, Av. San Rafael Atlixco No.186 Col. Vicentina, Iztapalapa, CDMX. C.P. 09340.México.

*Autor para correspondencia: miroslavasarabiaruedas@gmail.com

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
20/octubre/2023

Palabras clave:
Hidrotalcita, adsorción, herbicida

Keywords:
Hydrotalcite, adsorption, herbicide

RESUMEN

Debido a la creciente preocupación por la contaminación hídrica en la actualidad, este trabajo se centra en la adsorción y fotodegradación del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) en solución acuosa, utilizando materiales tipo hidrotalcitas (HTL'c) basados en MgAl y MgAl-Zr al 1%. Estos materiales fueron sintetizados mediante el método de coprecipitación y caracterizados por diversas técnicas, incluyendo difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (ERD), fotoluminiscencia (PL), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y análisis de carbono orgánico total (TOC). Los resultados indicaron que el material MgAl-Zr al 1% a 400°C lograron una adsorción de hasta el 92% a 250 ppm y una fotodegradación del 71% a 40 ppm del herbicida 2,4-D.

ABSTRACT

Due to the increasing concern about water pollution nowadays, this work focuses on the adsorption and photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in aqueous solution, using hydrotalcite-like materials (HTL'c) based on 1% MgAl and MgAl-Zr. These materials were synthesized by coprecipitation method and characterized by several techniques, including X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence (PL), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and total organic carbon (TOC) analysis. The results indicated that 1% MgAl-Zr material at 400 °C achieved up to 92% adsorption at 250 ppm and 71% photodegradation at 40 ppm of the herbicide 2,4-D.

Introducción

Hoy en día el tema de la contaminación ambiental sigue siendo una emergencia mundial. La comisión nacional del agua (CONAGUA) declara que en el 2015 murieron 3 754 personas a causa de problemas intestinales debido a la deficiencia en el tratamiento de aguas residuales.

Desafortunadamente en México solo el 43.1% del agua contaminada es purificada correctamente para el consumo humano, mientras que el resto de ella es proveniente de desechos *industriales* para luego ser vertida en ríos y mares**.** (DOF**,** 1991).

Debido a esta situación, la química verde ha buscado distintos tipos de tratamientos para la remoción de contaminantes tóxicos en aguas residuales como: la cloración, aeración, coagulación y ozonización. (Serrano, 2009).

Uno de estos temibles contaminantes es el *ácido* 2,4 Diclorofenoxiacético (Ver Figura 1), el cual es un herbicida, que gracias a sus sales alcalinas y aminadas es utilizado en campos de agricultura campos de arroz, café, avena, etc. (Ayala, 2016).

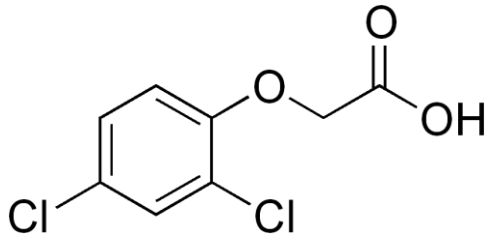


Figura 1. Estructura química del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D).

Las cantidades que regularmente son utilizadas para esta actividad son de 20 a 40mg de 2,4-D por cada 1L de agua.

Este herbicida hormonal es parte de la familia de los ácidos fenoxiacéticos y es uno de los más utilizados en todo Latinoamérica, debido a que se tiene un rápido acceso de compra a bajo costo. (Gonza, 2016)

Algunos de los nombres comerciales más conocidos son: Academix, Actril, Agromina, Aminacoop, Aminamart, Amina Proficol y Aminex. (SAGARPA,2006)

Este compuesto puede estar en estado soluble, emulsificable, cristales y píldoras.

Una de las cosas más alarmantes de este compuesto es que al ser hidrosoluble y existir procesos de lixiviación se llegan a contaminar aguas subterráneas, ríos e incluso océanos.

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) este compuesto es clasificado como moderadamente peligroso.

Al formar parte de clase III en riesgo de toxicidad de forma oral, se ha encontrado que el consumo accidental por mamíferos en cuerpos de agua contaminados por este pesticida, llegan a presentar severas intoxicaciones y efectos dañinos en la sangre, hígado y riñones. (PISSQ,1993)

En el ser humano al ingerir cantidades mayores de 30 µg/L se presentan síntomas como: intoxicación, hipersalivación, retortijones, vomito y diarrea.

Por esta razón actualmente la catálisis heterogénea ha buscado alternativas eficientes para la captura y destrucción de este tipo de moléculas contaminantes disueltas en medio acuoso a bajo costo.

Una de ellas es a partir de materiales tipo hidrotalcitas HTL'c $[M^{2+}_{(1-x)}\ M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{m-}_{(x/m)}\ \bullet nH_2O]$, los cuales son excelentes adsorbentes derivados del mineral brucita $(Mg\ (OH)_2)$.

La gran eficiencia de este compuesto se debe a su alta área de superficie específica y a su estabilidad térmica. También cuenta con una estructura octaédrica la cual está coordinada a grupos hidroxilo, para luego compartir sus vértices mediante puentes de hidrógeno con otra molécula de su misma especie, hasta formar laminas infinitas. (Ver Figura 2) (Rey, 1992).

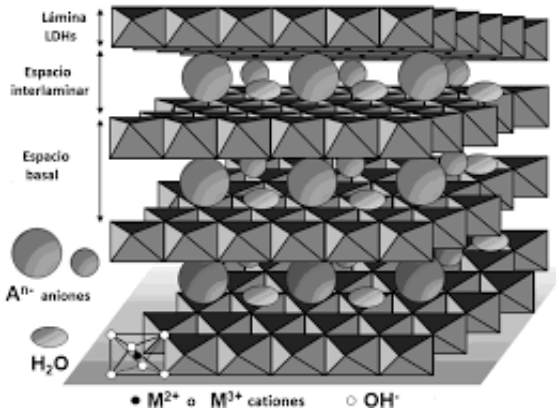


Figura 2. Esquema de la estructura de hidrotalcita.

Además de ser materiales económicos, son amigables con el medio ambiente, debido a que son capaces de adsorber contaminantes sin la necesidad de hacer uso de luz ultravioleta a 254nm.

Este tipo de materiales son capaces de adsorber y degradar altas concentraciones de moléculas contaminantes, por lo que describiremos paso a paso dicho método y como es que funciona.

Metodología

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo sintetizar materiales HTLc, por esta razón se describe el tipo de reactivos utilizados y la parte experimental que se llevó a cabo.

Se utilizaron reactivos de 2,4 Diclorofenoxiacético (Aldrich,98%), Nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$] (Fermont, 99%), Nitrato de aluminio pentahidratado [$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$] (Fermont,98%), Tetracloruro de zirconio $ZrCl_4$ (Merck,98%), Urea NH_2CONH_2 (Meyer,99%) y agua bidestilada.

Síntesis por coprecipitación Mg: Al (3:1)

En un reactor de 1L se disolvieron 0.1159mol de Nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$] (Fermont,99%) y 0.0381 mol de Nitrato de aluminio pentahidratado [$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$] (Fermont,98%) en 500mL de agua bidestilada.

Una vez disueltas las sales se adicionaron 1.5mol de Urea NH_2CONH_2 (Meyer,99%) para que al momento de la descomposición termica se obtenga una relación de amonios sobre nitratos de 3:1 mol. (Solución A). La solución A se dejó añejar en reflujo durante 36h a una temperatura de 95°C, manteniendo una agitación constante de 400rpm.

Posteriormente el sólido fue lavado con abundantemente agua desionizada para finalmente ser calcinado a 400°C durante 4h a una velocidad de calentamiento de 1°C/m. (Sistema A).

Síntesis por coprecipitación Mg: Al-Zr1% (3:1)

En un reactor de 1L se disolvieron 0.1159mol de Nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$] (Fermont,99%) y 0.0381 mol de Nitrato de aluminio pentahidratado [$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$] (Fermont,98%) en 500mL de agua bidestilada. Una vez disueltas las sales se adicionaron 1.5mol de Urea NH_2CONH_2 (Meyer,99%) para que al momento de la descomposición térmica se obtenga una relación de amonios sobre nitratos de 3:1 mol. (Solución A).

A la solución A se le agregó 0.0011mol de Tetracloruro de zirconio $ZrCl_4$ (Merck,98%). (Solución B).

La solución B se dejó añejar en reflujo durante 36h a una temperatura de 95°C, manteniendo una agitación constante de 400rpm.

Posteriormente el sólido fue lavado con abundantemente agua desionizada para finalmente ser calcinado a 400°C durante 4hrs a una velocidad de calentamiento de 1°C/min (Sistema C).

Para cada uno de los materiales sintetizados se realizó un análisis químico por medio de técnicas de caracterización. Una de estas técnicas fueron estudios adsorción y fotocatalíticos que se llevaron a cabo dentro de un reactor tipo Batch, utilizando 200mg de catalizador y 200mL de una solución de ácido 2,4-diclorofenoxiacético a una concentración de 40ppm, manteniendo un burbujeo de aire de 1mL/seg y una agitación constante de 800rpm a temperatura ambiente.

Durante un tiempo de 6h se tomó una muestra de 3mL cada 1h para poder analizar y cuantificar la fotodescomposición del compuesto contaminante 4-clorofenol, por medio de Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) con una celda de cuarzo de 3.5mL en un equipo Varian Cary 100 Spectrometer a una longitud de onda de 190-500nm.

Los estudios de fotoluminiscencia fueron caracterizados en un equipo Scinco FS-2 Fluorescence Spectrometer con una emisión de luz a 254nm.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizaron estudios de Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la distancia interlaminar y tamaño de cristal de los materiales dobles laminares sintetizados a una temperatura de 100°C.

En la figura 3 se observan los espectros obtenidos de MgAl y MgAlZr 1%, los cuales en cada uno de ellos se tienen seis picos bien definidos característicos de los materiales tipo hidrotalcita. Para MgAl se tiene que 11.741°,23.628°,35.025°,39.626° ,60.913° y 61.540 (2θ) corresponden a los planos (003), (006), (102), (105), (110) y (113).

Los espectros de MgAlZr1% muestran pequeños desplazamientos hacia la derecha dando origen a valores de 11.691°,23.578°,34.954°,39.596° ,60.903° y 61.310 (2θ) correspondientes a los planos (003), (006), (102), (105), (110) y (113). Esto se puede deber a la inserción del Zr^{4+} proveniente del $ZrCl_4$ a la red cristalina.

Cuando las muestras son calcinadas a 400°C se produce un colapso en la estructura de la hidrotalcita. (Figura 3).

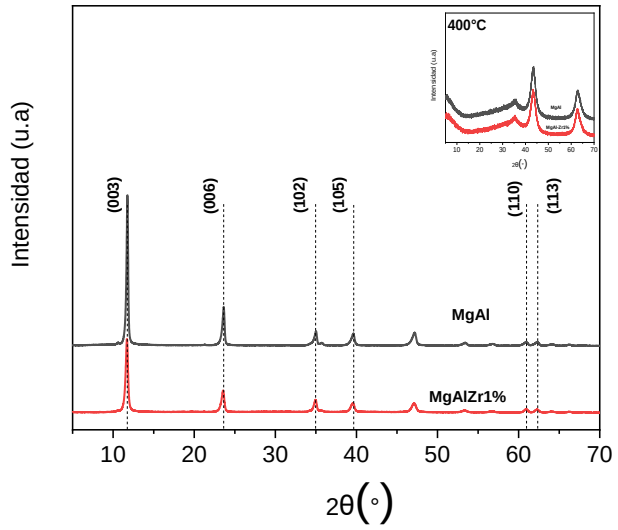


Figura 3. DRX de los materiales; (a) MgAl y (b) MgAlZr1% a 100°C y 400°C.

Para conocer el tamaño de cristal de cada material, se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer (Eq. (1)) utilizando como referencia el pico ubicado en 11.852° 2θ correspondiente al plano 003.

$$S=\frac{k\lambda}{\beta Cos\theta} \qquad \text{Eq. (1)}$$

λ = Longitud de onda de la radiación K_α del Cu

k= Constante comprendida entre 0.9 y 1.0

β = Posición del pico de difracción asignado al plano (003)

S= Tamaño del cristal

Se encontró que a medida que la anchura del pico va creciendo, el cristal se ve afectado disminuyendo su tamaño. (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Tamaño de cristal de los materiales MgAlZrX% en el plano (003) a 400°C.

Material	$s_{(003)}$ (nm)
MgAl	31.422
MgAlZr1%	20.201

Utilizando la Ley de Bragg (Eq. (2)) se calcularon parámetros de la celda como: longitud "c" y ancho "a". Para el material de MgAl se encontró que c =22.622 y a=3.039, mientras que para MgAlZr1% c =22.661 y a=3.040, es decir la distancia entre los cationes metálicos crece.

$n\lambda = 2d\,sen(2\theta)$ Eq. (2)

λ=Longitud de onda

n=Numero de integro (1,2,3…)

d=Espaciamiento de los planos

También se calculó la distancia interlaminar de MgAlZr1%, tomando como referencia el material de MgAl. Se encontró un ligero aumento en la distancia interlaminar del 0.0297% pasando de 2.7407Å a 2.7538Å que podría atribuirse a la presencia de pequeñas partículas de ZrO_2 en la zona entre las láminas del material tipo hidrotalcita (Ver Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de Red de los materiales de MgAl y MgAlZr1%.

HDL'c	2θ(003) (cm^{-1})	2θ(110) (cm^{-1})	c (Å)	a (Å)	d (Å)
MgAl	11.726	60.913	22.622	3.039	2.740
MgAlZr1%	11.705	60.890	22.661	3.040	2.753

UV-VIS de reflectancia difusa

En la figura 4 se muestra el análisis de Espectroscopia Uv-Vis RD de los materiales MgAl y MgAlZr1% sintetizados y calcinados a 400°C.

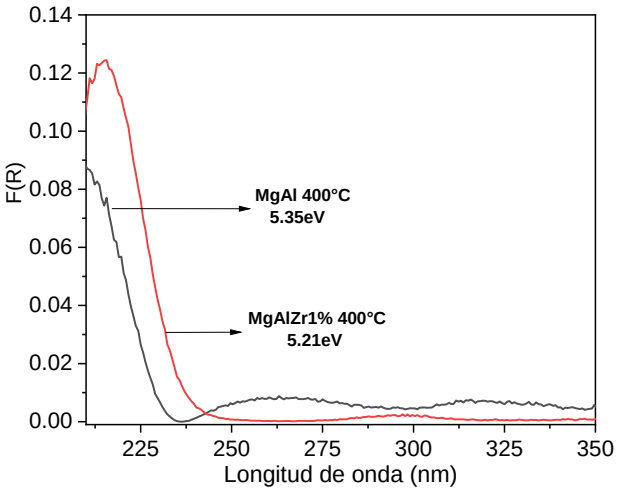


Figura 4. Espectroscopía UV-Vis de RD de los materiales; (a) MgAl y (b) MgAlZr1% a 400°C.

Con la ayuda de este estudio y la ecuación de Kubelka-Munk (Ver Eq. (3)) se halló *que* las principales transiciones electrónicas están dentro del intervalo de 220 y 250nm, señalando que el material MgAl tiene un corrimiento hacia el azul con una energía de 5.35 eV y al momento de adicionar 1% de Zr^{4+} la energía disminuye a 5.21 desplazándose hacia el rojo.

$$F(R)= (1-R)2/2R \qquad \text{Eq. (3)}$$

Ambos materiales poseen una alta energía de banda prohibida, a pesar de que en uno solo de ellos existió una modificación de fenómenos electrónicos intrínsecos.

Fotoluminiscencia

Los estudios de fotoluminiscencia permiten inducir sobre la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ haciendo incidir un haz de luz de 254nm sobre el material HTL'c calcinado a 400°C. Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos muestran que en el material de MgAlZr1% existe un ligero descenso en el tiempo de recombinación respecto a MgAl, esto indica que la inserción de Zr^{4+} provoca una lentitud en la recombinación de los pares de e^-/h^+ a una longitud de onda de 463.21nm. (Ver Figura 5).

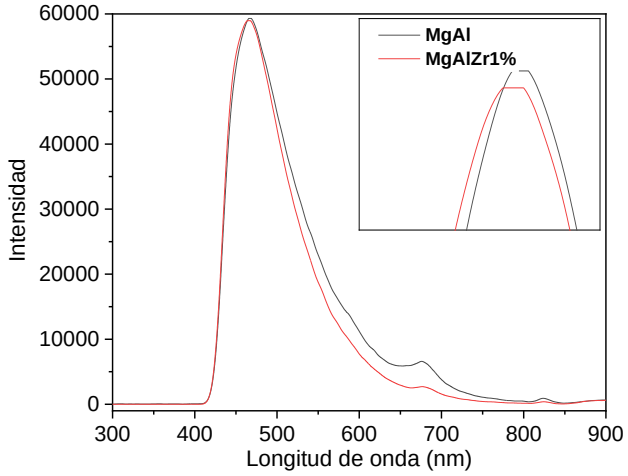


Figura 5. Espectros de Fotoluminiscencia de MgAl y MgAl a 400°C.

Teniendo esto en cuenta podemos decir que posiblemente el material de MgAlZr1% presente condiciones más favorables para la fotodegradación de la molécula ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Espectroscopia infrarroja con trasformada de Fourier

En la figura 6 se muestran los espectros FTIR, los cuales indican las vibraciones presentes entre enlace de distintas especies para cada uno de los materiales de MgAl y MgAlZr1% a una temperatura de 400°C.

En el espectro de FTIR se observa que en MgAl y MgAlZr1% existe una pequeña vibración a una de longitud de onda de 3444.961 cm^{-1}, la cual indica cierto grado de hidroxilación de agua adsorbidas y quimisorbidas, a pesar de haberse calcinado ambos materiales a 400°C. La banda de 1396.891 cm^{-1} corresponde *a* grupos carbonatos libres y la banda de 1527.131 cm^{-1} se encuentran los carbonatos anclados que se encuentran entre laminas contiguas.

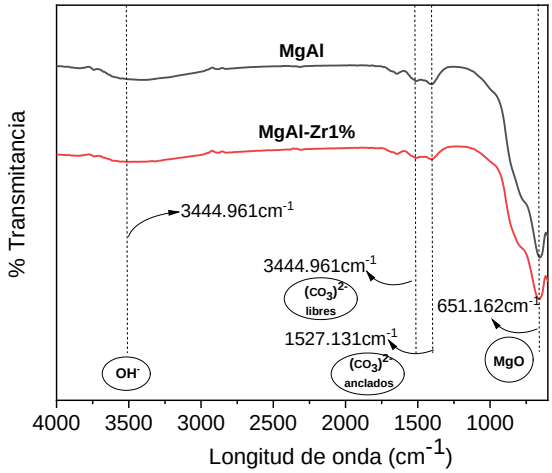


Figura 6. Espectros FTIR de las muestras de MgAl y MgAlZr1% a 400°C.

Por otro lado, observamos que a 651.162 cm^{-1} se encuentra una intensa vibración propia del mineral periclasa MgO, las vibraciones de ZrO no alcanzan a observarse debido a la cantidad mínima deZrO_2.

Fotodegradación del Ácido 2,4-D

Con los materiales sintetizados y caracterizados previamente de MgAl y MgAlZr1%, se llevaron a cabo estudios de fotodegradación para poder conocer el porcentaje de destrucción de la molécula *ácido* 2,4 diclorofenoxiacético a 40ppm. Estas pruebas de fotoactividad catalítica se llevaron a cabo tomando una muestra de 3mL durante 1,2,4 y 8 horas de reacción de una solución de dicha molécula contaminante. Transcurrido este tiempo, se apagó la lampara del reactor para tomar una última muestra de adsorción de 3mL a la doceava hora de reacción.

A partir de la información de la figura 7 se observa que a una longitud de onda de 282.608nm existe un descenso de absorbancia durante las primeras horas de fotodegradación. Para los materiales de MgAl (Figura 7(b)), y MgAlZr1% (Figura 7(c)) se observa que a la misma longitud de onda de 282.608nm, se tiene un descenso de absorbancia durante las primeras 8h de fotodegradación, la cual corresponde a la destrucción de la molécula 2,4-D. Estos estudios señalan que con MgAl se destruye hasta un 52.531% mientras que con MgAlZr1% este valor crece hasta un 81.380%.

Cabe resaltar que al igual que esta banda decrece también lo hacen las bandas de productos intermediarios, los cuales pueden ser quinonas e hidroquinonas.

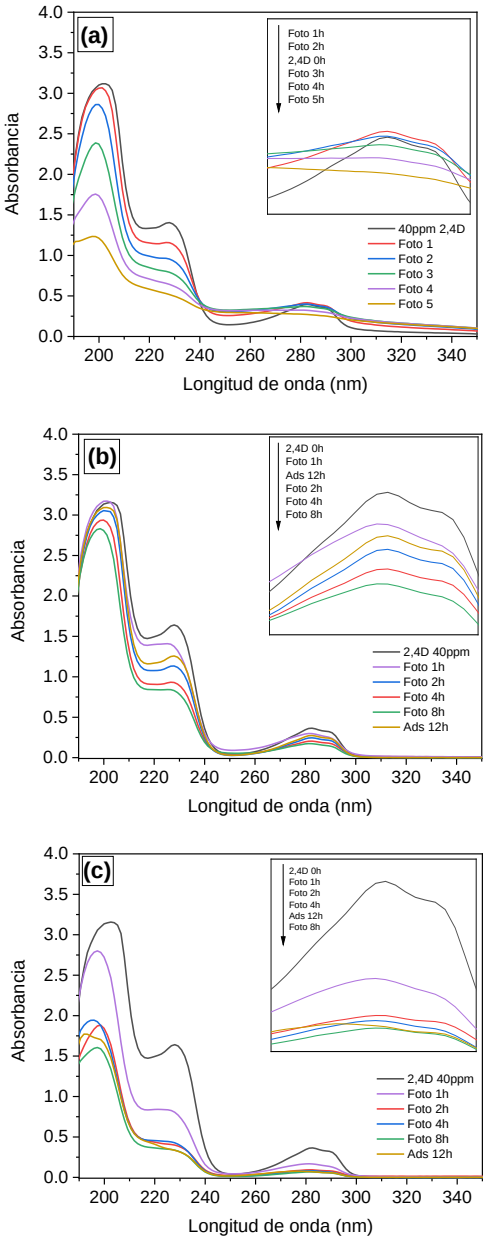


Figura 7. Espectros de UV-Vis para la fotodegradación de 4CP a 40ppm; (a) Fotolisis (b) MgAl, (c) MgAlZr% a 100°C.

Tomando en cuenta que después de la ultima hora de fotodegradación se tomó una muestra de adsorción a la 12h, se observa que la absorbancia se ve incrementada, provocando así un rompimiento de equilibrio dentro de la reacción.

Este suceso puede estar asociado a los fenómenos de transferencia de carga durante el proceso fotocatalítico, ya que por naturaleza del material HTL´c, se tienen densidades de cargas positivas preferentemente en la red, las cuales son causantes de movilidad fotoelectrónica en el material.

Después de realizar los estudios de fotodegradación de MgAl y MgAlZr1%, se siguió la cinética química de cada material durante 2h y se comparó con el de la fotólisis del 2,4-D a 40ppm.

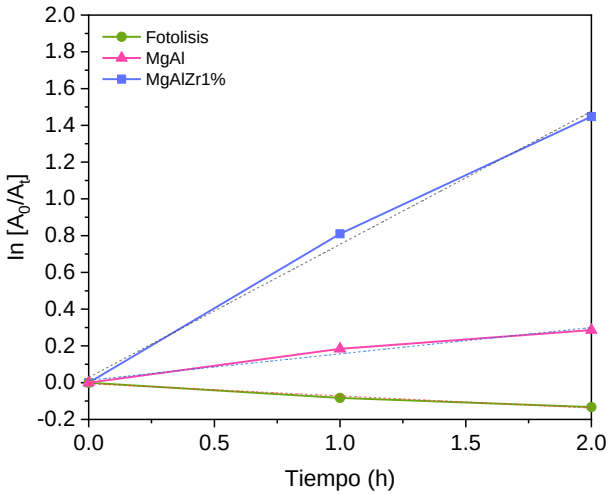


Figura 8. Cinética de la fotodegradación de 2,4D a 40ppm; (a) Fotolisis, (b) MgAl y (c) MgAlZr1% a 100°C.

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 8 se muestra que la HTL´c de MgAlZr1% presento el mejor ajuste lineal,con un orden de reacción de primer orden y una constante de velocidad igual 0.724 s^{-1}. Mientras tanto para la fotólisis se encontro una constante de velocidad de -0.066 s^{-1}, esto se debe a que las primeras dos horas de reacción presentan una absorbancia mayor a la inicial del 2,4-D a 40ppm.

Además de la realización de las pruebas fotocatalíticas se llevó a cabo la cuantificación de mineralización de la molécula 2,4-D a 40ppm, tomando como referencia 50mg de los sólidos recuperados a 100°C/8hrs después de la reacción.

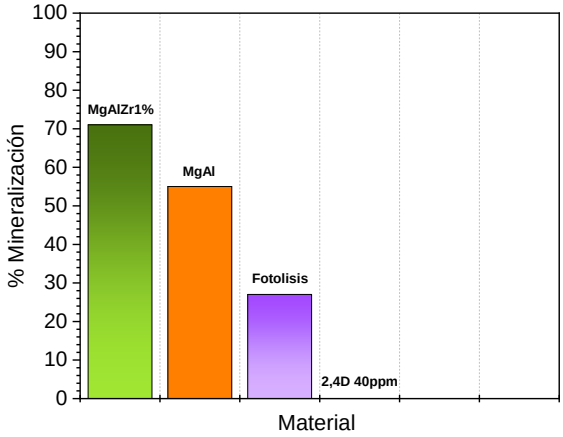


Figura 9. Análisis de carbono orgánico total a la 8h de fotodegradación (TOC).

Los resultados obtenidos según el análisis de TOC en sólidos (Ver Fig.9) muestran que para el catalizador de MgAl se detectó un contenido de compuestos orgánicos residuales del 45% sin mineralizar, mientras para el material de MgAlZr1% el 29% de los 40ppm de la molécula del 2,4-D sin fotodegradar.

Por consiguiente, el material de MgAlZr1%, logro minerizar hasta un 71% de materia orgánica.

Conclusiones

El conjunto de resultados presentados sugiere que el metodo de coprecipitación se llevó satisfactoriamente para la obtención de materiales tipo hidrotalcita (HTLc), MgAl y MgAlZr1%.

La propuesta de calcinar estos materiales a 400°C se vio favorecida para la captura y destrucción de la molécula del pesticida *ácido* 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D) a distintas concentraciones.

Los resultados obtenidos muestran que gracias a que estos materiales dobles laminares cuentan con una gran área específica, se logró atrapar y degradar hasta un 71% de la molécula 2,4-D a 40ppm entre lamina y lamina. Esto pudo ser justificado al comparar los espectros de Difracción de Rayos X (DRX) de los materiales de MgAl y MgAlZr1% a la 0h con los espectros tomados después de la fotodegradación.

Agradecimientos

Este proyecto no hubiese sido posible sin la guía y emotividad del Dr. Francisco Javier Tzompantzi M. el cual siempre estuvo apoyándome a conseguir este gran trabajo.

Gracias por compartirme su entrega y amor a la investigación.

Al igual que al equipo del Área Académica de Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa (M en C. Gabriela, M en C. Mónica, M en C. Jesús, M en C. Sandra y al Dr. Edgar) por su hospitalidad desde el día uno.

Gracias al Proyecto SECTEI/152/2023, “Desarrollo de sistemas de captación-tratamiento de aguas grises y pluviales en la UAM-I, como estrategia para aminorar el estrés hídrico al oriente de la CDMX”, por su aportación para que se llevara a cabo dicho trabajo de investigación.

Referencias

Ayala E. Beatrice (2016). Evaluación de la degradación del Ácido 2,4- Diclorofenoxiacético (2,4-D) por Fotocatálisis Heterogénea. Tesis de Licenciatura, Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano Honduras.

(DOF) Diario Oficial de la Federación. (1991). Catalogo oficial de plaguicidas. México. Recuperado el 16 de octubre del 2024, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4739545&fecha=19/08/1991#gsc.tab=0.

Gonza Carnero K. A., López Medina S. Eloy, Gil Rivero A. Efraín, Mostacero León J., López Zavaleta A., J. De La Cruz Castillo, Villena Zapata L. (2016a). Rooting young stem cuttings of Solanum tuberosum L. var. yungay using 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. Ciencia y Tecnología Agropecuaria. 21 (3): e1604.

(PISSQ) Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (1993). Acido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D): guía para la salud y la seguridad. Guía para la Salud y la Seguridad**.** World Health Organization 0259-7268, pp. 23-36. Metepec, Estado de México. Recuperado **el** 16 de octubre del 2024, https://iris.paho.org/bitstream/handle/10665.2/31241/9275370621-spa.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Rey Garcia F. (1992). Síntesis, caracterización y actividad catalítica de hidrotalcitas. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.

SAGARPA. (2006). Clasificación y uso de los herbicidas por su modo de acción. INIFAP 968-800-666-1,35 pp. 2-9. México. Recuperado el 16 de octubre del 2024, de https://www.compucampo.com/tecnicos/clasificacionherbs.pdf.

Serrano, M. D. C. D. (2009a). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. Educación química., 20(4): 412-420.

Activación de O_2 sobre el catalizador Au_4Ag_2/MgO (100)

García Cruz Raúl, Poulain García Enrique Gabriel, García Cruz Luz María, Olvera Neria Óscar*

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

*Autor para correspondencia: oon@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-5286-751X

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
Energía, activación, disociación

Keywords:
Energy, activation, dissociation

RESUMEN

Para disociar el oxígeno molecular (O_2), se requiere una energía de activación de 5.16 eV. En este estudio, se analizó la disociación del O_2 sobre cúmulos metálicos de Au_6, Ag_6 y Au_4Ag_2, soportados en la superficie de MgO (100), siguiendo el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH). Se observó una reducción en la energía de activación del O_2, con valores de 3.02 eV para Au_6, 2.79 eV para Ag_6 y 3.14 eV para Au_4Ag_2. Aunque la transferencia de carga de la superficie al metal no es lo suficientemente significativa como para que los cúmulos metálicos transfieran carga al enlace σ* O–O, esta transferencia se incrementa cuando los cúmulos están soportados sobre MgO (100), debilitando así el enlace del O_2.

ABSTRACT

To dissociate molecular oxygen (O_2), an activation energy of 5.16 eV is required. In this study, the dissociation of O_2 on Au_6, Ag_6, and Au_4Ag_2 metal clusters, supported on MgO (100) surface, was analyzed following the Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism. A reduction in the activation energy of O_2 was observed, with values of 3.02 eV for Au_6, 2.79 eV for Ag_6, and 3.14 eV for Au_4Ag_2. Although the charge transfer from the surface to the metal is not significant enough for the metal clusters to transfer charge to the σ* O–O bond, this transfer is increased when the clusters are supported on MgO (100), thus weakening the O_2 bond.

Introducción

El oxígeno atómico O se utiliza en muchas actividades como agente oxidante, pero en la naturaleza el oxígeno se encuentra en forma molecular, por ejemplo, O_2, O_3, H_2O, etc., por esta razón se necesita generarlo a través de procesos químicos o físicos. Para disociar el oxígeno molecular O_2 se requiere una energía de activación de 5.16 eV (Brix y Herzberg, 1953; Vedeneyev et al., 1966). Una manera de reducir la energía necesaria para activar el O_2 es mediante el uso de catalizadores soportados en superficies de metales de transición (MT).

Las nanopartículas de estos MT se utilizan como catalizadores en la reacción de oxidación del CO. La interacción entre el metal y el oxígeno, así como la selectividad del catalizador, varían según el tamaño de las nanopartículas (Meyer et al., 2004; Over y Seitsonen, 2002). Este comportamiento es típico en las reacciones catalizadas por nanopartículas de Au y Ag (Cho, 2003; Meyer et al., 2004). Por ejemplo, las partículas de Ag, con tamaños del orden de milímetros, se emplean para catalizar la epoxidación de etileno (Christopher y Linic, 2010; van den Reijen et al., 2017). En general, es poco el conocimiento de las propiedades catalíticas de los cúmulos de Ag en las reacciones de oxidación comparado con todo lo que se conoce de los cúmulos de Au. Los estudios de la interacción del oxígeno con los cúmulos de Ag neutros y catiónicos muestran que la adsorción molecular y disociativa del oxígeno dependen de la temperatura. Lo anterior demuestra que los cúmulos de Ag son capaces de activar O_2, aunque la reacción no es espontánea y requiere ser activada (Socaciu et al., 2001, 2004). Para comprender el rol que juegan los cúmulos de Ag en la oxidación catalítica de CO (Acioli et al., 2009) se han realizado estudios teóricos (García-Cruz et al., 2022; Jiang y Xu, 2006; Zhou et al., 2006) y experimentales (Bernhardt et al., 2005; Hagen et al., 2007) que analizan la interacción de los cúmulos de Ag con O_2 y CO.

Desde que se descubrió que las nanopartículas de Au presentan actividad catalítica (Masatake Haruta et al., 1987) existe un interés particular en determinar los factores que contribuyen a ésta (Grabow y Mavrikakis, 2008; Pyykkö, 2008). Entre los factores destacan: la dimensión y la morfología de las nanopartículas de Au (Chen y Goodman, 2006), el estado electrónico y la multiplicidad de espín, la presencia de estructuras degeneradas en energía y los sitios activos específicos sobre los cúmulos de Au (Schwarz, 2003); es decir, factores geométricos y electrónicos, así como la estructura y el tipo de óxido usado como soporte. Sin embargo, no se ha determinado específicamente cuáles son los factores dominantes y la relación entre ellos debido a la falta de mediciones experimentales (Zhang et al., 2010).

Lo anterior se debe a que la actividad catalítica del Au depende simultáneamente de varios factores y el diseño de experimentos se complica. Bajo este escenario, los cálculos teóricos representan una alternativa para estudiar la actividad catalítica del Au.

El estudio de cúmulos pequeños de Au constituye un caso exitoso, donde los esfuerzos conjuntos de científicos teóricos y experimentales han permitido determinar de manera precisa las estructuras de los cúmulos de Au (Xing et al., 2006). El conocimiento de estas estructuras favoreció el estudio de sus actividades catalíticas, tanto en fase gaseosa o soportadas sobre óxidos metálicos como TiO_2, MgO o Al_2O_3 (Gao et al., 2011; Molina y Hammer, 2005; Yoon et al., 2005).

Las nanopartículas de Au con diámetros ~2 – 3.5 nm exhiben una actividad catalítica extraordinariamente alta. Por ejemplo, la reacción entre CO y O_2 da lugar al CO_2 incluso a temperaturas de 40 K (H. Huber et al., 1977). Las nanopartículas de Au también presentan actividad en la oxidación parcial de hidrocarburos, la hidrogenación de hidrocarburos insaturados y la reducción de óxidos de nitrógeno (Masatake Haruta, 1997). Las propiedades catalíticas del Au también dependen del soporte y del método de preparación. La velocidad de reacción CO + O_2 aumenta significativamente cuando el diámetro de las partículas de Au está en un intervalo de 3 – 3.5 nm (Bamwenda et al., 1997; Valden, 1998).

La investigación de los cúmulos bimetálicos AuAg tiene un gran interés debido a su potencial aplicación en la industria. En las dos últimas décadas se investigaron ampliamente sus propiedades estructurales para comprender su estabilidad, así como sus propiedades físicas y químicas (Masatake Haruta, 2002; Sieber et al., 2004). Los cúmulos bimetálicos AuAg presentan propiedades ópticas y catalíticas (Sieber et al., 2004; Valden, 1998) y cuando tienen diámetros entre 2 – 4 nm catalizan la epoxidación de propeno. Este resultado es sorprendente, dado que los cúmulos de Au son inertes, mientras que los cúmulos de Ag queman el propeno a CO_2 y H_2O (M Haruta et al., 1998; Masatake Haruta, 2002). En el enlace Au—Ag la trasferencia de carga ocurre desde el Ag hacia el Au. Desde el contexto de la reactividad es importante encontrar los patrones estructurales que favorecen la transferencia de carga en los cúmulos bimetálicos porque esta información da idea de las propiedades reactivas de los cúmulos AuAg (Chrétien et al., 2004; Mitrić et al., 2003).

Otro factor importante que modifica la actividad catalítica es el tipo de soporte utilizado. En general podemos clasificar a los soportes catalíticos como reducibles y no reducibles.

En los soportes reducibles, como el TiO_2, el metal de transición del óxido metálico puede cambiar su estado de oxidación. En los soportes no reducibles como el MgO o Al_2O_3, el estado de oxidación del metal no cambia. El uso de MgO como soporte proporciona estabilidad mecánica y térmica al cúmulo, además de que la interfaz metal-soporte proporciona sitios reactivos adicionales.

Metodología

Para la caracterización de la superficie MgO (100) se realizaron cálculos de química cuántica usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) implementada en el programa computacional Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP 6.3) (Kresse y Furthmüller, 1996a, 1996b). Se utilizó la funcional de intercambio-correlación propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996).

El programa VASP emplea el método de proyector de la onda-aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) (Blöchl, 1994; Kresse y Joubert, 1999) para reducir de manera considerable el número de ondas planas en la interacción ion-electrón. Los electrones de valencia del Mg(p^6s^2), O(s^2p^4), Au(s^1d^{10}) y Ag(s^1d^{10}) son descritos por un conjunto de ondas planas con una energía de corte de 520 eV.

Los parámetros empleados en VASP para caracterizar la estructura cristalina del MgO son los siguientes: se utilizó una malla de puntos k de 11×11×11 para describir adecuadamente la celda unitaria del MgO. El parámetro de red obtenido en este trabajo fue a = 4.266 Å, en acuerdo tanto con el valor experimental de 4.212 Å como con resultados teóricos previos (Madelung, 2004; Speziale et al., 2001; Wyckof R.W.G, 1963), ver figura 1.

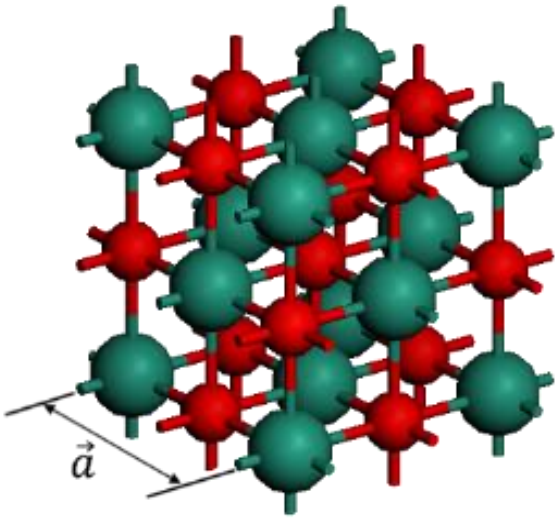


Figura 1. Celda unitaria MgO, parámetros de red $a = b = c$.

Una vez optimizada la celda unitaria de MgO, se caracterizó la superficie MgO (100), reconocida en la literatura como la más estable (Al-Abadleh y Grassian, 2003; Woodruff, 2013). Para minimizar las interacciones causadas por la periodicidad del cristal, se caracterizó la superficie utilizando una supercelda de 4×4×1. Se emplearon dos capas de MgO (100), las cuales ya presentan una energía superficial estable (Barcaro et al., 2007; Ferrando et al., 2011; Heard et al., 2014; Ismail et al., 2013; Logsdail et al., 2015). El tamaño de la supercelda es $a = b$ = 12.066 Å y c = 17.133 Å con una malla de puntos k de 6×6×1. El tamaño de la supercelda está en función del tamaño del sistema estudiado. Esta supercelda MgO (100) es donde se estudió el mecanismo completo para la activación del O_2, ver figura 5.

Para el estudio del mecanismo de oxidación del O_2 sobre los cúmulos metálicos Au_6, Ag_6 y Au_4Ag_2 sin soporte, se utilizó una supercelda de 4×4×1 de tamaño $a = b$ = 12.066 Å y c = 17.133 Å con una malla de puntos k-gama 1×1×1, ver figura 3.

Los criterios de convergencia para la energía total de todos los sistemas estudiados fueron de 1×10^{-4} eV, con un umbral de convergencia en las fuerzas de 1×10^{-3} eV·Å^{-1}, los cuales se mantuvieron constantes en todos los cálculos.

El mecanismo de disociación del $O_2 \rightarrow 2O$ procede mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), ver figura 2.

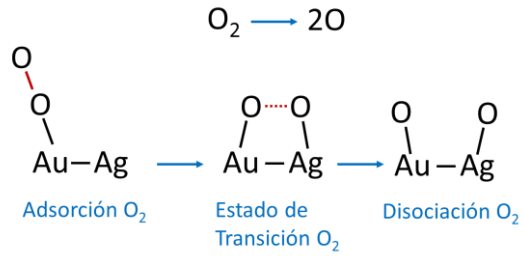


Figura 2. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la disociación de O_2 catalizada por grupos Au_6, Ag_6 y Au_4Ag_2.

La energía de adsorción E_{ads} del O_2 sobre los cúmulos metálicos Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 se determinó con la Ec. 1:

$$E_{ads} = E_{cúmulo-O_2} - \left(E_{O_2} + E_{cúmulo}\right) \quad (1)$$

La energía de adsorción de los cúmulos metálicos Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 sobre MgO (100) se calculó con la Ec. 2:

$$E_{ads} = E_{MgO/cúmulo} - \left(E_{MgO} + E_{cúmulo}\right) \quad (2)$$

La energía de adsorción O_2 sobre Au_6/MgO, Au_4Ag_2/MgO y Ag_6/MgO se determinó con la Ec. 3:

$$E_{ads} = E_{MgO/cúmulo-O_2} - \left(E_{MgO/cúmulo} + E_{O_2}\right) \quad (3)$$

El estado de transición, donde el O_2 se activa ($O_2 \rightarrow 2O$), es el punto intermedio en la reacción. La energía de este estado se denomina energía del estado de transición E_{TS}. La energía de activación E_{act} del O_2 sobre los cúmulos Au_nAg_m (n + m = 6) y Au_nAg_m/MgO (100), se determinó con la diferencia entre la energía de adsorción E_{ads} con respecto a la energía del estado de transición E_{TS}, de acuerdo con la Ec. 4:

$$E_{act} = E_{ads} - E_{TS} \qquad (4)$$

La energía de disociación E_{DIS} corresponde al estado en el cual el O_2 se encuentra completamente disociado: $O_2 \rightarrow 2O$. La energía de la reacción E_{reac} del O_2 sobre los cúmulos Au_nAg_m (n + m = 6) y Au_nAg_m/MgO (100), es la diferencia de energía E_{DIS} respecto a la energía de adsorción E_{ads}, Ec. 5:

$$E_{reac} = E_{DIS} - E_{ads} \qquad (5)$$

Para el análisis de cargas se utilizó el método electrostático y químico (DDEC6) (Limas y Manz, 2016; Manz y Limas, 2016), el cual produce una carga neta (NAC), este método es implementado en el programa Chargemol-3.5 (Chargemol program for performing DDEC analysis, 2021).

Resultados y discusión

En un trabajo previo encontramos los mecanismos de disociación del O_2 sobre cúmulos Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 en fase gas (García-Cruz et al., 2017). En este trabajo se agregó una superficie MgO (100) y se estudió el mecanismo en fase sólida.

Activación de O_2 en Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6

El valor calculado para la distancia O–O es de 1.22 Å, en acuerdo con los datos experimentales y teóricos reportados previamente (Bytautas y Ruedenberg, 2010; Huber y Herzberg, 1979). Además, la frecuencia de vibración calculada para el enlace O–O es de 1564.77 cm^{-1}, lo que se encuentra en el rango del valor experimental de 1580.19 cm^{-1} (Shimauchi et al., 1995).

La disociación del O_2 en cúmulos metálicos puros de Ag_6, Au_6 y bimetálicos Au_4Ag_2 sigue un proceso de tres etapas, gobernado por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH). En la primera etapa, el O_2 se adsorbe sobre los cúmulos metálicos Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 (INI). La energía liberada durante la adsorción (E_{ads}) es de 1.45 eV para Au_6, 1.38 eV para Ag_6 y 1.30 eV para Au_4Ag_2, estableciendo el orden de adsorción como Au_6 > Ag_6 > Au_4Ag_2. En este paso, el enlace O–O se debilita, Ec. 1.

El estado de adsorción del O_2 fue confirmado como un mínimo energético mediante la verificación de sus frecuencias vibracionales positivas, las cuales coinciden con el rango esperado para el O_2, como se muestra en las figuras 3, 4 y en la tabla 1.

Las distancias de enlace entre el O_2 adsorbido y el metal (M–O) son prácticamente idénticas para los tres sistemas estudiados: Au_6, Ag_6 y Au_4Ag_2, como se muestra en la tabla 1. Asimismo, la distancia de enlace O–O se mantiene constante en todos los casos, se indicada en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de adsorción del O_2 sobre Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6. Energía de absorción E_{ads} en eV. Distancias en Å.

Sistema	Distancia enlace		E_{ads}	ω (cm^{-1})	q_{O2} (e^-)
	O–O	M–O[a]			
Au_6O_2	1.28	2.15	1.45	1241.44	–0.06
$Au_4Ag_2O_2$	1.28	2.16	1.30	1280.86	–0.05
Ag_6O_2	1.28	2.17	1.38	1277.09	–0.11

[a]Distancia del cúmulo metálico al oxígeno adsorbido M–O.

El siguiente paso es el estado de transición (TS). El O_2 se rompe después de remontar una energía de activación E_{act}, las relaciones de energía son Au_4Ag_2 > Au_6 > Ag_6, 2.52 eV, 2.37 eV y 2.10 eV, respectivamente, Ec. 4. Se verificó que el estado obtenido es de transición, pues existe una única frecuencia imaginaria (i) para cada cúmulo metálico con el O_2 en vibración, figuras 3, 4 y tabla 2.

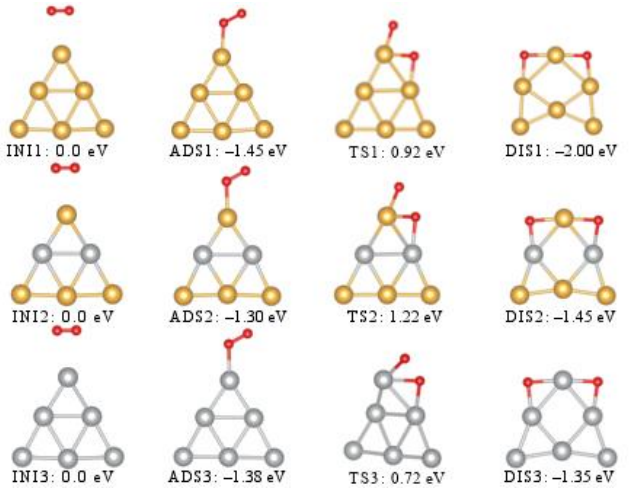


Figura 3. Cúmulos metálicos Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_2 con O_2. Inicio de la reacción (INI1,2,3), Au_6 + O_2, Au_4Ag_2 + O_2 y Ag_2 + O_2. Adsorción (ADS1,2,3) del O_2 sobre cúmulos Au_6–O_2, Au_4Ag_2–O_2 y Ag_2–O_2. Estado de transición (TS1,2,3) del O_2, Au_6–O_2, Au_4Ag_2–O_2 y Ag_2–O_2. Disociación estable (DIS1,2,3) del O–O, O–Au_6–O, O–Au_4Ag_2–O y O–Ag_2–O.

En el último paso, el O_2 se disocia (DIS) sobre el cúmulo hasta estabilizarse, donde el O–Au_6–O y O–Au_4Ag_2–O proceden de forma exotérmica liberando energía de reacción E_{reac} -0.55 eV y -0.15 eV respectivamente, y el O–Ag_2–O adsorbe 0.03 eV en forma endotérmica, figura 1 y 2, Ec. 5. Los mecanismos proceden con un momento magnético de 2.0 μ_B, figuras 3, 4 y tabla 2.

Tabla 2. Propiedades del mecanismo de reacción en la disociación del O_2 sobre Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6. Energías en eV.

Óxido	E_{ads}	E_{act}	ω (cm^{-1})	E_{reac}
Au_6O_2	1.45	2.37	1204.34 *i*	–0.55
$Au_4Ag_2O_2$	1.30	2.52	1382.97 *i*	–0.15
Ag_6O_2	1.38	2.10	1014.17 *i*	0.03

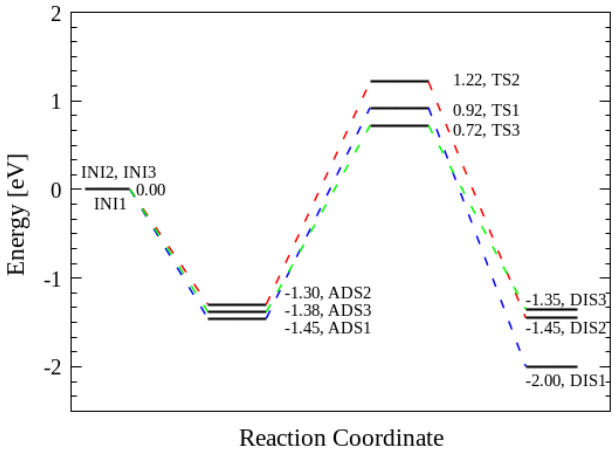


Figura 4. Mecanismo de reacción para la disociación del O_2 sobre los cúmulos de Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_2, relacionada con la Figura 1. En color azul Au_6–O_2, rojo Au_4Ag_2–O_2 y verde Ag_6–O_2.

Activación de O_2 en Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 en la superficie MgO (100)

Inicialmente describimos el mecanismo de activación del O_2 para el cúmulo metálico Au_4Ag_2 que se adsorbe sobre la superficie MgO (100) en los sitios del oxígeno (INI1), Figuras 5 y 6. Después se utilizará la descripción anterior para describir los mecanismos en los casos Au_6 y Ag_6 sobre la superficie MgO (100).

El Au_4Ag_2 se adsorbe con una energía E_{ads} (ADS1) de 4.73 eV sobre la superficie MgO (100), Ec. 2, figuras 5 y 6. La superficie MgO (100) también transfiere una carga de 0.36 e^- desde el orbital O 2*p* de la superficie MgO hacia los orbitales Au 5*d* del cúmulo Au_4Ag_2, tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de adsorción del cúmulo metálico Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 sobre la superficie MgO (100).

Sistema	E_{ads} (ADS 1) (eV)	Carga *q* (e^-)
Au_6/MgO(100)	5.17	–0.50
Au_4Ag_2/MgO(100)	4.73	–0.36
Ag_6/MgO(100)	4.83	–0.34

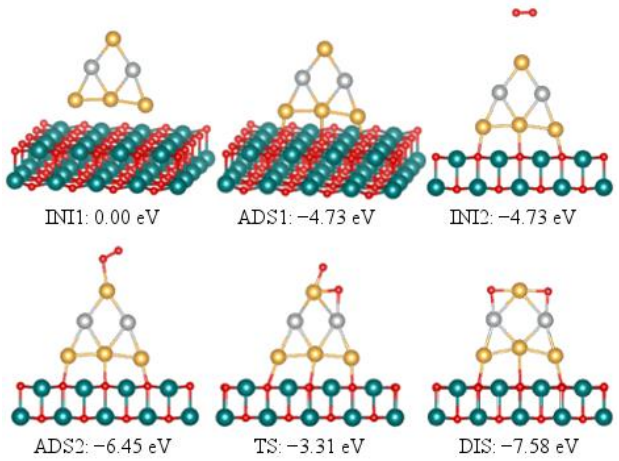


Figura 5. Mecanismo de reacción del O_2 en Au_4Ag_2–MgO (100).

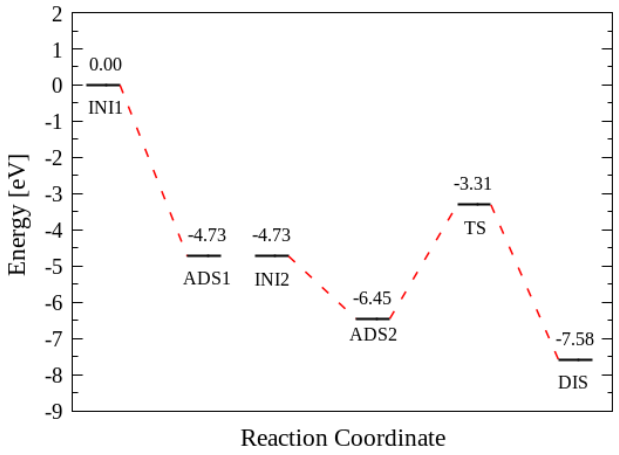


Figura 6. Ruta de reacción para la disociación del O_2 en Au_4Ag_2–MgO (100).

La activación del O_2 se cataliza con el sistema Au_4Ag_2/MgO (100) (INI2), primero se adsorbe el O_2 con una energía E_{ads} (ADS 2) 1.72 eV, Ec. 3.

En la adsorción participan los orbitales 2*p* del O_2 y 5*d* del Au en Au_4Ag_2. Se presenta una transferencia de 0.1 e^- hacia el orbital antienlazante σ* del O_2, debilitando el enlace O–O desde 1.22 a 1.29 Å, tabla 4 y figuras 5, 6.

Siguiendo la ruta de reacción, se activó al O_2 con una energía de activación E_{act} (TS) de 3.14 eV, Ec. 4, la energía de activación está relacionada con un estado de transición TS. La activación es promovida por la transferencia de 0.1 e^- desde los orbitales Au 5*d* y Ag 4*d* hacia el orbital σ* antienlazante O_2 2*p*, generando el rompimiento $O_2 \rightarrow 2O$, la distancia de O–O es de 2.17 Å.

Finalmente, el sistema requiere liberar 4.27 eV desde la activación para estabilizar el 2O, el mecanismo procede exotérmicamente con –1.13 eV, Ecuación 5, figuras 5, 6 y tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de adsorción del O_2 sobre Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 en MgO (100). Energía en eV.

Sistema	E_{ads} (ADS 2)	Distancia O–O (Å)	Carga q_{-O2} (e^-)
Au_6–O_2/MgO(100)	1.59	1.29	–0.12
Au_4Ag_2–O_2/MgO(100)	1.72	1.29	–0.10
Ag_6–O_2/MgO(100)	1.65	1.29	–0.18

Para completar el análisis y proporcionar una descripción cualitativa más precisa, hemos estudiado los otros dos mecanismos de activación del O_2 sobre los sistemas Au_6 y Ag_6 soportados en MgO. La energía liberada durante la adsorción de O_2, E_{ads} (ADS2), se presenta en la Ec. 2, y es de 1.59 eV para Au_6/MgO, 1.65 eV para Ag_6/MgO, y 1.72 eV para Au_4Ag_2/MgO. La secuencia de las energías de adsorción es Au_4Ag_2/MgO > Ag_6/MgO > Au_6/MgO. En cuanto a la carga transferida, las relaciones observadas son Ag_6/MgO(–0.18 e^-)> Au_6/MgO(–0.12 e^-)>Au_4Ag_2/MgO(–0.10 e^-). La correlación entre la energía liberada y la carga transferida al cúmulo es indicativa de un debilitamiento progresivo del enlace O–O, que se extiende de 1.22 Å a 1.29 Å en todos los casos, como se muestra en la tabla 4.

El siguiente paso es el estado de activación o transición, donde el O_2 se rompe al proporcionar energía de activación E_{act} (TS) las relaciones de energía son Au_4Ag_2/MgO > Au_6/MgO > Ag_6/MgO, 3.14 eV, 3.02 eV y 2.79 eV, respectivamente, Ec. 4, tabla 5.

Tabla 5. Propiedades energéticas del mecanismo de activación del O_2 sobre Au_6, Au_4Ag_2 y Ag_6 en MgO (100). Energía en eV.

Sistema	E_{ads} (ADS 2)	E_{act} (TS)	E_{reac}
Au_6–O_2/MgO(100)	1.59	3.02	–1.31
Au_4Ag_2–O_2/MgO(100)	1.72	3.14	–1.13
Ag_6–O_2/MgO(100)	1.65	2.79	–0.18

El último paso, es comparar la energía de la reacción E_{reac}, que nos da información acerca de que una rección pueda proceder, Ec. 5. El O_2 se disocia (DIS) $O_2 \rightarrow 2O$ hasta estabilizarse, las relaciones de energía de la reacción son Ag_6/MgO > Au_6/MgO > Au_4Ag_2/MgO >, –0.18 eV, –0.12 eV y –0.10 eV respectivamente, los tres casos proceden de forma exotérmica liberando energía en la reacción.

Conclusiones

El catalizador metálico con la menor energía de activación para la disociación del enlace O–O es el Ag_6, con 2.10 eV, lo que se debe a una adsorción relativamente débil del O_2, de 1.38 eV. Sin embargo, toda la reacción ocurre de manera endotérmica. Le siguen el Au_6 con 2.37 eV y el bimetálico Au_4Ag_2 con 2.52 eV, ambos procediendo de manera exotérmica.

Los cúmulos metálicos puros, Au_6 y Ag_6, muestran una mayor actividad durante la disociación del O_2 en comparación con el cúmulo bimetálico Au_4Ag_2, que compite con los cúmulos puros en cuanto a su desempeño.

El soporte de MgO (100) incrementa significativamente las energías de adsorción de los cúmulos metálicos, lo que a su vez eleva las barreras energéticas para la disociación del O_2. A pesar de estas barreras más altas, los mecanismos de disociación permanecen exotérmicos en todos los casos. El cúmulo de Ag_6 sobre MgO muestra nuevamente la menor energía de activación (2.79 eV), seguido de Au_6 (3.02 eV) y Au_4Ag_2 (3.14 eV), lo que confirma la eficiencia de Ag_6 en la superficie de MgO.

En cuanto a la transferencia de carga, los sitios de oxígeno en la superficie de MgO transfieren carga a los cúmulos metálicos adsorbidos, pero este efecto no es suficiente para reducir significativamente las barreras energéticas en la disociación de O_2. Así, se concluye que MgO funciona principalmente como un soporte mecánico, sin un impacto considerable en la mejora de la actividad catalítica a nivel electrónico. La clave para la disociación del oxígeno sigue siendo la transferencia de carga al orbital antienlazante σ* del O_2, que facilita la ruptura del enlace O–O.

Referencias

Acioli, P. H., Ratanavade, N., Cline, M. R. y Srinivas, S. (2009). Density Functional Theory Study of Ag-Cluster/CO Interactions. En G. Allen, J. Nabrzyski, E. Seidel, G. D. van Albada, J. Dongarra, & P. M. A. Sloot (Eds.), Computational Science – ICCS 2009 (pp. 203–210). Springer. Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-01973-9_2

Al-Abadleh, H. A. y Grassian, V. H. (2003). Oxide surfaces as environmental interfaces. *Surface Science Reports, 52*(3), 63–161. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2003.09.001

Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T. y Haruta, M. (1997). The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation. *Catalysis Letters, 44*(1), 83–87. https://doi.org/10.1023/A:1018925008633

Barcaro, G., Fortunelli, A., Rossi, G., Nita, F. y Ferrando, R. (2007). Epitaxy, Truncations, and Overhangs in Palladium Nanoclusters Adsorbed on MgO (001). *Physical Review Letters, 98*(15), 156101. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.156101

Bernhardt, T. M., Socaciu-Siebert, L. D., Hagen, J. y Wöste, L. (2005). Size and composition dependence in CO oxidation reaction on small free gold, silver, and binary silver–gold cluster anions. *Applied Catalysis A: General, 291*(1), 170–178. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.041

Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B, 50*(24), 17953–17979. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953

Brix, P. y Herzberg, G. (1953). The Dissociation Energy of Oxygen. *The Journal of Chemical Physics, 21*(12), 2240. https://doi.org/10.1063/1.1698843

Bytautas, L. y Ruedenberg, K. (2010). Accurate ab initio potential energy curve of O_2. I. Nonrelativistic full configuration interaction valence correlation by the correlation energy extrapolation by intrinsic scaling method. *The Journal of Chemical Physics, 132*(7), 074109. https://doi.org/10.1063/1.3298373

Chargemol program for performing DDEC analysis. (2021).http://ddec.sourceforge.net/

Chen, M. S. y Goodman, D. W. (2006). Structure–activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*, 111(1), 22–33. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.007

Cho, A. (2003). Connecting the Dots to Custom Catalysts. *Science, 299*(5613), 1684–1685. https://doi.org/10.1126/science.299.5613.1684

Chrétien, S., Gordon, M. S. y Metiu, H. (2004). Density functional study of the adsorption of propene on silver clusters, Ag_m^q (m=1-5; q=0, +1). *Journal of Chemical Physics, 121*(20). https://doi.org/10.1063/1.1809600

Christopher, P. y Linic, S. (2010). Shape- and Size-Specific Chemistry of Ag Nanostructures in Catalytic Ethylene Epoxidation. *ChemCatChem*, 2(1), 78–83. https://doi.org/10.1002/cctc.200900231

Ferrando, R., Barcaro, G. y Fortunelli, A. (2011). Structures of small Au clusters on MgO (001) studied by density-functional calculations. *Physical Review B, 83*(4), 45418. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.045418
Gao, Y., Shao, N., Pei, Y., Chen, Z. y Zeng, X. C. (2011). Catalytic Activities of Subnanometer Gold Clusters (Au16–Au18, Au20, and Au27–Au35) for CO Oxidation. *ACS Nano, 5*(10), 7818–7829. https://doi.org/10.1021/nn201817b

García-Cruz, R., Gonzalez-Torres, J., Montoya-Moreno, A., Domínguez-Soria, V., Luna-García, H., Poulain, E., Arellano, J. S. y Olvera-Neria, O. (2022). The π back-donation influence in CO oxidation on small and oxidized Au–Ag clusters. *Chemical Physics, 556*, 111462. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111462

García-Cruz, R., Poulain, E., Hernández-Pérez, I., Reyes-Nava, J. A., González-Torres, J. C., Rubio-Ponce, A. y Olvera-Neria, O. (2017). Effect of Spin Multiplicity in O_2 Adsorption and Dissociation on Small Bimetallic AuAg Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A, 121*(32), 6079–6089. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01968

Grabow, L. C. y Mavrikakis, M. (2008). Nanocatalysis Beyond the Gold-Rush Era. *Angewandte Chemie International Edition, 47*(39), 7390–7392. https://doi.org/10.1002/anie.200802592

Hagen, J., Socaciu-Siebert, L. D., Le Roux, J., Popolan, D., Vajda, S., Bernhardt, T. M. y Wöste, L. (2007). Charge transfer initiated nitroxyl chemistry on free silver clusters Ag_{2-5}^-: Size effects and magic complexes. *International Journal of Mass Spectrometry, 261*(2), 152–158. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.08.008

Haruta, M, Uphade, B. S., Tsubota, S. y Miyamoto, A. (1998). Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides. *Research on Chemical Intermediates, 24*(3), 329–336. https://doi.org/10.1163/156856798X00276

Haruta, Masatake. (1997). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today, 36*(1), 153–166. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8

Haruta, Masatake. (2002). Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *CATTECH, 6*(3), 102–115. https://doi.org/10.1023/A:1020181423055

Haruta, Masatake, Kobayashi, T., Sano, H. y Yamada, N. (1987). Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters, 16*(2), 405–408. https://doi.org/10.1246/cl.1987.405

Heard, C. J., Heiles, S., Vajda, S. y Johnston, R. L. (2014). PdnAg(4−n) and PdnPt(4−n) clusters on MgO (100): a density functional surface genetic algorithm investigation. *Nanoscale, 6*(20), 11777–11788. https://doi.org/10.1039/C4NR03363A

Huber, H., McIntosh, D. y Ozin, G. A. (1977). A metal atom model for the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. The gold atom-carbon monoxide-dioxygen reaction and the gold atom-carbon dioxide reaction. *Inorganic Chemistry, 16*(5), 975–979. https://doi.org/10.1021/ic50171a001

Huber, K. P. y Herzberg, G. (1979). Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constant of Diatomic Molecules. En New York: Van Nostrand Reinhold. Van Nostrand Reinhold. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2

Ismail, R., Ferrando, R. y Johnston, R. L. (2013). Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Palladium–Gold Nanoalloys Supported on MgO (100). *The Journal of Physical Chemistry C, 117*(1), 293–301. https://doi.org/10.1021/jp3093435

Jiang, L. y Xu, Q. (2006). Infrared Spectra of the $(AgCO)_2$ and AgnCO (n = 2–4) Molecules in Rare-Gas Matrices. *The Journal of Physical Chemistry A, 110*(40), 11488–11493. https://doi.org/10.1021/jp064129s

Kresse, G. y Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science, 6*(1), 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0

Kresse, G. y Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B, 54*(16), 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169
Kresse, G. y Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B, 59*(3), 1758–1775. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758

Limas, N. G. y Manz, T. A. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials. *RSC Advances, 6*(51), 45727–45747. https://doi.org/10.1039/C6RA05507A

Logsdail, A. J., Mora-Fonz, D., Scanlon, D. O., Catlow, C. R. A. y Sokol, A. A. (2015). Structural, energetic and electronic properties of (100) surfaces for alkaline earth metal oxides as calculated with hybrid density functional theory. *Surface Science, 642*, 58–65. https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.06.012

Madelung, O. (2004). II-VI compounds. En O. Madelung (Ed.), Semiconductors: Data Handbook (pp. 173–244). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7_4

Manz, T. A. y Limas, N. G. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Advances, 6*(53), 47771–47801. https://doi.org/10.1039/C6RA04656H

Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, Sh. K. y Freund, H.-J. (2004). Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bulletin, 37*(1), 72–124. https://doi.org/10.1007/BF03215519

Mitrić, R., Bürgel, C., Burda, J., Bonačić-Koutecký, V. y Fantucci, P. (2003). Structural properties and reactivityof bimetallic silver-gold clusters. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, *Optical and Plasma Physics, 24*(1), 41–44. https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00124-7

Molina, L. M. y Hammer, B. (2005). Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au. *Applied Catalysis A: General, 291*(1), 21–31. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.050

Over, H. y Seitsonen, A. P. (2002). Oxidation of Metal Surfaces. *Science, 297*(5589), 2003–2005. https://doi.org/10.1126/science.1077063

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

Pyykkö, P. (2008). Theoretical chemistry of gold. III. *Chemical Society Reviews, 37*(9), 1967–1997. https://doi.org/10.1039/B708613J

Schwarz, H. (2003). Relativistic Effects in Gas-Phase Ion Chemistry: An Experimentalist's View. Angewandte *Chemie International Edition, 42*(37), 4442–4454. https://doi.org/10.1002/anie.200300572

Shimauchi, M., Miura, T. y Hiroshi Takuma, H. T. (1995). Determination of Molecular Constants of the $X^3\Sigma_g^-$ State of O_2. *Japanese Journal of Applied Physics, 34*(12B), L1689. https://doi.org/10.1143/JJAP.34.L1689

Sieber, C., Buttet, J., Harbich, W., Félix, C., Mitrić, R. y Bonačić-Koutecký, V. (2004). Isomer-specific spectroscopy of metal clusters trapped in a matrix: Ag_9. *Physical Review A, 70*(4), 41201. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.70.041201

Socaciu, L. D., Hagen, J., Heiz, U., Bernhardt, T. M., Leisner, T. y Wöste, L. (2001). Reaction mechanism for the oxidation of free silver dimers. *Chemical Physics Letters, 340*(3), 282–288.

https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00447-X

Socaciu, L. D., Hagen, J., Le Roux, J., Popolan, D., Bernhardt, T. M., Wöste, L. y Vajda, Š. (2004). Strongly cluster size dependent reaction behavior of CO with O_2 on free silver cluster anions. *The Journal of Chemical Physics, 120*(5), 2078–2081. https://doi.org/10.1063/1.1644103

Speziale, S., Zha, C.-S., Duffy, T. S., Hemley, R. J. y Mao, H. (2001). Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: Implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 106*(B1), 515–528. https://doi.org/10.1029/2000JB900318

Valden, M. (1998). Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science, 281*(5383), 1647–1650. https://doi.org/10.1126/science.281.5383.1647

Van den Reijen, J. E., Kanungo, S., Welling, T. A. J., Versluijs-Helder, M., Nijhuis, T. A., de Jong, K. P. y de Jongh, P. E. (2017). Preparation and particle size effects of Ag/α-Al2O3 catalysts for ethylene epoxidation. *Journal of Catalysis*, 356, 65–74. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.001

Vedeneyev, V. I., Gurvich, L. V., Kondrat'yev, V. N., Medvedev V.A. y Frankevich, Y. L. (1966). Bond energies ionization potentials and electron affinities. Edward Arnold Ltd.

Woodruff, D. P. (2013). Quantitative Structural Studies Of Corundum and Rocksalt Oxide Surfaces. *Chemical Reviews, 113*(6), 3863–3886. https://doi.org/10.1021/cr3002998

Wyckof R.W.G. (1963). Crystal Structures 1. Crystal Structures (Vol. 1). Interscience Publishers.

Xing, X., Yoon, B., Landman, U. y Parks, J. H. (2006). Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs. *Physical Review B, 74*(16), 165423. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.165423

Yoon, B., Häkkinen, H., Landman, U., Wörz, A. S., Antonietti, J.-M., Abbet, S., Judai, K. y Heiz, U. (2005). Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au_8 Clusters on MgO. *Science, 307*(5708), 403–407. https://doi.org/10.1126/science.1104168

Zhang, C., Michaelides, A., King, D. A. y Jenkins, S. J. (2010). Positive Charge States and Possible Polymorphism of Gold Nanoclusters on Reduced Ceria. *Journal of the American Chemical Society, 132*(7), 2175–2182. https://doi.org/10.1021/ja906687f

Zhou, J., Li, Z.-H., Wang, W.-N. y Fan, K.-N. (2006). Density Functional Study of the Interaction of Carbon Monoxide with Small Neutral and Charged Silver Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A, 110*(22), 7167–7172. https://doi.org/10.1021/jp060996l

Estudio comparativo de los sólidos ácidos Al-MCM-41-SO_3H y MCM-41-PSSA

Niño Castellanos Marco Jared[1], Terrés Rojas Eduardo[2], Ortiz Rodríguez Miguel Ángel[1], Ángeles-Beltrán Deyanira[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, México, D.F., C.P. 07730, México

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
MCM-41,
PSSA,
material ácido

Keywords:
MCM-41,
PSSA,
acid material

RESUMEN

El MCM-41 es un material mesoporoso con estructura hexagonal que presenta una alta área específica, uniformidad de poro y presencia de grupos silanol altamente reactivos. Debido a su gran desempeño como catalizador, se ha estudiado y desarrollado la menara de mejorar sus propiedades catalíticas ácidas; esto se ha logrado por medio de la inserción de Al^{3+} que produce sitios ácidos de Lewis en el MCM-41 o mediante la funcionalización con PSSA (Poliestireno Sulfónico Ácido) generando sitios de Brønsted, lo que permite obtener catalizadores ácidos heterogéneos que sean sostenibles. En este sentido, es de interés para las reacciones de apertura de epóxidos ya que en estas se requieren medios ácidos como los sólidos Al-MCM-41, Al-MCM-41-SO_3H y MCM-41-PSSA que resultaron buenos catalizadores ácidos heterogéneos.

ABSTRACT

MCM-41 is a mesoporous material with a hexagonal structure, characterized by a high specific surface area, uniform pore size, and highly reactive silanol groups. Due to its excellent performance as a catalyst, research has focused on improving its acidic catalytic properties. This has been achieved by inserting Al^{3+}, which creates Lewis acid sites in MCM-41, or by functionalizing it with PSSA (Polystyrene Sulfonic Acid), generating Brønsted sites. These modifications have led to the development of sustainable heterogeneous acid catalysts. This is particularly relevant for epoxide ring-opening reactions, as they require acidic media such as solid Al-MCM-41, Al-MCM-41-SO_3H, and MCM-41-PSSA, which have proven to be effective heterogeneous acid catalysts.

Introducción

El material mesoporoso MCM-41 (Mobile Composition of Matter No. 41) desarrollado por laboratorios de Mobil Oil Corporation en 1992 en Estados Unidos. Es un material a base de sílice que presenta una estructura en arreglos hexagonales (figura 1). Este se ha estudiado con el fin de aprovechar sus características como su alta área específica, tamaño de poro uniforme, buena estabilidad térmica y química, así también como su superficie que presenta grupos silanol que son útiles para aplicaciones específicas en distintas áreas de la química debido a su alta reactividad y posibilidad de modificación. Es por ello que este material poroso es ampliamente usado como adsorbente de contaminantes líquidos y gaseosos, como material para la liberación controlada de sustancias encapsuladas o como catalizador debido a su capacidad selectiva.

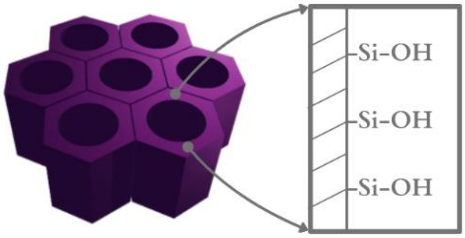


Figura 1. Estructura del MCM-41.

El MCM-41 es débilmente ácido y para proveerle de sitios ácidos más fuertes suele ser funcionalizado y con ello mejorar su actividad catalítica y reducir el tiempo en el que una reacción química ocurre, tal es el caso de reacciones de apertura nucleofílica de un anillo epóxico en donde se requiere un medio ácido para que esta reacción se lleve a cabo con buenos rendimientos. Es por eso que al funcionalizar el MCM-41 con grupos sulfónicos, zirconia sulfatada o heteropoliácidos con estructura Keggin al interor como al exterior de los poros del MCM-41 (Chen et al., 2006), así también por la inserción de metales como Al^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, V^{5+}, entre otros (Matkala et al., 2024); esto incrementa sus propiedades ácidas. En este sentido, al reemplazar silicio por aluminio en las paredes del material (por ejemplo en el Al-MCM-41) se obtiene esta característica ácida; los iones de aluminio coordinados tetraédricamente dan lugar a sitios ácidos de Brønsted mediante la descomposición térmica de iones de amonio que generan protones ácidos en los puentes Al-O(H)-Si (Kosslick et al., 1999). Por otro lado, existen compuestos como el PSSA (Polystyrene Sulfonic Acid) que debido al grupo sulfónico unido a la cadena polimérica del poliestireno es capaz de proporcionarle acidez si se utiliza como agente que funcionalice la superficie del MCM-41.

Esto con el fin de crear alternativas en el área de catálisis heterogénea que genere materiales catalíticos que sean sostenibles, pues el poliestireno, un plástico de desecho de uso común puede transformarse en PSSA.

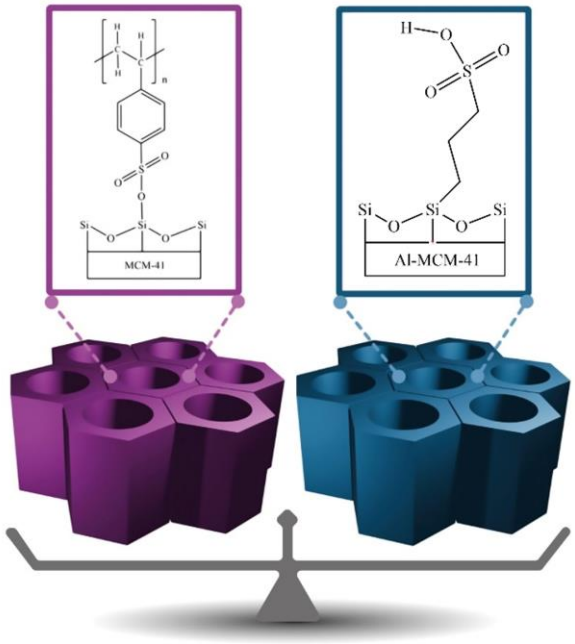


Figura 2. Comparativo del MCM-41-PSSA y Al-MCM-41-SO_3H.

Muchas reacciones de transformación química orgánica requieren ser catalizadas por ácidos; tal es el caso de las reacciones de apertura de anillo epóxico asociada a nucleófilos, esta es de importancia debido a que puede proporcionar una ruta adecuada para la obtención de diversos productos de interés y como intermediarios en reacciones diversas como se ha descrito en múltiples publicaciones (Thirumalaikumar, 2022). Un epóxido es un grupo éter dispuesto en un anillo con dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno, lo que le da la estructura de un triángulo equilátero, la cual por su tensión le proporciona más reactividad al compuesto; además, los epóxidos son de los intermediarios más versátiles utilizados en la síntesis orgánica y reaccionan con una amplia variedad de reactivos como electrófilos, nucleófilos, ácidos, bases, agentes reductores y algunos agentes oxidantes (Ferreira et al., 2024). Aunque la apertura de epóxidos puede suceder en ambientes ácidos, básicos o neutros; la apertura o ruptura es más rápida en medios ácidos (Mandal & Panu, 2024). Sin embargo, este tipo de reacción implica frecuentemente un exceso de aminas y condiciones de reacción extremas como temperaturas elevadas. Es por este motivo que el llevar a cabo esta transformación orgánica puede verse beneficiada por catalizadores sólidos que sean reusables, sostenibles y eficientes.

Con esto se buscan alternativas dentro de los catalizadores heterogéneos (Figura 2) con los cuales se puedan obtener mejores rendimientos de reacción y que por consecuente ayuden en la síntesis de catalizadores sostenibles que contribuyan con los principios de la química verde.

Metodología

Síntesis del MCM-41

Se disolvieron 0.3 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) en una mezcla de 16 g de hidróxido de amonio (NH_4OH, 35 % en peso) y 63 g de agua desionizada durante 1 min hasta obtener una solución homogénea. Después se agregaron gota a gota bajo agitación vigorosa 1.36 g de tetraetil ortosilicato, 98 % (TEOS). La solución resultante se sometió a sonicación usando un generador de ultrasonido Bransonic modelo 5210E-DTH, con una frecuencia de 47 kHz y una potencia de 140 W a 30 °C, durante 2 h. La composición molar de la mezcla de reacción fue TEOS: 0.125 CTABR: 69 NH_4OH: 525 H_2O. El precipitado resultante se filtró a vacío, se lavó con agua desionizada y se secó en un horno a temperatura ambiente para posteriormente ser calcinado a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min de temperatura ambiente a 600 °C, manteniéndose en 600 °C durante 6 h (Vetrivel et al., 2010).

Síntesis del agente sulfonante

Se procedió a disolver 1 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y 0.3 mL de anhídrido acético $(CH_3CO)_2O$ en un matraz bajo condiciones inertes usando nitrógeno grado cromatográfico (N_2). Posteriormente se enfrió la solución a 0 °C y bajo agitación vigorosa se agregaron 0.2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 90% v/v, hasta lograr una solución homogénea (Salim et al., 2021).

Funcionalización del MCM-41 con PSSA

En un matraz de fondo redondo se disolvió 1 g de poliestireno (PS) de desecho (de un embalaje de un electrodoméstico) en 10 mL de diclorometano (CH_2CL_2). Después se añadió el agente sulfonante por 2 h, a 40 °C y bajo agitación. Para detener la sulfonación se agregó 1 mL de 2-propanol. El precipitado resultante se lavó con agua desionizada y se observó un cambio en su color de amarillo a blanco. Finalmente, el producto se secó a 60 °C por 3 h (Salim et al., 2021), al PS sulfonado se le conoce como PSSA. La funcionalización del MCM-41 con PSSA se realizó de la siguiente manera: 300 mg de MCM-41 sintetizado previamente se mezclaron en un matraz de fondo redondo con 10 mL de etanol y 15 mg de PSSA, correspondientes al 5% en peso PSSA, la mezcla resultante se mantuvo a 80 °C por 24 h. El precipitado final se secó con ayuda de un rotavapor (Castellanos et al., 2022).

Síntesis del Al-MCM-41

La síntesis del material MCM-41 se realizó con base en la siguiente relación molar: 1 TEOS: 0.02 Al: 0.2 CTABr: 0.6 EA: 0.2 TMAOH: 150 H_2O, se disolvió el bromuro de cetiltrimetilamonio (7.28 g) con agua desionizada (270 mL) a temperatura ambiente con agitación constante, se adicionó etilamina (4.77 mL), seguido del hidróxido de trimetilamonio (18.12 mL). A la solución resultante se le adicionó por goteo el TEOS (22.3 mL) manteniendo la agitación por 15 minutos, finalmente se adicionó 0.433 g del isopropóxido de aluminio (Si/Al = 50) agitando por 20 minutos más.

La mezcla resultante se sometió a un tratamiento térmico en un recipiente de teflón a 100°C, por 48 horas bajo presión autógena. El precipitado resultante se recuperó por filtración y se lavó con abundante agua desionizada; el sólido obtenido se secó a 100°C por 24 horas, finalmente se calcinó a 540°C por 6 horas en flujo de aire (Ortiz, 2012).

Funcionalización con 3-MPTMS por método grafting (Al-MCM-41-SH)

Para la funcionalización del Al-MCM-41 se colocaron 5 g de sólido en reflujo con 30 mL de tolueno y el 3-mercaptopropiltrimetiloxosilano (10 mmol) durante 24 horas. Al término del tratamiento se lavó el material con etanol y se secó a 100°C por 24 horas.

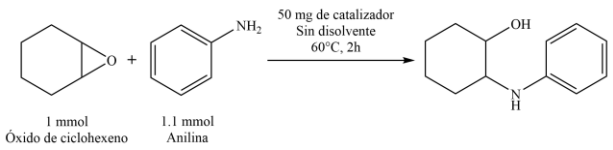
Oxidación del grupo funcional mercaptopropil (Al-MCM-41-SO_3H)

El material funcionalizado con grupos tiol (R-SH) (5 g), fue sumergido en 50 mL de H_2O_2 30 %wt. A temperatura ambiente por 24 horas, en la misma solución se adicionaron 20 mL de H_2SO_4 0.5 M y se agitó por 2 horas más; antes de filtrar, se lavó con agua desionizada y se secó a 80°C por 24 horas (Hernández, 2015).

Evaluación catalítica

Se realizó la evaluación catalítica en una reacción de síntesis orgánica como se muestra en el esquema 1. En un vial provisto de un agitador magnético, se adicionaron 1 mmol de óxido de ciclohexeno, 1.1 mmol de anilina y 50 mg de catalizador en ausencia de disolvente. La mezcla de reacción se trató a 60°C por 2 horas.

Al término de la reacción se recuperó el catalizador por centrifugación de la mezcla agregando 10 mL de diclorometano el cual posteriormente fue eliminado; finalmente, la mezcla se secó con ayuda de un rotavapor. El crudo de reacción se analizó por cromatografía de gases con detector de ionización de flama. Todos los reactivos fueron provistos por Sigma-Aldrich y de grado puro.



Esquema 1. Esquema de la reacción de evaluación catalítica de los materiales.

Resultados y discusión

La figura 3 coresponde al difractograma de los materiales Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H, en el se muestran los picos característicos del MCM-41, correspondientes a los planos [100] y [110]; para el caso del material funcionalizado es evidente el decremento de la intensidad de la reflezión principal, esto debido a que se ve afectado el ordenamiento a corto alcance que el material presenta.

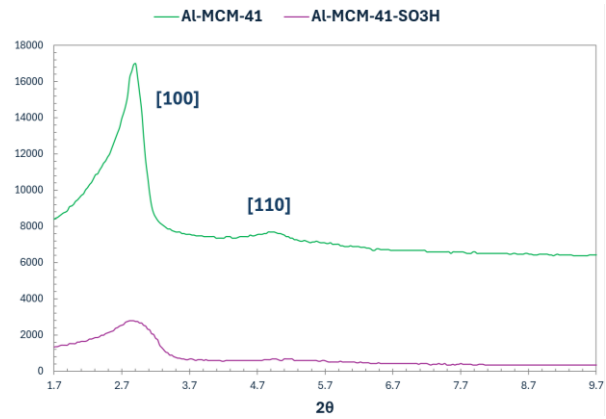


Figura 3. Difractograma del Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H.

La figura 4 muestra el difractograma del MCM-41 y del MCM-41-PSSA, donde se puede apreciar la presencia de un pico característico para ambos materiales; este es observado en un valor de 2θ=2.95, con una distancia interplanar de 29.85 Å para el caso del MCM-41 (Mokrzycki et al., 2024; Wouters et al., n.d.). Por otro lado, se destaca que el pico del MCM-41-PSSA resultó de menor intensidad con respecto al material original, esto a causa de la presencia del PSSA (Cuesta et al., 2022).

De acuerdo con las isotermas de adsorción-desorción mostradas en las figuras 5 y 6, se puede apreciar que estas pertenecen al tipo IV según la clasificación de la UIPAC (Union of Pure and Applied Chemistry).

Para el caso del material MCM-41 se aprecia que el diámetro de poro en la adsorción y desorción son diferentes, esto se aprecia por la presencia del lazo de histéresis típico de compuestos mesoporosos.

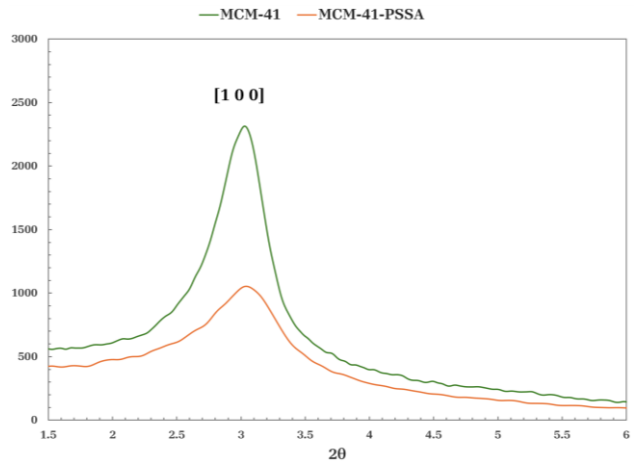


Figura 4. Difractograma del MCM-41 y MCM-41-PSSA.

Por lo contrario, el MCM-41-PSSA presentó poros de tamaño uniforme y esto se logra observar en el comportamiento de la isoterma, pues no se aprecia un lazo de histéresis significativo que indique lo contrario (Figura 6). Por otro lado, las isotermas de los materiales Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H (Figura 5) presentan una condensación capilar en P/P0 entre 0.2 y 0.4; además, un lazo de histéresis también característico de compuestos mesoporosos (Xu et al., 2024).

El comparativo de los datos de área BET, diámetro de poro y volumen de poro se presentan en la tabla 1. Con esto se destaca que ambos materiales mostraron un comportamiento similar, ya que el área específica (área BET) y el volumen de poro de los dos materiales (MCM-41 y Al-MCM-41) se ve reducida una vez que estos se funcionalizan.

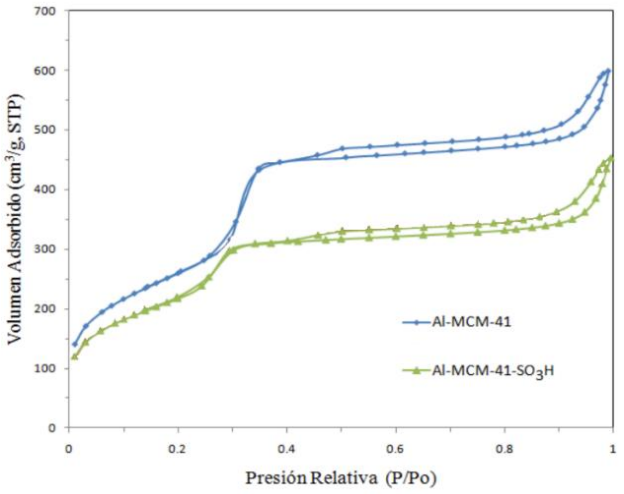


Figura 5. Isoterma de fisisorción del Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H.

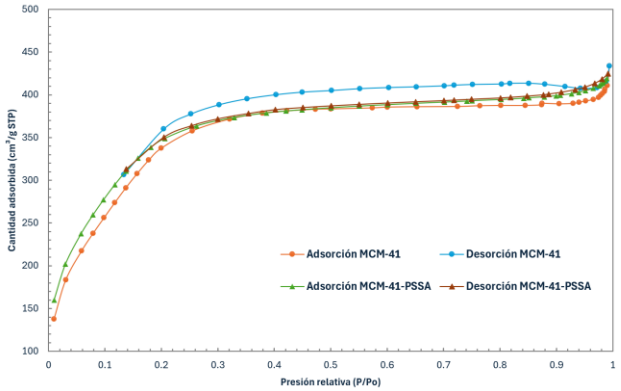


Figura 6. Isoterma de fisisorción del MCM-41 y MCM-41-PSSA.

Tabla 1. Comparación de propiedades texturales de los materiales.

Muestra	Área BET (m^2/g)	Diámetro promedio BJH (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
Al-MCM-41	948.3	35	0.82
Al-MCM-41-SO_3H	790.9	30	0.59
MCM-41	1329.9	27	0.507
MCM-41-PSSA	1321.0	27	0.404

En la figura 7, se puede observar las bandas características del MCM-41. En la banda apreciada en 1055 cm^{-1} y 807 cm^{-1}, son asociadas a vibraciones de estiramiento Si-O-Si y Si-O, respectivamente. La banda observada en 963 cm^{-1} se asigna a estiramientos de Si-OH. La banda de adsorción en 1632 cm^{-1}, corresponde a vibraciones de deformación de moléculas de agua adsorbida (δ_{H-O-H}). Finalmente, la presencia de la banda anda de 3100-3600 cm^{-1} que es atribuida a estiramientos de O-H en la superficie debido a los grupos silanol con los enlaces de hidrógeno y las moléculas remanentes de agua adsorbida (Du et al., 2019).

Por otro lado, el espectro del PSSA (Figura 7) muestra las bandas de adsorción en 1601 cm^{-1} y 1493 cm^{-1} característicos de tensiones C=C, en el rango de 3082 a 2921 cm^{-1} se asocian a tensiones C-H, en 1030 cm^{-1} aparece la tensión de estiramiento correspondiente al enlace S=O, en 1171 cm^{-1} relacionado con tensión del grupo sulfónico (-SO_3) (Tian et al., 2023). La banda presente en 755 cm^{-1} que se asocia a tensión del enlace C-S, en 696 cm^{-1} el enlace S-O. Finalmente, se aprecia una banda ancha en 3405 cm^{-1}, característica de la presencia de enlace O-H (Niluroutu et al., 2021).

Finalmente, el espectro FT-IR del material funcionalizado MCM-41-PSSA (Figura 7), muestra las bandas características de ambos compuestos; por un lado, se observa la banda intensa en 1067 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento Si-O-Si, característica del material mesoporoso; por otro lado, la presencia de bandas ubicadas en 2981 cm^{-1}, correspondiente a vibraciones C-H de la cadena polimérica; la banda en 1643 cm^{-1}, asociada a vibraciones C=C del anillo aromático; la banda presente en 963 cm^{-1} atribuida al estiramiento de S-O (Sakunpongpitiporn et al., 2019; Salim et al., 2021).

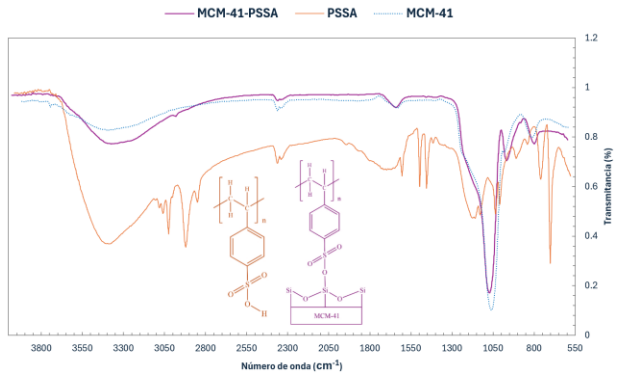


Figura 7. Espectro FTIR del MCM-41 y MCM-41-PSSA.

En el espectro FTIR de la figura 8, asociado a los materiales Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H, es posible apreciar las bandas características del material MCM-41 como la banda pronunciada en 1000-1250 cm^{-1} a causa de vibraciones asimétricas Si-O-Si y en 807 cm^{-1} asociada a vibraciones de estiramiento simétrico Si-O-Si. Además, se observa una banda en 913 cm^{-1} debida a la vibración en modo estiramiento de Si-OH.

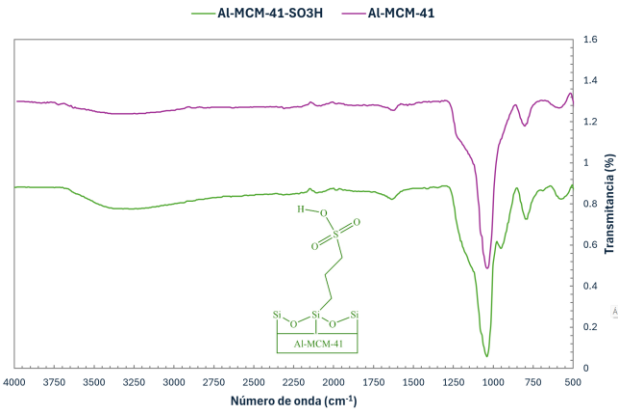


Figura 8. Espectro FTIR del Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H.

El termograma presentado en la figura 9, muestra los picos de pérdida de masa del material funcionalizado (MCM-41-PSSA), del cual destaca el primero a 69.09 °C el cual es asociado a la evaporación de moléculas de agua presentes debido a las interacciones con los grupos sulfónicos, representando un 10.95% en peso de la masa total; el segundo pico ubicado a 239.14 °C se debe a la pérdida del surfactante (CTABr) y a la extrusión de los grupos -HSO3-, correspondiente a un 24.22% en peso; el tercer pico ubicado a 299.31 °C que es asignado a la descomposición del poliestireno, representando un 24.95% en peso; finalmente, el cuarto pico señalado en 454.97 °C que se encuentra asociado a la deshidroxilación de los grupos silanol (Si-OH) y a la descomposición de la cadena lateral del polímero PSSA, dando una pérdida del 26.29% en peso del total de la muestra (Tian et al., 2023; Tran et al., 2020; Zhao et al., 1997).

Para el caso de termograma del Al-MCM-41-SO3H, también mostrado en la figura 9, se presentaron dos pérdidas de peso a causa de una oxidación parcial del grupo funcional mercaptopropil; la primera pérdida de peso entre 200-400 °C se debe a la presencia de grupos tiol (R-SH) no oxidados y la segunda pérdida de peso entre 400-600 °C debido a la desorción del grupo sulfónico (R- SO3H).

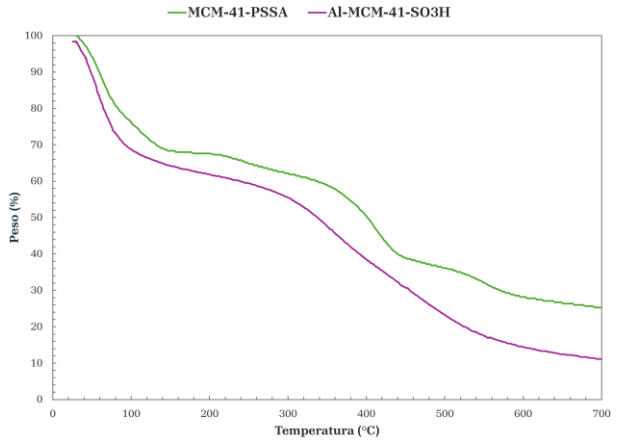


Figura 9. Termograma del MCM-41-PSSA y del Al-MCM-41-SO_3H.

Las siguientes micrografías presentadas en las figuras 10 y 11, corresponden al material MCM-41 y MCM-41-PSSA, respectivamente. En ellas es posible observar que debido a la técnica de ultrasonido empleada en la síntesis de los materiales, se obtuvo una morfología de aglomerados de partículas de tamaño relativamente uniforme. Una vez funcionalizado el material no se pudo apreciar un cambio significativo en la morfología del material solo.

Por otro lado, el material Al-MCM-41 (figura 12), al ser funcionalizado cambió su morfología a aglomerados de partículas no uniformes (figura 13).

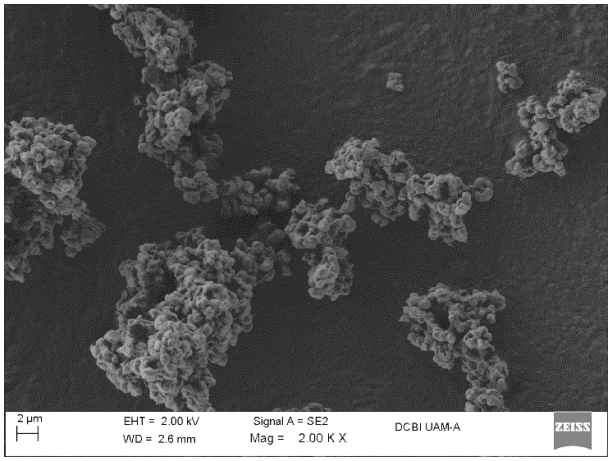


Figura 10. Micrografía del MCM-41.

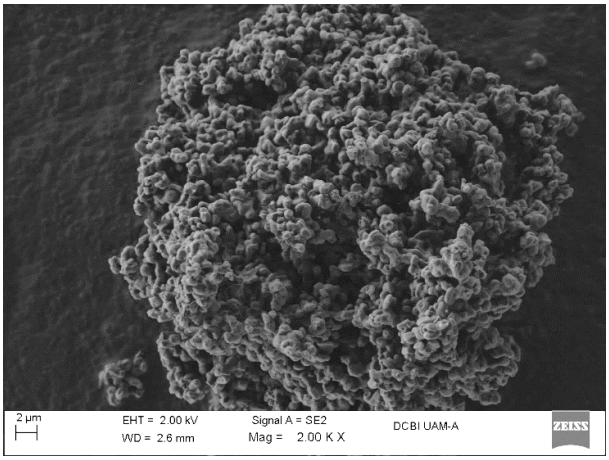


Figura 11. Micrografía del MCM-41-PSSA.

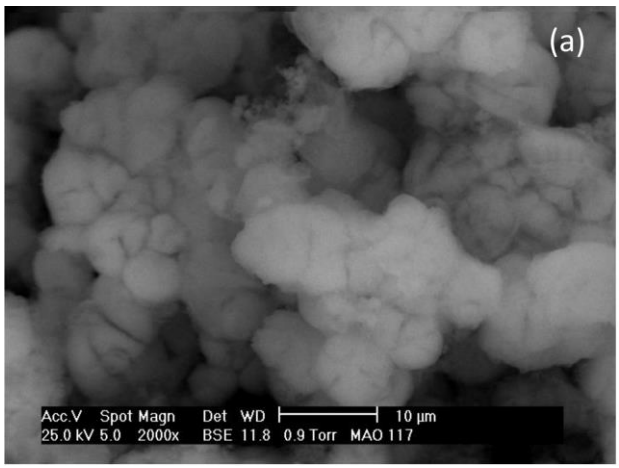


Figura 12. Micrografía del Al-MCM-41.

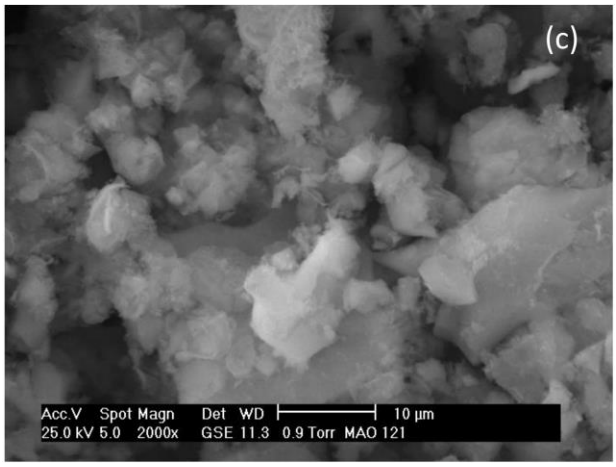


Figura 13. Micrografía del Al-MCM-41-SO_3H.

Del análisis EDS se obtuvieron los valores de los cuatro materiales mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Comparativo elemental de las muestras en % peso.

Muestra	Si	O	Al	S	C
MCM-41	26.61	55.35	---	---	18.03
MCM-41-PSSA	39.60	40.10	---	0.31	19.99
Al-MCM-41	43.30	55.80	0.85	---	---
Al-MCM-41-SO_3H	43.7	50.10	1.70	4.4	---

Para el estudio de la distribución de los sitios ácidos, en la superficie del material MCM-41 y MCM-41-PSSA, se realizó un análisis NH_3-TPD por la disponibilidad de los equipos de medición, del cual se obtuvieron los perfiles de desorción de amoniaco mostrados en la figura 14.

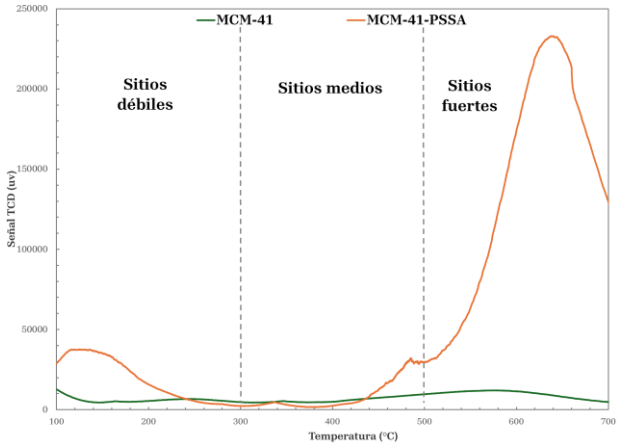


Figura 14. Perfil NH_3-TPD del MCM-41 y MCM-41-PSSA.

Como se observa, es evidente que al incorporar PSSA sobre MCM-41, la cantidad de sitios ácidos fuertes aumenta; esto se debe a la presencia de los grupos sulfónicos (-SO_3H) que le otorgan acidez al material poroso y debido al carácter sulfónico presente se puede asociar a sitios ácidos tipo Brønsted. Para la clasificación de los sitios ácidos se consideraron como débiles aquellos ubicados a temperaturas menores de 300°C, para sitios ácidos intermedios los encontrados entre 300°C y 500°C, y los sitios ácidos fuertes los ubicados a temperaturas mayores a 500°C (Olivares et al., 2023). En la tabla 3 se muestran la cuantificación de la acidez total presente en cada catalizador.

Tabla 3. Acidez total de los catalizadores.

Catalizador	Acidez total (mmol/g)
MCM-41	3.54
MCM-41-PSSA	85.05

La figura 15 muestra los espectros de infrarrojo usando piridina como molécula zonda para cuantificar la acidez, en la región de 1650-1400 cm^{-1}.

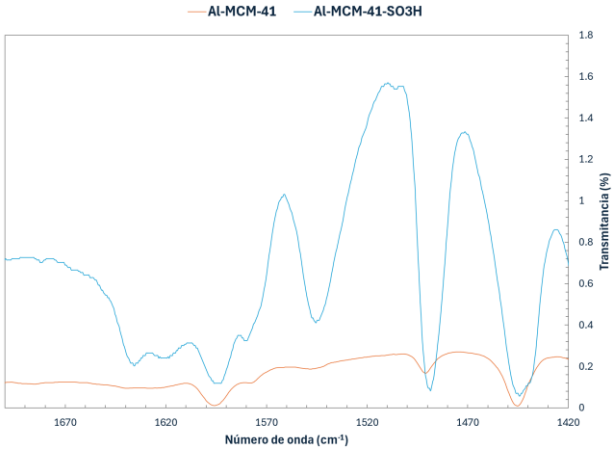


Figura 15. Espectro de infrarrojo de piridina adsorbida del Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H.

Las muestras mostraron las dos bandas cerca de 1490 y 1450 cm^{-1}, Al-MCM-41-SO_3H la más fuerte, y una banda débil a 1540 cm^{-1}. Tras la integración de las bandas en 1445 cm^{-1} y 1545 cm^{-1}, fue posible la cuantificación de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Para el Al-MCM-41, 39 µmol pyg^{-1} Brønsted y 764 µmol pyg^{-1} Lewis; para el MCM-41-SO_3H, 293 µmol pyg^{-1} Brønsted y 1192 µmol pyg^{-1} Lewis.

Una vez realizada la evaluación catalítica de los cuatro materiales, se presenta la tabla 4 donde se muestran los rendimientos de cada catalizador.

Tabla 4. Comparativo de los rendimientos de reacción.

Catalizador	Rendimiento (%)
MCM-41	0
MCM-41-PSSA	61
Al-MCM-41	86
Al-MCM-41-SO_3H	92

Es evidente que el material Al-MCM-41-SO_3H presentó el mejor rendimiento; sin embargo, al poner en contraste el rendimiento obtenido con el MCM-41-PSSA, este mostró ser una alternativa en términos de síntesis sostenible en catálisis ácida heterogénea, pues se incorporó un polímero de desecho y se le otorgaron propiedades ácidas, las cuales son de utilidad para reacciónes de apertura de anillo de epóxido. En este sentido, la síntesis de compuestos como el MCM-41-PSSA implementa el desarrollo de materiales que toman en cuenta los principios de la química verde, pues reduce las cantidades de reactivos tóxicos en su síntesis y ayuda a la reducción de desechos contaminantes presentes en el medio ambiente.

Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar a los materiales MCM-41, MCM-41-PSSA, Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H. Además, se implementó una metodología donde se incorporó un polímero de desecho (poliestireno expandido de un embalaje de electrodoméstico) sobre el material mesoporoso MCM-41 al cual se le otorgaron propiedades ácidas mediante la sulfonación del poliestireno (PSSA).

Se evidenciaron los sitios ácidos del MCM-41 y MCM-41-PSSA mediante la técnica TPD y se obtuvo que los sitios ácidos fuertes en el MCM-41-PSSA aumentaron en gran cantidad, con lo que su acidez se vio mejorada por la presencia de grupos sulfónicos en el material. Los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted fueron cuantizados de acuerdo con los resultados obtenidos el análisis de adsorción de piridina para los materiales Al-MCM-41 y Al-MCM-41-SO_3H.

Finalmente, se realizó un estudio comparativo en cuanto a su actividad catalítica en una reacción de apertura de anillo de epóxido, en la cual el que presentó el mejor rendimiento fue el Al-MCM-41-SO_3H; sin embargo, es importante destacar que dicho material se obtuvo después de dos pasos: 1) funcionalización con grupos (-SH) y 2) la posterior sulfonación de los mismos (-SO_3H); además, el Al-MCM-41 es de acuerdo con la literatura más ácido que el MCM-41.

Por otro lado, el material MCM-41-PSSA resultó ser un catalizador ácido competente sin mencionar que el tiempo de síntesis fue menor y que se incorporó un desecho contaminante que lo volvió un catalizador ácido heterogéneo sostenible.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-Azcapotzalco por el uso del Microscopio Zeiss SUPRA 55VP. Al Dr. Gabriel Flores por la caracterización del producto de reacción por cromatografía de gases. A la beca de estudios de posgrado de MJNC, a DAB, ETR y MGA por la distinción SNII.

Referencias

Castellanos, N., Jared, M., Rodríguez, O., Ángel, M., & Deyanira, B. (2022). Síntesis de PSSA-MCM-41 como catalizador ácido sostenible. *Revista TEDIQ, 8*(8). http://revistatediq.azc.uam.mx

Chen, L. F., Noreña, L. E., Navarrete, J., & Wang, J. A. (2006). Improvement of surface acidity and structural regularity of Zr-modified mesoporous MCM-41. *Materials Chemistry and Physics, 97*(2–3), 236–242. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.043

Cuesta Zapata, P. M., Miranda, J. F., Orellana, F., Gonzo, E., & Bonini, N. A. (2022). Synthesis of Cu/SiO2(MCM-41) mesostructured catalysts. Effect of the preparation method on the textural properties and chemical structure. *Materials Chemistry and Physics, 287*. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126232

Du, P. D., Hieu, N. T., To, T. C., Bach, L. G., Tinh, M. X., Mau, T. X., & Quang Khieu, D. (2019). Aminopropyl functionalised MCM-41: Synthesis and application for adsorption of Pb(II) and Cd(II). *Advances in Materials Science and Engineering,* 2019. https://doi.org/10.1155/2019/8573451

Ferreira, C. E. S., Santos-Vieira, I., Gomes, C. R., Balula, S. S., & Cunha-Silva, L. (2024). Porous Coordination Polymer MOF-808 as an Effective Catalyst to Enhance Sustainable Chemical Processes. *Polymers, 16*(7). https://doi.org/10.3390/polym16070968

Hernández Gasca, M.A. (2015) Síntesis, caracterización y evaluación de materiales híbridos MCM-41 ácidos [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco]

Kosslick, H., Lischke, G., Parlitz, B., Storek, W., & Fricke, R. (1999). Acidity and active sites of Al-MCM-41.

Mandal, T., & Panu, K. (2024). Epoxide Ring Opening Under Mild Conditions Using Phenol, Amine, and Alcohols. *J. Synth. Chem, 2024*, 13–23. https://doi.org/10.22034/JSC.2024.451160.1070

Matkala, B., Boggala, S., Basavaraju, S., Sarma Akella, V. S., & Aytam, H. P. (2024). Influence of sulphonation on Al-MCM-41 catalyst for effective bio-glycerol conversion to Solketal. *Microporous and Mesoporous Materials, 363*. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112830

Mokrzycki, J., Fedyna, M., Duraczyńska, D., Marzec, M., Panek, R., Franus, W., Bajda, T., & Karcz, R. (2024). Mesoporous Silica MCM-41 from Fly Ash as a Support of Bimetallic Cu/Mn Catalysts for Toluene Combustion. *Materials, 17*(3), 653. https://doi.org/10.3390/ma17030653

Ortíz Rodríguez, M.A. (2012) Síntesis de materiales ácidos mesoporosos funcionalizados con 3-MPTMS y su evaluación catalítica en la reacción de Biginelli [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco]

Niluroutu, N., Shukla, A., Dhavale, V. M., Unni, S. M., & Bhat, S. D. (2021). Sulfonated poly(ether ether ketone) reinforced with polystyrene sulfonic acid functionalized micelle templated mesoporous MCM-41 for direct methanol fuel cells. *Int J of Hyd Energy, 46*(39), 20640–20649. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene. 2021.03.156

Olivares, Y., Herrera, C., Seguel, J., Sepúlveda, C., Parra, C., & Pecchi, G. (2023). Stable Sulfonic MCM-41 Catalyst for Furfural Production from Renewable Resources in a Biphasic System. *Catalysts, 13*(6). https://doi.org/10.3390/catal13061024

Sakunpongpitiporn, P., Phasuksom, K., Paradee, N., & Sirivat, A. (2019). Facile synthesis of highly conductive PEDOT: PSS: Via surfactant templates. *RSC Advances, 9*(11),6363–6378. https://doi.org/10.1039/c8ra08801b

Salim, E., Afrizal, & Zilfadli. (2021). Synthesis of Polystyrene Sulfonate and Its Characterization as a *Polymer Electrolite Membrane. 6*(1), 153–161. https://doi.org/10.12962/j25493736.v6i2.1091

Thirumalaikumar, M. (2022). Ring Opening Reactions of Epoxides. A Review. *Organic Preparations and Procedures International, 54*(1), 1–39. https://doi.org/10.1080/00304948.2021.1979357

Tian, Y., Zhu, X., Zhou, S., Zhao, W., Xu, Q., & Liu, X. (2023). Efficient synthesis of alkyl levulinates fuel additives using sulfonic acid functionalized polystyrene coated coal fly ash catalyst. *Journal of Bioresources and Bioproducts, 8*(2), 198–213. https://doi.org/10.1016/j.jobab.2023.01.003

Tran, A. T. K., Pham, T. T., Nguyen, Q. H., Hoang, N. T. T., Bui, D. T., Nguyen, M. T., Nguyen, M. K., & Van Der Bruggen, B. (2020). From waste disposal to valuable material: Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8(5). https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104302

Vetrivel, S., Chen, C. T., & Kao, H. M. (2010). The ultrafast sonochemical synthesis of mesoporous silica MCM-41. *New Journal of Chemistry, 34*(10), 2109–2112. https://doi.org/10.1039/c0nj00379d

Wouters, B. H., Chen, T., El Dewilde, M., & Grobet, P. J. (n.d.). Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards silylation with trimethylchlorosilane. www.elsevier.nl/locate/micromeso

Xu, T., Cui, K., & Jin, S. (2024). Temperature-Driven Structural Evolution during Preparation of MCM−41 Mesoporous Silica. *Materials, 17*(8), 1711. https://doi.org/10.3390/ma17081711

Zhao, X. S., Lu, G. Q., Whittaker, A. K., Millar, G. J., & Zhu, H. Y. (1997). Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using 29 Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. https://pubs.acs.org/sharingguidelines

Prototipo de un sistema fotocatalítico de bajo costo utilizando TiO_2 para el tratamiento de contaminantes en un sistema acuoso

May Lozano Marcos[1*], Aviles May Francisco Gabriel[2], Guadarrama Cruz Salatiel[2] Iuga Silvia Cristina[3], Gabriela Rivadeneyra Romero[4]

[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]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
[3]Departamento de Sistemas Biológicos, Universidad Autónoma Metropolitana, Xochimilco
[4]Depto. Ingeniería de Petróleos, Universidad del Istmo, 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:
14/mayo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
Agua,
fotocatálisis,
TiO_2

Keywords:
Water,
photocatalysis,
TiO_2

RESUMEN

Se realizó un prototipo de plástico en un recipiente usado para jardinería, dentro del recipiente se colocaron 5 cerámicos tipo azulejos de talavera se recubrió con un sólido formado por cemento en una de sus caras, y en el centro se colocó un aglomerado a base de una mezcla de TiO_2 con el segundo conglomerante. Los materiales fueron estudiados en una reacción de degradación de una mezcla de residuos de colorantes, principalmente conteniendo Negro reactivo 5. El recipiente se colocó una lámpara UV y una bomba de agua que permite una circulación de agua dentro del sistema. La degradación después de 24 horas fue casi total, con el 97.7% de la concentración del colorante degradada. En el sitio de degradación se moldeó en forma artesanal con un soporte externo de conglomerante y un sistema interno a base de la mezcla de titania y boquilla.

ABSTRACT

A plastic prototype was made in a gardening container, inside which 5 Talavera-style ceramic tiles were placed and coated with a solid binder on one of their faces. In the center, a base aggregate of a mixture of TiO_2 with the second binder was placed. The materials were studied in a degradation reaction of a mixture of dyes, primarily containing Reactive Black 5. A UV lamp and a water pump were installed in the container to allow circulation within the system. Degradation after 24 hours was almost complete, with 97.7% of the dye concentration degraded. At the degradation site, it was hand-molded with an external binder support and an internal system based on the titania mixture and the binder.

Introducción

En las últimas décadas se ha buscado eliminar con mayor ímpetu la contaminación de los medios acuosos, ya que diversos contaminantes se empiezan a encontrar de manera más recurrente en los sistemas fluviales. Un ejemplo de estos contaminantes son los colorantes utilizados en la industria textil, estos se encuentran en los desagües que son vertidos en los ríos y lagos, afectando fuertemente el ecosistema. El posible tratamiento y reutilización de agua es un objetivo prioritario de las organizaciones mundiales, pues se tiene la necesidad de encontrar tratamientos más eficaces para la descontaminación del agua, por lo que se han encontrado nuevos materiales que anteriormente no se habían tomado en cuenta para resolver el problema; uno de estos materiales es el dióxido de titanio (TiO_2) (Aguilar, 2015). Este material ha permitido grandes avances en la eliminación de colorantes en medios acuosos. El estudio de la titania es muy amplio en el área de las reacciones fotocatalíticas, por su eficiente capacidad de degradación de contaminantes en un medio acuoso, en presencia de luz UV. Diferentes estudios han demostrado claramente la eficiencia del dióxido de titanio en sus diversas presentaciones para la degradación de diversos colorantes, desde sus presentaciones industriales, hasta en estructuras en forma de nanopartículas (Morones et al., 2017).

La titania presenta baja toxicidad y es un material muy estable, pero en la mayoría de los estudios la titania se estudia en forma de polvos, lo cual es una desventaja, porque para su reúso se tiene que extraer o separar por métodos de separación sofisticados. Por lo anterior, se considera que la titania debería de estar en forma sólida y aglutinada para que pueda separarse fácilmente al final de las reacciones de degradación. Por lo que se busca actualmente, el diseño de prototipos eficientes, que permitan realizar eliminación de contaminantes en forma fácil y con costos reducidos.

Realizar un prototipo en un trabajo de investigación permite tener una idea más exacta de los parámetros que se tienen que controlar en un sistema de aplicación a escala industrial. Existen diferentes prototipos planteados de alto costo y que requieren mucho mantenimiento, por lo que son poco viables para su desarrollo e implementación. El bajo costo de fabricación es esencial, así como la facilidad de obtención de los materiales. En este proyecto se utiliza titania comercial industrial de bajo costo y de fácil adquisición, por lo anterior el uso de esta titania tipo reactivo industrial es muy aconsejado pues se puede obtener en grandes cantidades y a bajo costo. Por otra parte, también los demás aglutinantes se pudieron obtener a bajo costo.

Muchos de los materiales usados en este proyecto se consiguieron en mercados tradicionales, la bomba de agua en una veterinaria donde se venden productos para peces, por otra parte, las lámparas se obtuvieron a un costo bajo pues son de fabricación en China.

Metodología

Materiales

Para la realización de este prototipo se utilizó un recipiente de plástico de 26.5 cm de largo y 12 cm de ancho y alto, 5 azulejos de talavera, una lámpara sumergible de luz UV comercial de 13 W que emite una luz UV de longitud de onda de 254 nm, bomba de agua AquaSub modelo 4201 con potencia de 25 W, cerámicos conglomerantes con nombre comercial boquilla en polvo y dióxido de titanio industrial. Los colorantes se obtuvieron de una mezcla de residuos obtenidos del laboratorio, que contenía principalmente el colorante Negro reactivo 5 y Naranja II. A los materiales que contienen dióxido de titanio se les realizó estudios de microscopia de barrido, Raman y UV de sólidos.

Preparación de los módulos reactivos

Se realizó una mezcla con un conglomerante con cemento Portland usado en construcción (30 g aprox.), junto con 31 ml de agua para adherirse a cada azulejo, dejando un espacio cuadrangular en el centro del azulejo para colocar la mezcla del conglomerado activo que contiene 30% en peso de dióxido de titanio y 70% de boquilla (cerámico en polvo utilizado en la construcción). En el centro de cemento se coloca la mezcla de sistema activo (Figura 1).

Posteriormente, se dejó secando el material en un horno a 120°C por 18 horas, a los materiales obtenidos rectangulares se les llamó módulos de reacción. Después de enfriarlos, los cerámicos rectangulares se colocaron dentro del recipiente de plástico que actúa como un reactor fotocatalítico (Figura 1 y 2), posteriormente se agregó 2 L de una solución con residuos a base de los colorantes (concentración aproximada de 90 ppm).

Estudio de degradación del colorante

Para iniciar la reacción de degradación se conectó la lámpara de UV que se colocó dentro del recipiente de plástico dentro de la solución con colorantes, se inició el funcionamiento de la bomba de agua con un flujo de 3 L/min, en una esquina para poder crear una corriente en el sistema y así el flujo permita tener una difusión más homogénea del colorante en el sistema acuoso, y se colocó una tapa para evitar tener contacto con la luz UV.

La reacción se monitoreó mediante la cuantificación de la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV/Vis modelo 722N a una longitud de onda de 600 nm (se estudió a esta longitud ya que el mayor contenido de colorante fue del Negro reactivo 5). Cada diez minutos se cuantificó sacando una muestra de 3ml, hasta el minuto 30, a partir de ahí se midió la absorbancia cada 30 minutos y después cada hora. El sistema de reacción se mantuvo a una temperatura de 15 a 20°C durante todo el proceso, sin necesidad de enfriamiento exterior. Después de la finalización y obtención de la decoloración, los cerámicos con los azulejos se retiraron y se calentaron en el horno a 250°C por 18 horas para lograr reactivar los materiales que se hubieran desactivado y después analizar si es posible la reutilización de los materiales cerámicos.

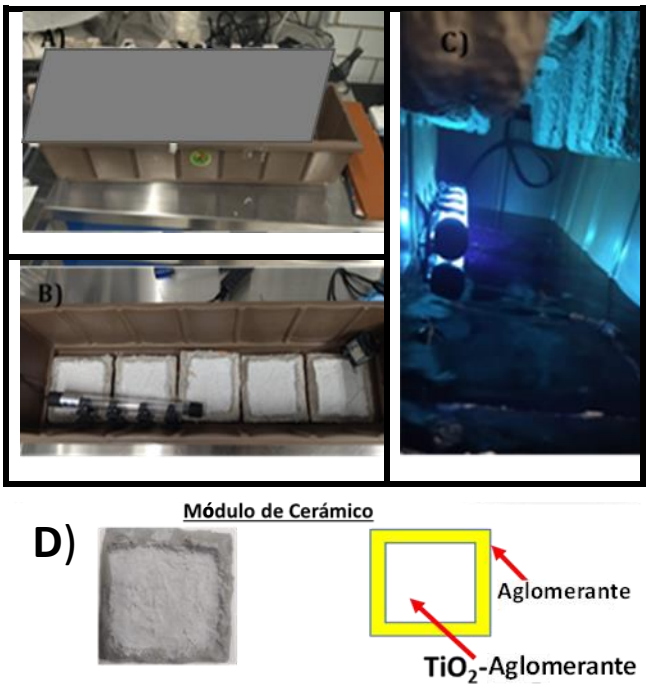


Figura 1. A. Exterior del prototipo **B**. Interior del prototipo, **C.** Sistema durante la reacción fotocatalítica, **D.** Módulo de cerámico.

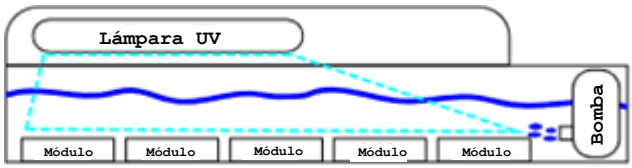


Figura 2. Esquema del prototipo.

Resultados y discusión

En la figura 3, se muestra la actividad fotocatalítica de la degradación de los residuos de colorante, la concentración inicial fue de 92.74 ppm, y la final del experimento se obtuvo una concentración de 2.15 ppm. La velocidad de reacción de decoloración fue de aproximadamente de 9.69 ppm/hora, en las primeras 8 horas fue donde la decoloración tuvo mayor aceleración. Según los resultados no se obtuvo una decoloración completa, observándose un color naranja que podrían ser de desechos de Naranja II o color proveniente del barro anaranjado del que está hecha la talavera.

También, se realizó un estudio para detectar color en el rango de 485 nm, observándose la probable existencia de color naranja. La solución de la mezcla de los colorantes, al inicio de la reacción tuvo un pH de 5.0, y al final de la decoloración el medio presentó un pH 8.0. El cambio del pH a zonas básicas puede estar relacionada con los ingredientes de los aglutinantes cerámicos (cemento y boquilla) que normalmente contienen sustancias básicas (caliza).

Para ver la capacidad de reutilización de los materiales en el sistema fotocatalítico, se realizó un tratamiento térmico a los materiales cerámicos y azulejos para reactivar la titania (al 30 % en peso). Con los materiales tratados térmicamente se logró nuevamente una decoloración eficiente, al repetirse la reacción en las mismas condiciones que se habían realizado.



Figura 3. Degradación del residuo de colorantes de primera reacción.

La decoloración de la nueva solución con aproximadamente 98 ppm (Figura 4) resultó muy semejante a la actividad fotocatalítica anterior, teniéndose una decoloración de 8.18 ppm/hora (este nuevo estudio fue monitoreado por 8 horas).

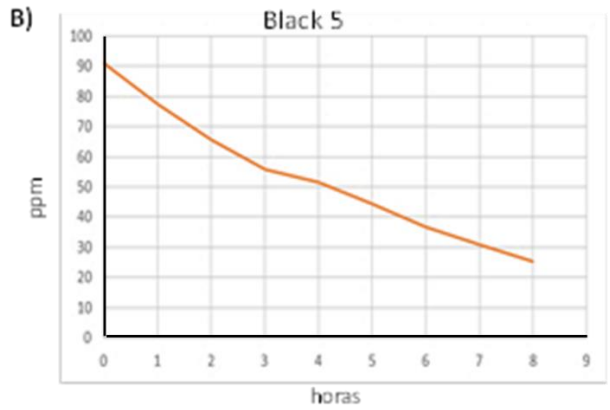


Figura 4. Degradación del segundo ciclo de reacción.

El prototipo está diseñado con materiales que no se desactivan fácilmente durante a degradación de los contaminantes, el diseño permitió degradar 2 litros de agua contaminada del colorante en poco tiempo (24 horas), y se utilizó una mini bomba de líquidos como sistema de mezclado. En los estudios iniciales se utilizó una lámpara UV de 254 nm de bajo costo como fuente activante de la degradación. En la figura 4 se observa el cambio de coloración del medio. Uno de los logros más importantes de este trabajo es la adhesión del sólido que contiene a una superficie sin sacrificar una buena actividad fotocatalítica. En la figura 5 se observa antes y después de la decoloración del colorante.

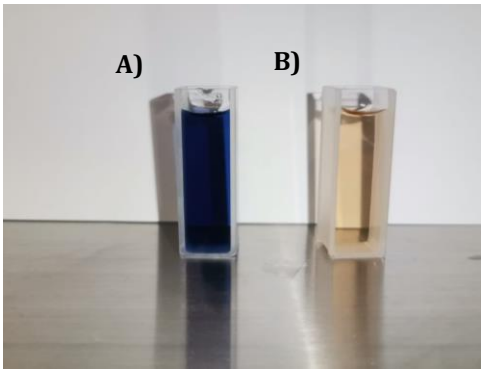


Figura 5. Comparación entre color inicial (**A**) y color final (**B**).

Estudios de Raman, microscopia de barrido y UV de sólidos

El estudio de microscopia de barrido (MEB) para el dióxido de titanio grado industrial se muestran en la figura 6A, los resultados muestran morfologías esféricas unidas, formando estructuras de conglomerados más grandes.

El estudio de espectroscopia Raman se realizó para la titania industrial, que muestra la presencia de un material cristalino.

El estudio de Raman indica que la muestra presenta los picos característicos de la fase anatasa (Figura 6 B) (May-Lozano et al., 2016; Posa et al., 2016). Además, el resultado de la banda prohibida se calculó utilizando la función Kubelka-Munk usando la figura 6C, obteniéndose una banda prohibida de 3.2 eV. Los resultados anteriores indican que se tiene una titania estable con posibilidades de ser utilizada en reacciones fotocatalíticas.

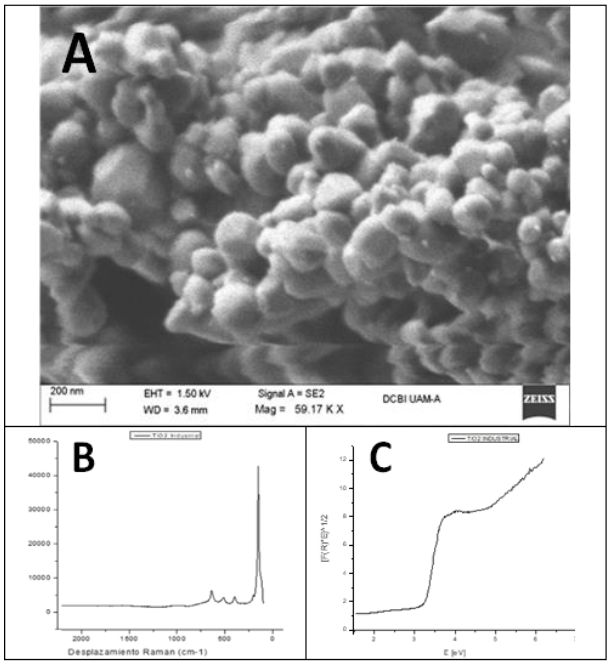


Figura 6. A. microscopia electrónica de barrido de TiO_2 de grado industrial, **B.** Estudio Raman del TiO_2 mostrando picos correspondientes a la fase anatasa, **C.** Gráfica utilizada para calcular la banda prohibida.

Conclusiones

El prototipo realizado en este trabajo es un proyecto que permite obtener un sistema con buenas propiedades para eliminar los contaminantes en un medio acuoso, se obtuvieron excelentes resultados al decolorar la solución en poco tiempo. Existen pocos desarrollos de prototipos en degradación de contaminantes con reacciones fotocatalíticas, además de que los prototipos normalmente son difíciles de implementar y conllevan altos costos.

El uso de un aglutinante de la titania como la boquilla puede ser relevante, para lograr construir un prototipo de bajo costo y la obtención de un sólido estable.

El prototipo desarrollado en este trabajo es portátil, de bajo costo y demostró que requiere baja energía y poco mantenimiento y los materiales de construcción pueden ser obtenidos sin restricción y con costos muy accesibles (su valor no sobrepasa los 40 dólares americanos).

El prototipo logró degradar (decolorar) en 24 horas los residuos de colorantes con concentraciones cercanas a 90 ppm, los residuos provinieron de desechos de colorantes del laboratorio (principalmente Negro reactivo 5 y un poco de Naranja II). El sistema cerámico donde se encuentra alojada la titania está distribuido en porciones de dimensiones pequeñas (10x10 cm) de fácil recuperación y tratamiento térmico para la reactivación de la titania si fuera necesario. En el caso de la titania, el cemento y la boquilla, son reactivos comerciales que se pueden obtener en grandes cantidades y bajo costo, lo mismo pasa con las lámparas. Los materiales son estables y se desactivan poco en el proceso de la reacción fotocatalítica, pues el material reactivo pudo ser reusado con poca disminución de la actividad. Se requirió poca energía pues la lámpara consume solo 13 W y la bomba requiere 25 W y además puede ser sustituida por una bomba solar.

Una de las características más interesantes de tipo de prototipos es que ya no utilizan la titania en polvos, si no que la titania está integrada en un aglomerado fácil de separar al finalizar la reacción, además que la parte activa está formado por un cerámico que puede fácilmente desensamblarse y se puede calentar a altas temperaturas sin destruirse, este podría ser uno de los trabajos que pueden revolucionar la aplicación de la titania activa sin la utilización de polvos.

En base a los resultados obtenidos, se propone mejorar los costos del prototipo, por ejemplo, adicionando un metal a la titania para que el sistema trabaje con fuentes de luz más económicas como con luz solar o lámparas en el espectro visible. Además, hay que investigar con precisión el efecto de los componentes activos en la degradación de los contaminantes y pasar de un sistema de síntesis artesanal a un sistema desarrollado.

Agradecimientos

Agradecimiento a la UAM Azcapotzalco por su apoyo en el estudio de microscopia de barrido (MEB)

Referencias

Aguilar Huaylla, F. N. (2015). Efecto del H_2O_2 y TiO_2 en el proceso de detoxificación por fotocatálisis heterogénea de los efluentes de la Empresa Cepromet Minera Porvenir SAC. [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de San Agustin, Arequipa-Peru]. http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2578

May-Lozano M., López-Medina R., Rojas-García E., Hernández-Pérez I., Martínez-Delgadillo S. A. (2016). Characterization of B-TiO_2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis. *Adv. Oxide. Technol*, Vol. 19, No. 2, 325-336.

Morones Esquivel, M. M., Pantoja Espinoza, J. C., Proal Nájera, J. B., Cháirez Hernández, I., Gurrola Reyes, J. N., & Ávila Santos, M. (2017). Uso de un reactor de placa plana (TiO_2/vidrio) para la degradación de 2, 5-diclorofenol por fotocatálisis solar. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(4), 605-616.

Posa V. R., Annavaram V., Koduru J. R., Bobbala P., Madhavi V., Somala A. R. (2016). Preparation of Graphene TiO_2 nanocomposite and photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation. *Journal of experimental nanoscience,* vol. 11, No. 9, 722-736.

Síntesis sonoquímica y caracterización avanzada de óxido de zinc dopado con óxido de manganeso para aplicaciones en fotocatálisis

Martínez Díaz Daniel[1], Melo Máximo Dulce Viridiana[2], Lara Hernández Minerva[3], Diaz-Barriga Arceo Lucia Graciela[4], Espinoza-Tapia Julio César[5], González-Reyes Leonardo[1*]

[1]UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México
[2]Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Carretera Lago de Guadalupe km 3.5, Atizapán C.P. 52926, México
[3]UNAM – CCH Azcapotzalco, Av. Aquiles Serdán 2060 Exhacienda. El Rosario, Azcapotzalco, C. P. 02020, Ciudad de México
[4]Instituto Politécnico Nacional – ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Ciudad de México C. P. 07738.
[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 : 0000-0003-4154-1594

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
ZnO,
MnO_2,
sonoquímica

Keywords:
ZnO,
MnO_2,
sonochemistry

RESUMEN

Se sintetizó óxido de zinc (ZnO) mediante ultrasonido, empleando acetato de zinc como precursor y añadiendo impurezas de óxido de manganeso durante el proceso. Posteriormente, las muestras se sometieron a tratamiento hidrotermal y secado para obtener polvos finos. La caracterización de los materiales incluyó técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica y Espectroscopías IR y UV-Vis. Los resultados mostraron un crecimiento preferencial en el plano (101) del ZnO y revelaron un mejor rendimiento fotocatalítico en las muestras dopadas, destacando su eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) was synthesized using ultrasound, with zinc acetate as the precursor and manganese oxide impurities added during the process. The samples then underwent hydrothermal treatment and drying to obtain fine powders. The materials were characterized through X-Ray Diffraction (XRD), Electron Microscopy, and IR and UV-Vis Spectroscopies. Results showed preferential growth along the (101) plane of ZnO and revealed enhanced photocatalytic performance in doped samples, highlighting their efficiency in dye degradation.

Introducción

La contaminación del agua es un problema global de gran relevancia, especialmente debido a la acumulación de contaminantes en cuerpos de agua, donde las aguas residuales, particularmente las de origen industrial, representan la principal fuente de contaminación. La urgencia por proteger el medio ambiente ha impulsado la búsqueda de métodos innovadores para eliminar eficientemente compuestos químicos que afectan la estabilidad de los ecosistemas y fomentan la sobreexplotación de los recursos hídricos. Actualmente, la demanda de reutilización de agua y las regulaciones de calidad han aumentado considerablemente junto con la adopción de normas ecológicas más estrictas (Lyu, et al., 2020).

El sector industrial es uno de los mayores generadores de aguas residuales, las cuales pueden contener contaminantes como sustancias orgánicas, sólidos suspendidos e iones metálicos. La coloración del agua es un indicador visible de contaminación y es inaceptable para usos domésticos e industriales, representando uno de los desafíos ambientales más difíciles de tratar. Las altas concentraciones de colorantes y otros compuestos orgánicos e inorgánicos, junto con una demanda química de oxígeno elevada y la intensa coloración, dificultan la decoloración y la remediación de las aguas residuales para su posible reutilización o descarga segura en cuerpos de agua (Wan, et al., 2019).

Los compuestos aromáticos presentes en los efluentes industriales son poco biodegradables. Entre los métodos físico-químicos comúnmente empleados para eliminar estos compuestos tóxicos se encuentran la fotodegradación, floculación, coagulación, adsorción con carbón activado, procesos de membrana, ozonización y tratamientos biológicos. Sin embargo, estas técnicas no siempre son efectivas para eliminar colorantes y metales pesados, ya que muchas generan subproductos contaminantes o simplemente no logran una eliminación completa de los materiales (Zhou & Fang, 2021).

En este contexto, el uso de materiales accesibles, económicos, no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente, como el óxido de zinc (ZnO), resulta prometedor. Aunque los colorantes orgánicos e inorgánicos han sido utilizados desde la antigüedad, desde el siglo XIX los colorantes sintéticos han sustituido a los naturales debido a su gama de colores más amplia y menor costo. Industrias como la textil, cosmética, de pinturas, alimentaria, papelera, de plásticos y cuero emplean colorantes sintéticos, siendo la industria textil la mayor consumidora, responsable de cerca del 50 % de los colorantes que contaminan significativamente cuerpos de agua (Sahu, *et al.,* 2022).

En 1976, Carey reportó los primeros estudios sobre la degradación de colorantes mediante fotocatálisis heterogénea, proceso en el cual un catalizador semiconductor irradiado con luz natural o artificial acelera la descomposición de contaminantes, resultando en una alternativa viable y económica frente a otros procesos (Carey, 1976). En la última década, el interés por los nanomateriales con propiedades fotocatalíticas, como el ZnO, ha crecido debido a su capacidad para degradar contaminantes orgánicos, como los colorantes azoicos (Fan, et al., 2021).

El ZnO ha ganado interés como catalizador, y estudios recientes sugieren que sus propiedades fotocatalíticas mejoran dependiendo del método de síntesis y de variables como su morfología, tamaño y propiedades ópticas (Ali, *et al.,* 2023; Bhattacharjee, *et al.,* 2021). Su aplicación en la fotocatálisis de colorantes azoicos aborda el impacto negativo de estos contaminantes en el medio ambiente, ya que contienen compuestos tóxicos, cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos que afectan gravemente a las especies acuáticas (Chen, *et al.,* 2020). La nanoestructura del ZnO permite una eficiente decoloración de estos colorantes mediante la generación de agentes oxidantes potentes.

El proceso de fotocatálisis requiere energía igual o superior a la brecha entre bandas del ZnO para activar los procesos de oxidación y reducción. Este proceso ocurre en soluciones acuosas, donde el agua y los iones hidróxido reaccionan con electrones fotogenerados para formar radicales hidroxilos, agentes oxidantes clave en la degradación de compuestos orgánicos (Liu, *et al.,* 2022). Se ha demostrado que los métodos de síntesis, como el hidrotermal y el sonoquímico, producen diferencias en la longitud de onda en el espectro de fotoluminiscencia, afectando la distribución de defectos puntuales y la eficiencia de emisión de luz (Wu, *et al.,* 2019).

El ZnO es un semiconductor binario tipo II-VI con tres estructuras cristalinas posibles: wurtzita, zinc blenda y tipo NaCl, siendo la estructura wurtzita la más estable y común en aplicaciones fotocatalíticas debido a su brecha de banda de 3.37 eV, lo cual le otorga propiedades optoelectrónicas que permiten su uso eficiente en la degradación de contaminantes en agua (Xu, *et al.,* 2021).

La dopación de ZnO con manganeso (Mn) modifica su cristalinidad, área superficial y morfología, aumentando su actividad fotocatalítica. La estructura α-MnO_2, en particular, es un óxido de manganeso con alta porosidad y área superficial, además de ser químicamente inerte y económica. Su combinación con ZnO crea un sistema con mayor estabilidad y selectividad, mejorando el rendimiento fotocatalítico (Shen, *et al.,* 2023).

El interés en el ZnO dopado radica en aprovechar sus propiedades optoelectrónicas mediante una estructura modificada y controlada para una mayor eficacia en la remediación de aguas residuales.

La síntesis de ZnO en tamaño nanométrico es crucial para aplicaciones en remediación de aguas residuales, ya que su relación superficie-volumen optimiza su actividad catalítica. Las variaciones morfológicas y la exposición de planos cristalográficos específicos influyen en la actividad fotocatalítica bajo irradiación lumínica. Así, el diseño y ajuste de la estructura cristalina del ZnO dopado resulta clave para maximizar sus propiedades en el tratamiento de aguas (Park, *et al.,* 2020).

Metodología

Síntesis Sonoquímica

Las nanoestructuras de ZnO fueron sintetizadas empleando una sal de ZnO como precursor. En un vaso de precipitados, se mezclaron el precursor de ZnO con acetona y metanol de grado reactivo, y la solución se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente en una parrilla magnética hasta obtener una suspensión homogénea. A continuación, la mezcla fue sometida a un tratamiento con ultrasonido a 20 kHz por 50 minutos. Al finalizar, la mezcla se calentó en una parrilla hasta alcanzar el secado completo del material. Para incorporar MnO_2 como impureza en el ZnO, se agregó a la mezcla después de 30 minutos de ultrasonido, y se procedió con el mismo tratamiento de secado. La figura 1 muestra el esquema del proceso de la síntesis sonoquímica.

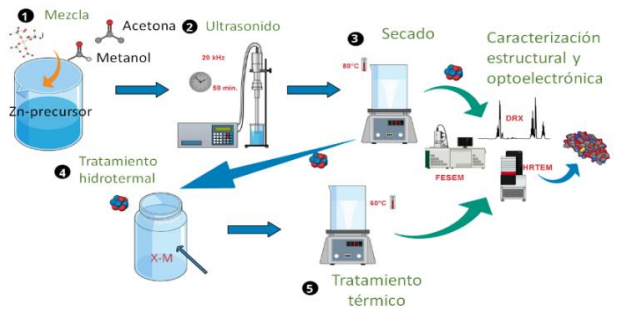


Figura 1. Esquema representativo del proceso de la síntesis sonoquímica.

Tratamiento Hidrotermal

Para la síntesis de ZnO y ZnO/MnO_2, 2.0 g del producto obtenido mediante sonoquímica se mezclaron a temperatura ambiente, agitando en una parrilla magnética hasta lograr una suspensión homogénea. Esta suspensión fue transferida a un reactor de teflón y sometida a 110 °C durante 48 horas, seguido de un enfriamiento natural a temperatura ambiente.

El producto resultante fue centrifugado y lavado repetidamente con agua destilada y etanol hasta alcanzar un pH neutro en el agua de lavado.

Degradación fotocatalítica

Las pruebas de degradación fotocatalítica se realizaron en un reactor estacionario equipado con agitación magnética y una camisa de enfriamiento para mantener condiciones isotérmicas.

En cada experimento se utilizó un reactor con 200 mL de solución de 100 ppm del contaminante de Cr^{6+} y se añadieron 100 mg de ZnO o ZnO/MnO_2 como fotocatalizador. La iluminación se proporcionó mediante una lámpara de 15 W en la región visible, y el proceso de fotodegradación se monitoreó mediante espectroscopía UV-Vis.

Caracterización de nanoestructuras

Difracción de Rayos X (DRX)

Se empleó DRX para identificar las fases presentes y determinar los planos cristalográficos de crecimiento preferencial en las muestras, además del tamaño de partícula usando la ecuación de Scherrer.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Mediante MEB se evaluó el tamaño y la morfología de las partículas. También se realizó un mapeo elemental (EDX) para analizar la distribución de los elementos en la superficie del material.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)

Se analizaron las características cristalográficas de las nanoestructuras.

Espectroscopía de UV-Vis

Esta técnica permitió determinar las longitudes de onda de absorción de las muestras y calcular la brecha de banda mediante la ecuación de Kubelka-Munk.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR se utilizó para identificar los modos vibracionales y frecuencias de los grupos funcionales presentes en las muestras.

Los resultados proporcionados por las técnicas de caracterización proporcionan la información para optimizar los métodos de síntesis y establecer correlaciones entre las propiedades morfológicas, cristalográficas y optoelectrónicas en la evaluación de la fotodegradación de colorantes tipo azo.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X (DRX)

En el eje X se representa el doble del ángulo 2θ, mientras que en el eje Y se presenta la intensidad en unidades arbitrarias. Las señales observadas corresponden a los planos compactos del material, destacando un crecimiento en el eje (101) y los picos de difracción característicos de la fase hexagonal tipo Wurtzita, lo cual indica la presencia de ZnO en forma cristalina sólida. Estas señales se identificaron usando la carta cristalográfica JCPDS 89-0511. En la figura 2 se presentan los espectros de difracción de las muestras a diferentes concentraciones, en referencia a la carta cristalográfica JCPDS 44-0141 (Park, *et al.,* 2020 – B; Zhang, *et al.,* 2021).

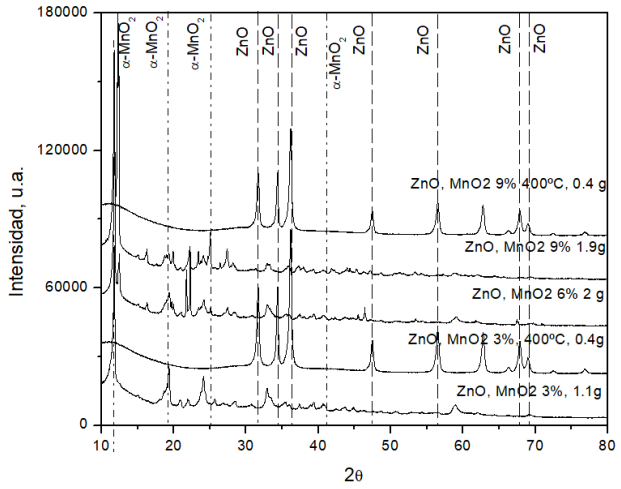


Figura 2. Espectro de Difracción de Rayos X de las muestras de ZnO con incorporaciones de MnO_2.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3 de FTIR, identificamos los grupos funcionales característicos del ZnO. Se observan picos bien definidos cerca de los 1536 cm^{-1} y 1444 cm^{-1}, los cuales se atribuyen a enlaces C=C, indicando la presencia de especies orgánicas residuales. Además, se registran picos cercanos a 1031 cm^{-1} y 951 cm^{-1} correspondientes a enlaces C-O-C, lo que sugiere también la existencia de residuos orgánicos. De especial interés es el espectro de absorción en la región de 613 cm^{-1}, una señal distintiva que confirma la presencia de nanopartículas de ZnO en la muestra. Esta combinación de señales no solo reafirma la naturaleza cristalina del ZnO, sino que también proporciona indicios sobre las condiciones de síntesis y la posible interacción con compuestos orgánicos residuales (Chen et al., 2021).

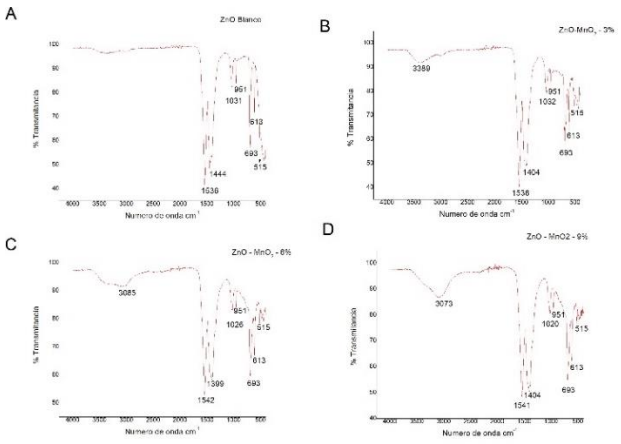


Figura 3A. FTIR de ZnO sin dopar, **B.** FTIR de ZnO dopado con 3 % en peso de MnO_2, , **C.** FTIR de ZnO dopado con 6 % en peso de MnO_2, **D.** FTIR de ZnO dopado con 9 % en peso de MnO_2.

Microscopia Electrónica de Barrido

Se obtuvieron micrografías de barrido electrónico (MEB) de muestras de ZnO sin tratamiento térmico, capturadas a diferentes aumentos, las cuales revelan tanto la forma como el tamaño de las partículas de ZnO. A bajas magnificaciones, se aprecia una morfología irregular con superficies y bordes angulares, mientras que a magnificaciones más altas, se observan detalles adicionales sobre la textura y estructura de las partículas. Ver figura 4.

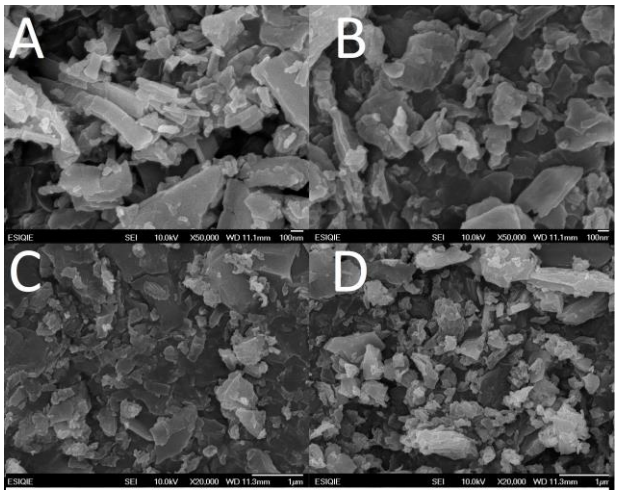


Figura 4. A. MEB de ZnO sin dopar, **B.** MEB de ZnO dopado con 3% en peso de MnO_2, , **C.** MEB de ZnO dopado con 6% en peso de MnO_2, **D.** MEB de ZnO dopado con 9% en peso de MnO_2.

Por otro lado, las micrografías de las muestras de ZnO sometidas a tratamiento térmico exhiben un cambio notable en su morfología, presentando partículas de forma más regular y bordes mayormente redondeados.

Estos cambios sugieren que el tratamiento térmico contribuye a una reorganización en la estructura superficial del ZnO, favoreciendo una mayor uniformidad en las partículas. Este tipo de transformación estructural es clave para mejorar propiedades como la actividad catalítica y la eficiencia en aplicaciones optoelectrónicas (Li et al., 2021). Ver figura 5.

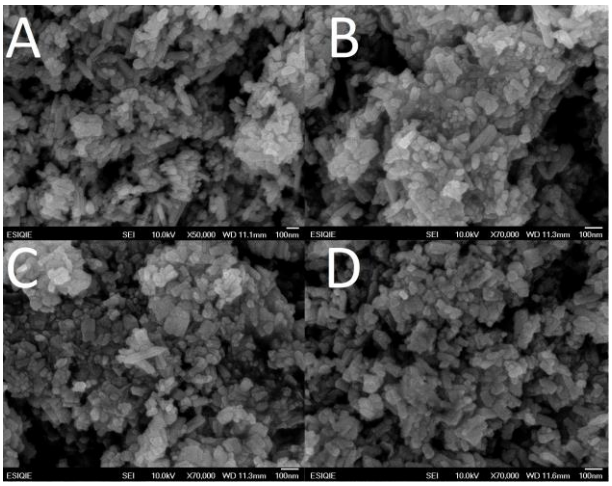


Figura 5. MEB de muestras de ZnO dopadas con tratamiento termico a 400°C **A.** MEB de ZnO sin dopar, **B.** MEB de ZnO dopado con 3 % en peso de MnO_2, , **C.** MEB de ZnO dopado con 6 % en peso de MnO_2, **D.** MEB de ZnO dopado con 9 % en peso de MnO_2

Microscopia Electrónica de Transmisión por Alta Resolución

En las micrografías de la figura 6, obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR), se observa con claridad el ordenamiento atómico característico del ZnO en su estructura cristalina. Estas imágenes revelan una disposición precisa de los átomos y una alineación que indica la formación de zonas compactas de ZnO, confirmando su fase estructural tipo Wurtzita. La medición de la distancia interplanar de aproximadamente 0.25 nm en el ZnO coincide con los valores esperados para las orientaciones cristalográficas (101) y (002), correspondientes a esta fase hexagonal (Reddy, & Kim, 2021).

Este ordenamiento, visible en las micrografías METAR, es consistente con los resultados obtenidos en DRX, donde los picos de difracción característicos de la fase hexagonal sugieren la presencia de ZnO en forma cristalina sólida y estable.

El análisis de FTIR confirma la existencia de residuos orgánicos en la muestra, evidenciado por los picos de absorción en las regiones 1536 cm^{-1} y 1444 cm^{-1}, que corresponden a enlaces C=C, así como en las regiones de 1031 cm^{-1} y 951 cm^{-1}, asociados a enlaces C-O-C.

Estos residuos orgánicos, detectados incluso después del tratamiento térmico, podrían influir en el proceso de sinterización, generando morfologías superficiales distintas, como se aprecia en las micrografías de MEB, donde las partículas exhiben formas irregulares y bordes angulares en las muestras sin tratamiento y superficies redondeadas en las muestras tratadas térmicamente (Tan et al., 2020).

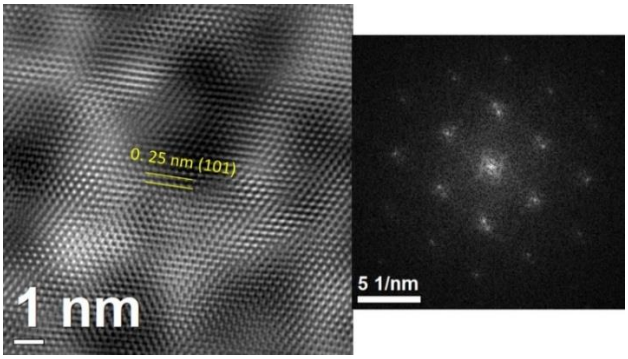


Figura 6. METAR del ZnO mostrando su estructura hexagonal tipo Wurtzita con una distancia interplanar de 0.25 nm. La organización cristalina confirma la pureza y estabilidad del ZnO en aplicaciones optoelectrónicas y catalíticas.

En la figura 6 se aprecia el METAR del ZnO donde se observa el ordenamiento atómico característico de su estructura hexagonal tipo Wurtzita.

Se destaca una distancia interplanar de 0.25 nm, correspondiente a los planos (101) y (002), confirmando la presencia de ZnO en su fase cristalina estable. Este ordenamiento estructural es fundamental para las aplicaciones en optoelectrónica y catálisis, donde la alineación atómica y la homogeneidad cristalina potencian el rendimiento del material.

Evaluación fotocatalítica de materiales en fotodegradación de Cr^{+6}

La evaluación fotocatalítica de las muestras de ZnO y ZnO dopado con MnO_2 (10% peso) en la degradación del ion Cr^{+6} muestra resultados significativos, particularmente en términos de eficiencia de remoción de contaminantes bajo irradiación de luz visible.

Al realizar un análisis de absorbancia, se observaron máximos en una longitud de onda de 596 nm para ambas muestras.

Para el ZnO sin dopar, la mayor absorbancia registrada fue de 2.924, mientras que el ZnO-MnO_2 mostró un valor ligeramente inferior de 2.7197, lo que indica que la presencia de MnO_2 influye en las propiedades de absorción del material, posiblemente facilitando una mejor interacción con la radiación incidente (Zhang et al., 2021).

Tabla 1. Comportamiento del tiempo, máxima absorbancia y concentración del Cr^{+6} utilizando el ZnO.

596 nm		
Tiempo	Abs	Conc. (ppm)
0	2.9246	99.6992
10	2.8545	97.3122
20	2.8439	96.9484
40	2.6066	88.8619
60	2.4272	82.7450
80	2.3129	78.8485
100	1.9639	66.9511
120	1.5902	54.2112
140	1.1898	40.5616
160	0.8489	28.9412
180	0.5773	19.6815

Durante el ensayo de degradación del colorante, el ZnO sin dopar alcanzó una reducción en la concentración del colorante de 19.68 ppm a los 180 minutos de exposición, lo que representa una eficiencia del 80.26%. En contraste, el material ZnO-MnO_2, con su estructura ajustada por el dopaje de MnO_2, mostró una reducción de concentración de colorante aún más notable, alcanzando solo 4.33 ppm en el mismo tiempo de irradiación, lo que equivale a una eficiencia del 95.66%.

Tabla 2. Comportamiento del tiempo, máxima absorbancia y concentración del Cr^{+6} utilizando el ZnO-MnO_2.

596 nm		
Tiempo	Abs	Conc. (ppm)
0	2.7197	99.9248
10	2.6443	97.1519
20	2.3673	86.9760
40	1.9477	71.5691
60	1.5114	55.5294
80	1.1106	40.8053
100	0.7712	28.3343
120	0.5180	19.0343
140	0.3267	12.0041
160	0.2074	7.6225
180	0.1179	4.3331

Este aumento en la eficiencia sugiere que el MnO_2 actúa como un sensibilizador en el sistema fotocatalítico, favoreciendo la generación de pares electrón-hueco bajo condiciones de irradiación y promoviendo una mayor capacidad de reacción con los contaminantes (Khan et al., 2019).

Así, el ZnO-MnO_2 se perfila como una opción prometedora para la eliminación de contaminantes como el Cr^{+6} debido a su mayor rendimiento fotocatalítico comparado con el ZnO sin dopar. La presencia de MnO_2 no solo incrementa la eficiencia, sino que también permite un proceso de degradación más completo y rápido, lo cual resulta fundamental en aplicaciones de tratamiento de aguas contaminadas (Park, et al., 2020).

Conclusiones

Los resultados de caracterización estructural y morfológica mediante DRX, FTIR y SEM indican que el ZnO sintetizado presenta una estructura hexagonal tipo Wurtzita con una orientación preferencial en el eje (101), la cual favorece sus propiedades optoelectrónicas. La incorporación de MnO_2 como dopante en el ZnO modifica su morfología, obteniéndose partículas más homogéneas y estables. Este dopaje aumenta la eficiencia del ZnO para la degradación del Cr^{6+} bajo irradiación de luz, alcanzando una reducción del contaminante del 95.66% en comparación con el 80.26% registrado para el ZnO sin dopar, al cabo de 180 minutos de tratamiento.

La mejora en la eficiencia fotocatalítica del ZnO-MnO_2 se atribuye a la reducción de la recombinación electrón-hueco facilitada por el dopante, que actúa como centro de captura de electrones. Este estudio destaca el potencial del ZnO dopado con MnO_2 para aplicaciones de remediación ambiental, sugiriendo una vía prometedora para la optimización de materiales fotocatalíticos destinados al tratamiento de aguas contaminadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al 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” UAM-Azcapotzalco. Área de química de materiales.

Referencias

Ali, M., Kumar, S., & Chattopadhyay, A. (2023). Photocatalytic efficiency of doped ZnO for dye degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 422, 126857.

Bhattacharjee, A., Gupta, K., & Singh, M. (2021). Recent advances in ZnO-based photocatalysts for wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* 15, 100411.

Chen, L., Zhang, Y., & Yu, W. (2021). FTIR and XPS Characterization of ZnO Nanostructures Synthesized by Sol-Gel Method: Organic Residuals and Their Impact. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 125, 105651.

Chen, Q., Ma, Y., & Wang, S. (2020). Photocatalytic performance of ZnO under visible light: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8(3), 103756.

Fan, X., Luo, Y., & Sun, L. (2021). Structural and photocatalytic properties of Mn-doped ZnO nanomaterials. *Applied Surface Science,* 536, 147883.

Khan, M. A., Shah, S. S., & Hanif, S. A. (2019). *Synergistic effect of MnO_2 dopant on ZnO nanoparticles for improved photodegradation of environmental pollutants*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 1-11.

Li, Z., Chen, X., & Wang, H. (2021). Morphological Transformation of ZnO Nanoparticles through Thermal Treatment and Its Impact on Optical Properties. *Journal of Nanomaterials Science*, 14(2), 158-167.

Liu, R., Zhang, X., & Yu, J. (2022). Mechanistic insights into ZnO photocatalysis for environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 302, 120836.

Lyu, S., Deng, X., & He, X. (2020). Enhancing photocatalytic activity of ZnO by Mn doping. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 400, 112659.

Ma, Z., Zhang, Y., & Gao, Y. (2021). Enhancing Photocatalytic Activity of ZnO Nanostructures for Water Purification: A Review. *Environmental Science: Nano*, 8(7), 1950-1965.

Park, H., Hong, J., & Hwang, S. (2020). Role of defects in ZnO photocatalysis for organic degradation. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124629.

Park, J. H., Kim, S. H., & Lee, J. (2020). Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(3), 1452-1460.

Reddy, S., & Kim, H. (2021). Structural Characterization and Functional Applications of Crystalline ZnO with High Interplanar Precision. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1-9.

Sahu, N., Das, B., & Mishra, S. (2022). Mn-doped ZnO for photocatalytic degradation of textile dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 12547-12558.

Shen, Y., Zhao, W., & Li, T. (2023). Optimization of ZnO-MnO_2 photocatalysts for enhanced dye removal. *Journal of Alloys and Compounds*, 942, 168682.

Tan, W., Liu, Y., & Zhang, M. (2020). SEM and Morphological Analysis of Heat-Treated ZnO Nanoparticles: Implications for Photocatalytic Efficiency. *Materials Chemistry and Physics*, 247, 122896.

Wan, J., Chen, Y., & Li, Z. (2019). Industrial wastewater treatment using advanced oxidation processes. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100433.

Wu, Z., Liu, Q., & Zhao, X. (2019). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. *Journal of Materials Research and Technology,* 8(3), 2703-2711.

Xu, G., Yuan, M., & Lu, P. (2021). Wurtzite ZnO and its enhanced photocatalytic properties. *Catalysis Today,* 360, 236-243.

Zhang, Y., Li, X., & Wang, S. (2021). *Enhanced photocatalytic activity of MnO_2-doped ZnO nanocomposites for water treatment applications*. *Environmental Science and Pollution Research,* 28(15), 18243–18252.

Zhou, M., & Fang, T. (2021). ZnO nanostructures for the photocatalytic degradation of dye pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119574.

Degradación de Azul de metileno mediante la reacción tipo Fenton

Negrete Godínez Diana[1], Rodríguez Vázquez Refugio[3], Leyva Cruz Edgar Oswaldo[2*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México
[2]CINVESTAV-IPN, Doctorado en Ciencias (en Nanociencias y Nanotecnología). Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07360. México
[3]CINVESTAV-IPN, Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07360. México

*Autor para correspondencia: edgar.leyva@cinvestav.mx ORCID *: 0000-0002-9053-1248

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
Fenton,
oxidación,
hidróxido doble laminar

Keywords:
Fenton,
oxidation,
laminar double hydroxide

RESUMEN

La contaminación generada por especies orgánicas en agua es un problema que ha generado el desarrollo de diferentes procesos químicos con la finalidad de lograr su completa eliminación, entre las especies orgánicas más comunes se encuentran fármacos y colorantes. El proceso más común para la completa eliminación de este tipo de compuestos, es su oxidación mediante un proceso catalítico como es la reacción Fenton. En el presente trabajo se estudió la utilidad que tiene la especie Co(II) como sustituto del Fe(II) en la reacción tipo Fenton para la degradación del azul de metileno, el material empleado HDL-Mg/Fe sirvió como soporte para el Co(II) al ser usado como catalizador, la oxidación alcanzada fue de 96%.

ABSTRACT

The contamination generated by organic species in water is a problem that has generated the development of different chemical processes to achieve its complete elimination, among the most common organic species are drugs and dyes. The most common process for the complete elimination of this type of compound is their oxidation through a catalytic process such as Fenton rectification. In the present work, the usefulness of Co(II) species as a substitute for Fe(II) in the Fenton-Like reaction for the degradation of methylene blue was studied, and the material used LDH-Mg/Fe served as a support for Co(II) when used as a catalyst, the oxidation obtained was 96%.

Introducción

En la actualidad entre el gran número de contaminantes de cuerpos de agua que se desean eliminar están los colorantes, pues debido a su estructura y estabilidad química resultan difíciles de remover o eliminar cuando están presentes en el agua. Esta problemática es principalmente provocada por la industria textil, la cual ha sido identificada como una de las industrias más contaminantes en todo el mundo, debido a los colorantes que utiliza y los desperdicios que genera. Así que la contaminación por colorantes, también es un factor que se debe atacar y eliminar de los cuerpos de agua, ya que su presencia en el organismo puede producir severos daños. (Zaruma et al., 2018). Se ha documentado que la eliminación de colorantes se realiza mediante procesos catalíticos (Long et al., 2009), de los que se destaca la reacción tipo Fenton que es uno de los procesos químicos para la eliminación del azul de metileno con gran relevancia. Este colorante químico orgánico, al presentarse como un contaminante bio-refractario en las aguas industriales residuales, se puede retirar utilizando los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés) como una alternativa para su tratamiento, con base en esto, se demostró que el proceso Fenton ha sido ampliamente utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos y bio-refractarios (Campos, 2017). La reacción de Fenton es conocida por ser un proceso perteneciente a los PAOs (procesos avanzados de oxidación), los cuales se llevan a cabo en presencia de una especie oxidante, esta reacción está basada en la generación de radical hidroxilo (•OH). El radical hidroxilo, es un potente agente oxidante, esto es debido a su alta reactividad y su baja selectividad, gracias a estos factores es que se ha usado este radical como uno de los principales agentes oxidantes de contaminantes ambientales, en este caso de estudio se utilizó para la degradación del azul de metileno, el cual es un colorante altamente contaminante (Nichela, 2011).

Para la generación de esta especie oxidante la reacción Fenton sigue el siguiente proceso catalítico basado en las especies Fe^{+2}/Fe^{+3}, ecuaciones 1-7.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {\bullet}OH + OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\text{-}OOH^{2+} + H^+ \quad (2)$$

$$Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + {\bullet}O_2H \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + {\bullet}O_2H \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + {\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (5)$$

$$H_2O_2 + {\bullet}OH \rightarrow H_2O + {\bullet}O_2H \quad (6)$$

Compuesto orgánico + •OH → producto degradado (7) (Nichela, 2011).

A pesar de la utilidad que tiene esta reacción basada en la catálisis generada por el Fe^{+2}, se busca encontrar especies metálicas de transición que funcionen de mejor manera sin restricciones en el pH de la solución tratada, un ejemplo de esto es lo investigado en este trabajo al emplear el Co(II)/Co(III) incorporado en un hidróxido doble laminar.

En el proceso Fenton homogéneo se ha documentado que se requiere un pH de 2-4, siendo el 3 el valor óptimo para que se lleve a cabo el proceso de activación y de degradación, fuera de este rango la reacción catalizada por hierro comienza a perder eficiencia debido a la formación de especies como el hidróxido de hierro en el medio de reacción. Para el proceso heterogéneo la formación de precipitados no es un inconveniente y sólo se busca mejorar el proceso (Clemente et al., 2014).

Los hidróxidos doble laminares son arcillas aniónicas que han sido evaluadas en un amplio rango de aplicaciones como la catálisis. Estos materiales han sido usados en procesos de catálisis heterogénea, fotocatálisis y procesos de oxidación, gracias a su estructura la cual les brinda características superficiales únicas en catálisis (Jobbágy, 2003).

En el presente trabajo se estudió la actividad catalítica del hidróxido doble laminar Mg/Fe en su forma de hidróxido y de óxido mixto, estos materiales fueron modificados con la especie Co(II) mediante la adsorción del ión, el material fue evaluado en la reacción tipo Fenton para la degradación del azul de metileno sin realizar modificaciones de pH ni temperatura a la solución.

Metodología

Síntesis del Hidróxido doble laminar Mg/Fe

Se preparó una solución de 0.13 moles $Mg(NO_3)_2{\bullet}9H_2O$ (Aldrich, 98%) y 0.04 moles de $Fe(NO_3)_3{\bullet}9H_2O$ (Aldrich, 98%) en 50 mL de agua destilada, esta solución se agregó gota a gota bajo agitación vigorosa a una solución que contenía 0.09 moles de Na_2CO_3 (Mallinckrodt, R.A.) y 0.28 moles de NaOH (Mayer, 97%) en 50 mL de agua destilada, dentro de un recipiente de teflón. Durante el proceso de coprecipitación, se mantuvo un pH constante de 10 mediante la adición de una solución 3 M de NaOH. La suspensión se mantuvo durante 24 h a 75°C para su maduración en una estufa y luego se filtró. El material obtenido se lavó con agua destilada, el sólido se secó durante 24 h a 80°C.

Parte de este material se calcinó a una temperatura de 600 °C durante 6 horas con atmósfera de N_2 en una mufla tubular con una rampa de 10° C/min. (Leyva, 2020).

Síntesis del Hidróxido doble laminar Co-Mg/Fe

El material sintetizado HDL-Mg/Fe se puso en contacto con una solución de 100 mg/L de Co(II), a partir de la sal $Co(NO_3)_2$, durante un tiempo de 24 horas, pasado este tiempo el material se recuperó mediante filtración y fue secado durante 12 horas a una temperatura de 85°C. Este procedimiento se realizó para el material seco y con el óxido mixto derivado de la calcinación del HDL inicial.

Todos los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, SEM-EDS y UV-Visible.

Degradación con el HDL-Co-Mg/Fe

Los materiales impregnados con cobalto se evaluaron en su forma seca (HDL-Co-Mg/Fe) y calcinada (Co-MgFeO), al igual que el hidróxido doble laminar sin cobalto en su forma seca (HDL-Mg/Fe) y calcinada (MgFeO) para la degradación del azul de metileno (HYCEL, 100%).

Se empleó una solución de 100 mL con concentración inicial de 15 ppm de Azul de Metileno Cloruro [HYCEL, 100%], a la cual se le agregaron 2.5 mL de peróxido de hidrógeno (Baker, 30%) con 15 mg de material. Se empleó agitación constante a 700 rpm con temperatura ambiente y sin modificar el pH de la solución durante el tratamiento. La degradación se monitoreó tomando alícuotas de 3 mL durante 4 horas, a las cuales se les midió la absorbancia a la λ_{max}= 664 nm, utilizando el espectrofotómetro GENESYS 10S Vis modelo GEM10S Vis. Los experimentos se realizaron por duplicado y se reportó un valor promedio de las lecturas.

La cuantificación de la degradación se realizó mediante la ecuación 1.

$$\%\ degradado = \frac{A_0 - A_f}{A_0} x100 \qquad (1)$$

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

En el difractograma de la Figura 1a, se muestra un comparativo entre el material HDL-Mg/Fe y HDL-Co-Mg/Fe (Figura 1b), se puede observar que la intensidad del pico principal correspondiente al plano (0 0 3) aumentó para el material cuando está incorporada la especie de Co(II) en el HDL seco. No se observaron cambios en la cantidad de picos de difracción ni cambios en las posiciones de los mismos, pero, sí se notó un aumento de la cristalinidad esto permite argumentar que la especie metálica se encuentra adsorbida como Co (II) en el material y que se generó con ello, un sitio activo para catálisis.

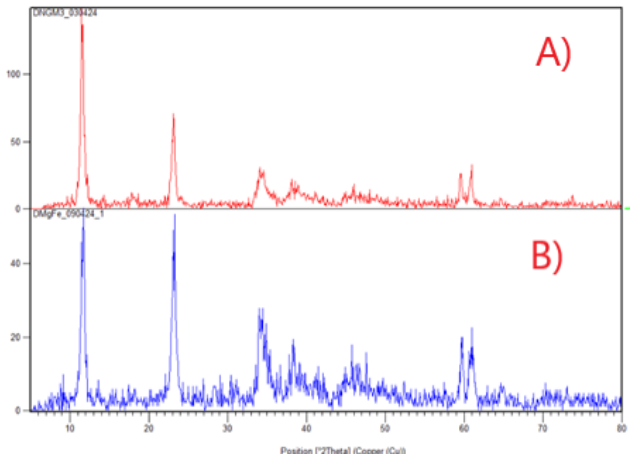


Figura 1. Difractogramas para los materiales HDL-Mg/Fe y HDL- Co-Mg/Fe.

En la figura 2, se muestra un cotejo de los resultados de rayos X para el material calcinado (MgFeO) antes del proceso (Figura 2a) y con cobalto impregnado (Figura 2b), muestran que no hay una reestructuración del hidróxido doble laminar al entrar en contacto con la solución de $Co(NO_3)_2$, pues el difractograma después del proceso de adsorción del metal, no presento los picos característicos de la fase hidrotalcita, el material calcinado muestra que el cobalto se incorporó como CoO_2, lo que genera un cambio en la actividad catalítica comparado con el material seco (Aboelazm et al., 2018).

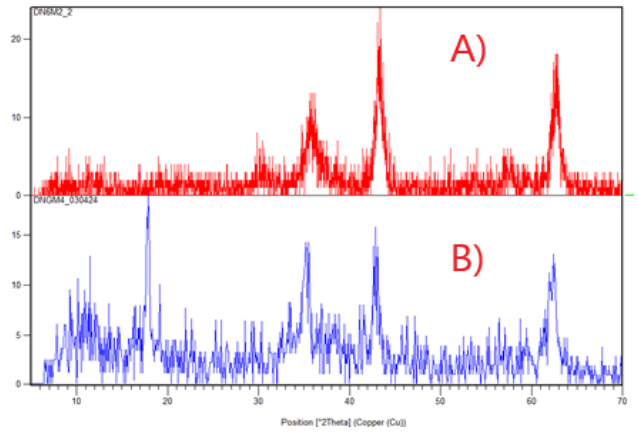


Figura 2. Difractogramas para los materiales MgFeO y CoMgFeO.

En la figura 3, se muestra el resultado de SEM-EDS, para el material hidróxido doble laminar Mg/Fe y con Co(II) se presenta en la figura 4, en la cual se observa que la incorporación del ión cobalto no genera un cambio en la morfología del material original y en el análisis por EDS se pone en evidencia que el ion metálico está presente en el material.

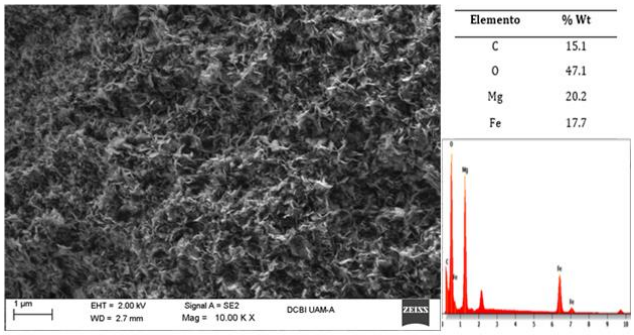


Figura 3. Resultados de SEM-EDS para el material HDL-Mg/Fe sin Co(II).

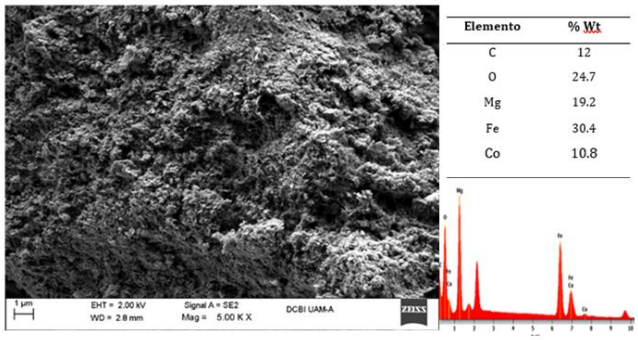


Figura 4. Resultados de SEM-EDS para el material HDL-Mg/Fe-Co.

En la Figura 5, se muestra la micrografía y el resultado de SEM-EDS del MgFeO y en la Figura 6, se encuentran los resultados para el material modificado con cobalto. No se presentó un cambio en la morfología del óxido después de la remoción, sin embargo, en el análisis EDS se encontró un 22% en masa de cobalto presente en el material, por lo cual se corrobora que la adsorción del ión metálico se llevó a cabo.

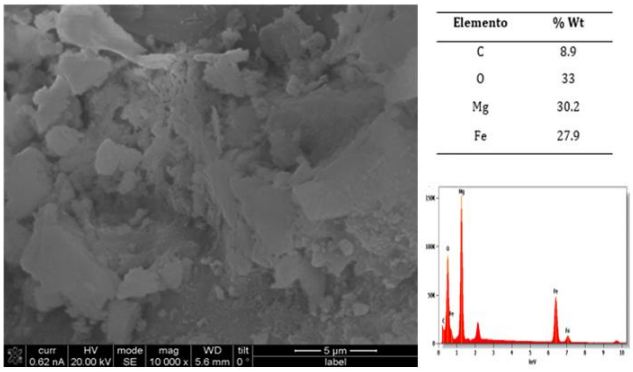


Figura 5. Resultados de SEM-EDS para el material MgFeO.

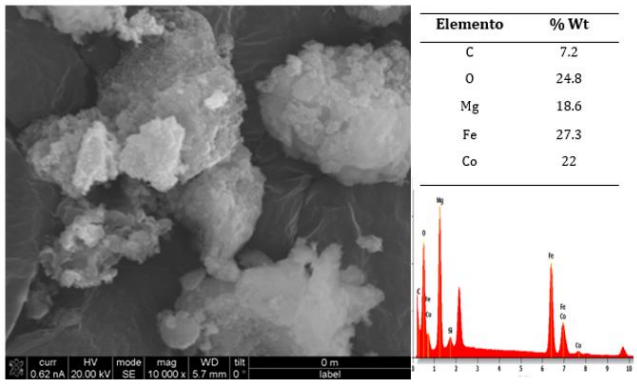


Figura 6. Resultados de SEM-EDS para el material Co-MgFeO.

Oxidación de colorante mediante la reacción tipo Fenton

La oxidación mediante la rección tipo Fenton catalizada por la especie Co(II) adsorbida en el hidróxido doble laminar Mg/Fe y su derivado óxido mixto MgFeO fueron evaluadas de manera independiente.

Los resultados de la degradación mostraron que el material HDL Co-Mg/Fe es un buen catalizador para la reacción tipo Fenton y sirve como sustituto del Fe(II), en el espectro UV-Vis, figura 7, para el material seco con Co(II) y figura 8, para el material seco sin Co(II). Se muestra el seguimiento de 4 horas de reaccion para la degradación de azul de metileno emplenleando los materiales mancionados.

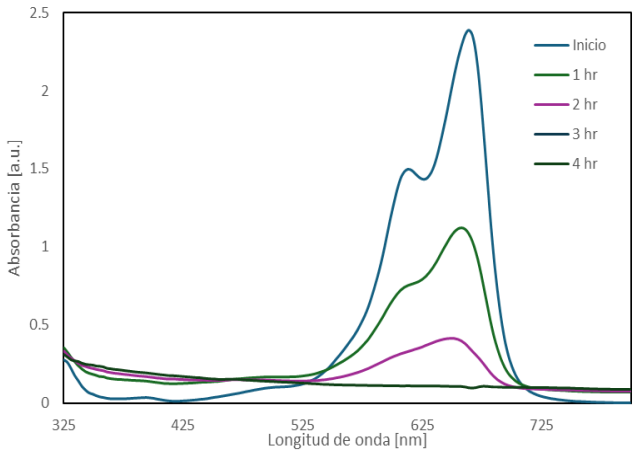


Figura 7. Degradación de azul de metileno con HDL-Co-Mg/Fe.

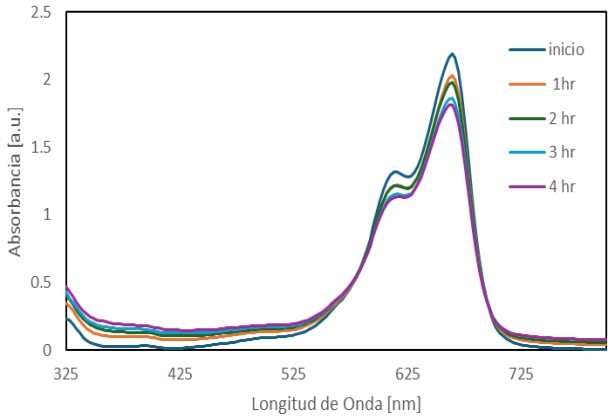


Figura 8. Degradación de azul de metileno empleando HDL-Mg/Fe.

Los resultados para el material calcinado MgFeO con y sin Co(II), figuras 9 y 10, muestran que el material ofrece una capacidad catalítica ligeramente menor para los meteriales en forma de óxido. En esta reacción se pone en evidencia que aunque el cobalto esté en forma de óxido también es capaz de degradar el colorante estudiado aunque de manera diferente, ya que, la coloración del agua resultante presentaba un color verdoso, lo que es un indicio de que el colorante no se oxidó de forma completa.

Los materiales evaluados al contener Fe(III) en su estructura, generaron una oxidación del colorante siendo similar para ambos materiales en forma de hidróxido y óxido, de esta manera se puede argumentar que en ambos sólidos el Fe(III) puede estar llevando a cabo una co-catálisis entre las esepecies Co(II) y Fe(III).

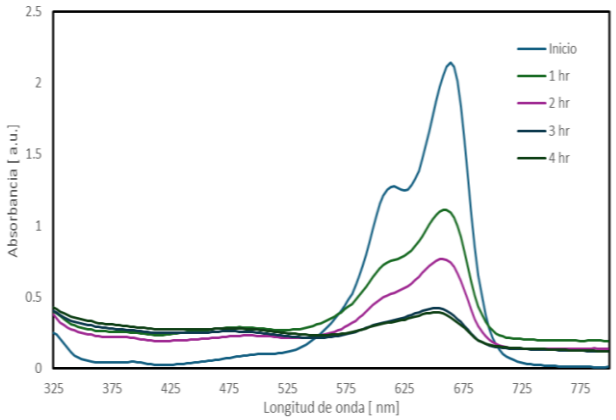


Figura 9. Degradación de azul de metileno empleando Co-MgFeO.

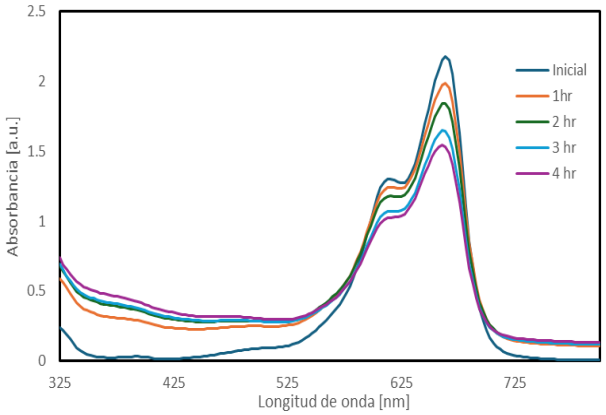


Figura 10. Degradación de azul de metileno empleando MgFeO.

En la tabla 1, se resume el porcentaaje de degradación para los cuatro materiales evaluados, teniendo como mejor resultado al material Co-Mg/Fe, probando que la especie Co(II) genera la activación del peróxido de hidrógeno y que es un buen sustituto del Fe(II), el material calcinado Co-Mg/Fe, ofrece una degradación similar al del material seco.

Para los materiales sin Co(II), se tienen rendimientos de degradación muy bajos cercanos al 24% este resultado permite ver que Fe(III) contenido en el material genera una cierta activación de oxidación. La presencia de la especie Co(II) muestra la actividad catalítica para la activación del H_2O_2 en la generación del radical hidroxilo (●OH), pues se alcanzó una degradación total de 96 %.

Tabla 1. Resultados de degradación para los materiales evaluados.

Degradación de Azul de Metileno (%)				
Tiempo (hr)	HDL Mg/Fe	HDL Co-Mg/Fe	MgFeO	Co-MgFeO
0	0	0	0	0
1	9.38	52.11	7.26	57.79
2	13.55	81.50	12.22	80.83
3	19.09	93.39	18.75	87.84
4	24.15	96.25	24.08	88.69

En la figura 11, se muestra un comparativo de la coloración del agua despues del proceso de degradación para los materiales evaluados.

En los resultados se puede observar que el mejor material es el Co-Mg/Fe seco puesto que el agua final estaba cristalina, aunque, para el material calcinado MgFeO el colorante parece ser reducido y no oxidado debido al color final del agua, ya que, preseneta un color verde.

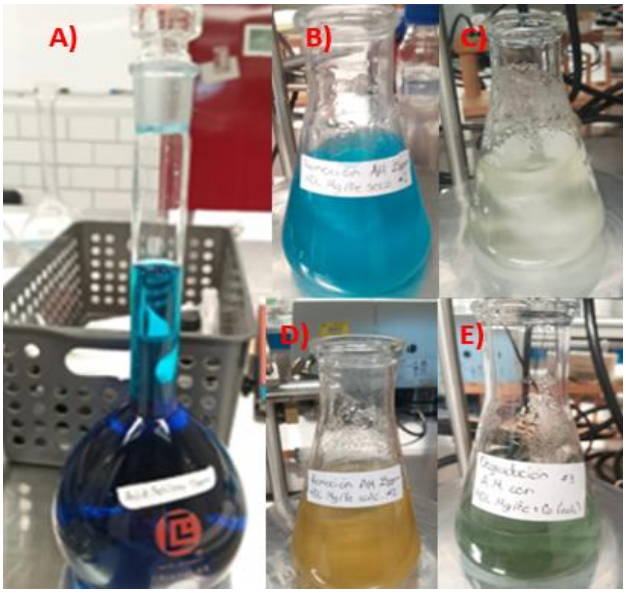


Figura 11. Comparativo de resultados de decoloración para los materiales a) blanco, b) Mg/Fe seco, c) Co-Mg/Fe seco, d) MgFeO calcinado y e) Co-MgFeO calcinado.

Conclusiones

El hidróxido doble laminar sintetizado mediante tratamiento hidrotérmico Mg/Fe y su derivado de calcinación óxido mixto MgFeO, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y SEM-EDS, antes y después de la incorporación de la especie Co(II), la cual fue incorporada de manera exitosa a partir de la impregnación con una solución acuosa de una sal comercial de fácil acceso. La evaluación catalítica en la reacción de oxidación del colorante azul de metileno mostró que el Co(II) funciona de manera adecuada como sustituto del Fe(II) en un medio a temperatura ambiente y sin ajustar el pH de la solución, ofreciendo hasta un 96% de degradación en 4 horas de reacción. Un aspecto de importancia es cuando se evaluó el óxido mixto con Co(II) este generó una degradación, pero mediante reducción de la molécula de colorante por lo que su uso no es recomendable para este colorante en particular.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Química General y Procesos Analíticos de Docencia de la UAM Azcapotzalco por el espectrofotómetro GENESYS 10S Vis modelo GEM10S Vis.

Al Laboratorio de Diseño e Ingeniería de Moléculas y Materiales W205 del Área de Química de Materiales, Edificio W, UAM-Azcapotzalco por el difractómetro de rayos X (DRX), BRUKER D2 PHASER.

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido por el uso del Microscopio Zeiss SUPRA 55 VP. Al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales G213 de la UAM-A.

Referencias

Campos, R. C. (2017). Colorantes usados en textiles artesanales e industriales. Análisis mediante Espectroscopia Raman de anilinas sintéticas.

Clemente, A. R., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater. *Ingeniería y Competitividad*, *16*, 212–219.

Eslam, A. A. A., Gomaa, A. M. A., & Kwok, F. C. (2018). Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode Recovered from Spent Lithium-Ion Battery. *Chemistry of Advanced Materials*.

Jobbágy, M. (2003). *Síntesis, Caracterización y Propiedades de Hídro'xidosDobles Laminares*. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3553_Jobbagy.pdf

Leyva, C. E. oswaldo. (2020). *Estudio de la remoción de iones cobre en efluentes contaminados utilizando hidrotalcita Mg/Fe modificada con aminas.* [Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales]. Universidad Autónoma Metropolitana.

Long, H. X., Yi, Z. L., Sheng, Z. G., & Bo, Z. Y. (2009). Magnetic field assisted Fenton reactions for the enhanced degradation of methyl blue. *Chinese Chemical Letters* , *20*(1001–8417).

Nichela, D. A. (2011). Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton. *Universidad Nacional de La Plata*, *1*.

Zaruma, A. P. E., Proal, N. J. B., Chaires, I. H., & Salas, A. I. H. (2018). *Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión*.

Hidrogenación de ácido levulínico con ácido fórmico catalizada por un óxido mixto de rutenio

Vega Sánchez Evelyn, Gutiérrez Carrillo Atilano, Rincón Guevara Mónica Alejandra, González Sebastián Lucero*, Lomas Romero Leticia

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra. Sección, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340. México.

*Autor para correspondencia: luceró.gs@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-8842-7003

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
Catáisis,
rutenio,
hidrogenación

Keywords:
Catalysis
ruthenium,
hydrogenatión,

RESUMEN

Ante los impactos ambientales se ha estimulado la búsqueda de energías renovables alternativas, una fuente de energía renovable que ha llamado la atención es la biomasa, ya que a través de esta es factible obtener combustibles y productos químicos de alto valor agregado. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un óxido mixto de rutenio (OM-Ru) obtenido por la calcinación del hidróxido doble laminar de Mg/Al/Ru. La caracterización del OM-Ru se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de polvos, espectroscopia de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y adsorción desorción de N2. La actividad catalítica se evaluó, en la reacción de hidrogenación de ácido levulínico con ácido fórmico como fuente alternativa de hidrógeno molecular para formar la γ- valerolactona con excelentes rendimientos.

ABSTRACT

Given the environmental impacts, the search for alternative renewable energies has been stimulated. One renewable energy source that has attracted attention is biomass, since it is feasible to obtain fuels and chemical products with high added value. This work presents the synthesis, characterization, and catalytic evaluation of a mixed ruthenium oxide (OM-Ru) obtained by the calcination of the double lamellar Mg/Al/Ru hydroxide. The characterization of OM-Ru was carried out through powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and N2 adsorption and desorption. The catalytic activity was evaluated in the hydrogenation reaction of levulinic acid with formic acid as an alternative source of molecular hydrogen to form γ-valerolactone with excellent yields.

Introducción

Actualmente, el petróleo, un recurso de carbono no renovable, ocupa una posición central en la historia moderna, impulsando el crecimiento económico, industrial y tecnológico. Este recurso, compuesto principalmente por hidrocarburos, tiene aplicaciones desde generación de energía y transporte hasta la fabricación de productos químicos y diversos materiales. Sin embargo, su uso excesivo ha llevado a un agotamiento gradual, lo que genera preocupación sobre su disponibilidad en el futuro. Además, los impactos ambientales asociados con su combustión han estimulado la búsqueda de energías renovables alternativas para asegurar un suministro de energía sostenible y seguro para las próximas generaciones.

En este contexto, una de las fuentes de energía renovable que ha llamado la atención es la biomasa, debido a que ofrece una amplia variedad de grupos funcionales, por lo que es factible obtener combustibles y productos químicos. (Demirbaş, 2001; Zhang et. al, 2015) La biomasa celulósica está constituida por biopolímeros como celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales pueden despolimerizarse en monosacáridos, para luego convertirse en ácido fórmico (AF), ácido levulínico (AL) e hidroximetilfuranal (HFM), entre otros. (Weiqi et al., 2017).

Dentro de los diversos productos obtenidos de la biomasa, el ácido levulínico es de gran interés debido a que es un precursor para producir biocombustibles mediante reacciones de deshidratación, hidrogenación o esterificación (Huber et al., 2006).

La hidrogenación del ácido levulínico (AL) para producir γ-valerolactona (GVL) se considera un puente entre la biorrefinería y la industria petrolera tradicional. La GVL se utiliza ampliamente como aditivo para combustibles y gasolina, como biodisolvente e intermediario en la síntesis de compuestos químicos. Generalmente, la hidrogenación del AL se consigue utilizando H_2, moléculas donadoras de hidrógeno como alcoholes secundarios o ácido fórmico, en presencia de un catalizador. En particular, el ácido fórmico representa una fuente potencial de energía de H_2 (4,4 wt% H_2) y además este se produce de forma estequiométrica con el ácido levulínico a partir de derivados de la biomasa. (Deng et al, 2010).

La hidrogenación catalítica del ácido levulínico con ácido fórmico como fuente alternativa de hidrógeno molecular consta de dos procesos principales: la descomposición selectiva del ácido fórmico y la hidrogenación del ácido levulínico. (Poovan et al., 2022).

La descomposición selectiva del ácido fórmico es fundamental para el rendimiento catalítico global, ya que el grado de descomposición del ácido fórmico determina la eficiencia del suministro de hidrógeno. (Varkolu et al, 2017).

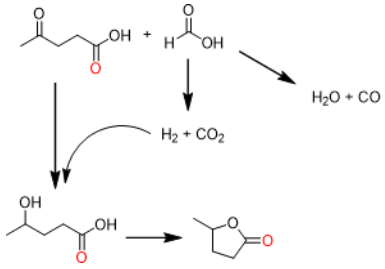


Figura 1. Representación esquemática de las dos vías cinéticas de la activación del ácido fórmico y su uso en la hidrogenación de AL.

Como se muestra en la figura 1 la activación del ácido fórmico como donante de hidrógeno puede ocurrir a través de dos vías cinéticas: 1) deshidrogenación del ácido fórmico para formar H_2 y CO_2 (vía de deshidrogenación); y 2) deshidratación del ácido fórmico para formar H_2O y CO. Cabe destacar que la vía de deshidratación no es recomendable, ya que no se obtiene H_2 y genera CO, lo cual podría provocar el envenenamiento de los catalizadores (Yu et al., 2020).

La reacción de hidrogenación de AL con AF ha sido estudiada con diversos catalizadores metálicos; sin embargo, estos procedimientos aún presentan desafíos debido a su baja selectividad y a las altas temperaturas y presiones necesarias. En este contexto, el uso de catalizadores metálicos ha surgido como una alternativa prometedora para la hidrogenación de AL a partir de un recurso renovable. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores eficientes es clave para la generación de energías renovables. Dentro de la gran variedad de catalizadores que han sido estudiados, los hidróxidos dobles laminares (LDH) y sus óxidos mixtos representan una excelente oportunidad para ser explorados en este tipo de reacciones catalíticas.

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son una clase de material similar a la brucita (Mg/Al) debido a que la capa octaédrica de su estructura es similar a la del mineral natural, en ambos casos su fórmula general es $[M^{2+}_{1-X} M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n}{*}mH_2O$, donde el exceso de cargas positivas de la sustitución de M^{2+} por M^{3+} se compensa con aniones carbonato en el espacio entre las capas. Una de las características que presentan este tipo de materiales es que poseen sitios con propiedades ácido-base de Brønsted-Lowry, los cuales pueden ser aprovechados para reducir el uso de bases en los procesos catalíticos.

Además, las propiedades catalíticas de los HDL y sus OM pueden ser modulados por lainserción de metales de transición en su estructura.

Metodología

Síntesis del óxido mixto de rutenio (OM-Ru)

El OM-Ru se obtuvo mediante la calcinación del hidróxido doble laminar de rutenio (HDL-Ru) a 550 °C durante 6 horas, utilizando una rampa de temperatura de 2°C por minuto, lo que resultó en un sólido de color verde grisáceo. El HDL-Ru se sintetizó mediante la técnica de coprecipitación, como se muestra en la Figura 2. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se preparó una disolución acuosa de las sales de $RuCl_3$(103.7mg), $Al(NO_3)$(5.439g) y $Mg(NO_3)_2$ (11.53g) en 50 mL de agua. Luego, se agregó lentamente una disolución acuosa (50mL) de Na_2CO_3 (7.91g) y NaOH (5.19g), y la mezcla resultante se colocó en un baño de aceite mineral a 60°C durante 24 horas. Después del tiempo de reacción, los sólidos se filtraron y se lavaron con agua hasta alcanzar un pH neutro, luego se secaron en una estufa a 60°C durante 24 horas.

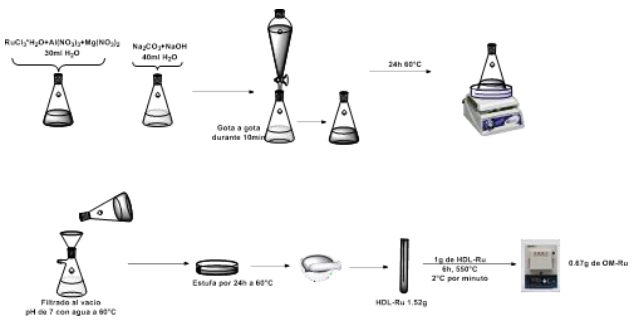


Figura 2. Esquema de síntesis del óxido mixto de rutenio.

Actividad catalítica

Hidrogenación del ácido levulínico (AL)

En un mini reactor con agitador magnético se adicionaron 1.14 g de AL (9.82 mmol), 1.22 g de AF(26.50 mmol), el catalizador OM-Ru, 200 mg (0.1 mol%, base Ru) y 4 mL de agua. La reacción se calentó a 160°C en un baño de aceite mineral durante diferentes tiempos de reacción. Después del tiempo de reacción, la mezcla se extrajo con diclorometano y se analizó por RMN.

Resultados y discusión

Síntesis del oxido mixto de rutenio (OM-Ru)

El OM-Ru se generó como un sólido con cristales muy pequeños, con una gran superficie y una buena estabilidad térmica (González et al., 2016).

En particular,los OM con metales de transición han sido ampliamente estudiados como catalizadores heterogéneos en una gran variedad de reacciones catalíticas, como reacciones de hidrogenación, de oxidación de ácidos carboxílicos, de aminación, etc. (Fan et al., 2014). El HDL-Ru al calcinarsepierde las moléculas de agua y iones carbonato presentes en la zona interlaminar, como se muestra en la figura 3.

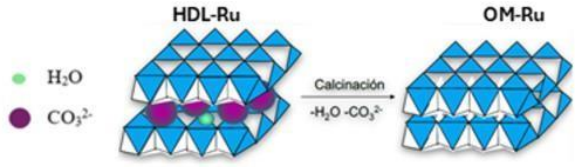


Figura 3. Representación esquemática para generar el óxido mixto de rutenio (OM-Ru).

El OM-Ru fue caracterizado por difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersa (SEM-EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por adsorción/desorción de N_2. Los patrones de difracción de rayos X del OM-Ru se presentan en la Figura 4. El óxido mixto de rutenio presenta picos en los ángulos 2θ de 43.3° y 62.6°, correspondientes a la difracción de los planos (200) y (220), respectivamente, para una estructura cúbica. La forma ancha de los picos indica una baja cristalinidad, atribuida a la inserción de iones de rutenio en el material, los cuales poseen un radio iónico mayor que los cationes de aluminio, lo que provoca distorsiones en el arreglo estructural.

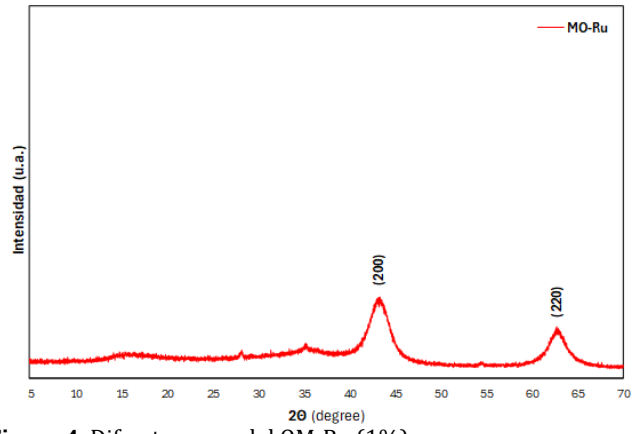


Figura 4. Difractograma del OM-Ru (1%).

El espectro de IR obtenido del OM-Ru se muestra en la figura 5, en el cual no se observa alguna banda de vibración, lo que sugiere la ausencia de moléculas de agua y iones carbonato por el proceso de calcinación.

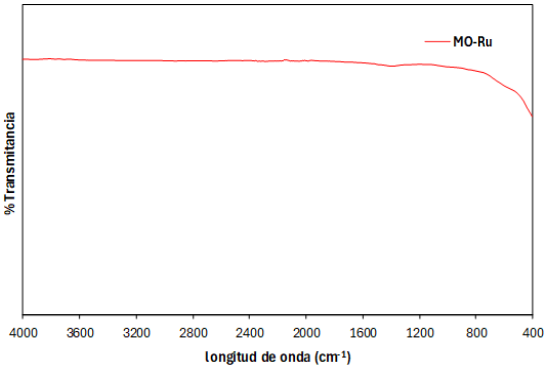


Figura 5. Espectro de IR para el OM-Ru (1%).

La morfología del OM-Ru se estudió por SEM, observándose micropartículas con una morfología laminar, figuras 7. Además, la espectroscopía de absorción de rayos X por energía dispersiva (EDS) reveló la presencia de los elementos Ru, Mg, Al y O, confirmando la inserción de rutenio en el compuesto tipo brucita (Figura 6).

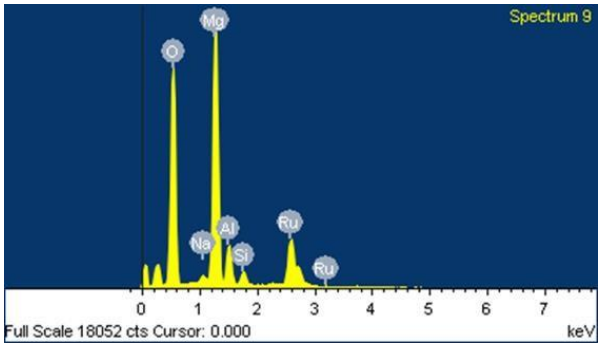


Figura 6. Espectro de emisión del OM-Ru.

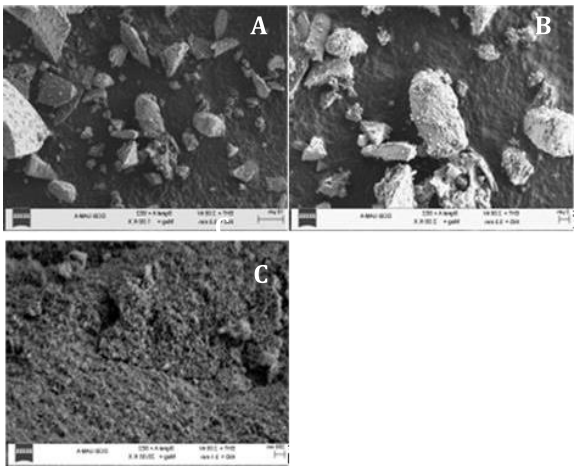


Figura 7. Micrografías SEM de OM-Ru.

En la figura 8, se muestran las isotermas de adsorción/desorción de N_2 del OM-Ru. Según la clasificación de la IUPAC, ambas isotermas son de tipo IV(a). En el OM-Ru, el bucle de histéresis podría clasificarse como de tipo H_2(b), lo que sugiere que el proceso de calcinación dio lugar a una matriz sólida con una compleja red porosa compuesta por cavidades de tamaños similares conectadas a través de cuellos de tamaño ligeramente inferiores, mostrando un área superficial de 79 m^2/g que es casi el triple al de la muestra de hidróxido doble laminar esto se atribuye a la generación de nuevas cavidades formadas durante el proceso de calcinación. En la Tabla 1 se puede ver el tamaño de poro y volumen de poro del OM-Ru comparado con el de su precursor HDL-Ru.

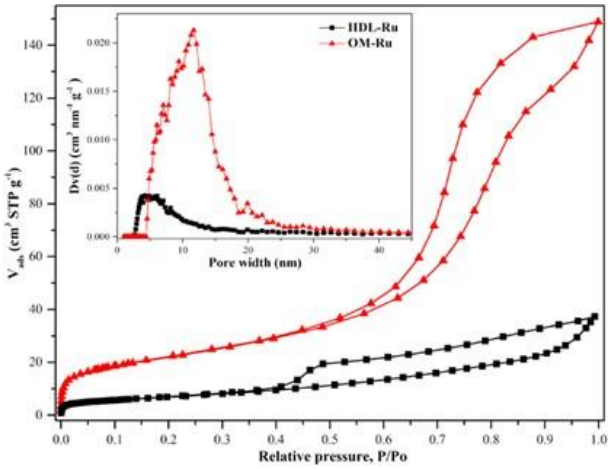


Figura 8. Isoterma de nitrógeno a 77K y PSD para HDL-Ru y OM-Ru

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales.

	ABET (m^2g^{-1})[a]	VTOTAL (cm^3g^{-1})[b]	DMESO (nm)[c]
HDL-Ru	25	0.038	4.3
MO-Ru	79	0.204	11.7

Valores obtenidos para: a) la superficie específica mediante la ecuación BET, b) el volumen total de poros calculado a una presión relativa de 0,95 y c) el tamaño medio de los poros mediante NLDFT.

Para obtener información sobre la composición elemental y el estado electrónico de los elementos presentes en la superficie del óxido mixto de rutenio se realizó el estudio de XPS. En la figura 9 y tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para el OM-Ru y su precursor HDL-Ru.

En la figura 9 se muestran las deconvoluciones de los orbitales Ru 3d y O 1s para cada material, junto con la comparación de los espectros de los niveles centrales Al 2p y Mg 1s entre HDL-Ru y OM-Ru. En el análisis del orbital de Ru 3d de la muestra de OM- Ru se observa rutenio en dos estados de oxidación: Ru^{4+} (51%) y Ru^{2+} (49%) mientras que en su precursor solo observamos Ru^{3+}(100%) debido a la sal de rutenio utilizada en la síntesis.

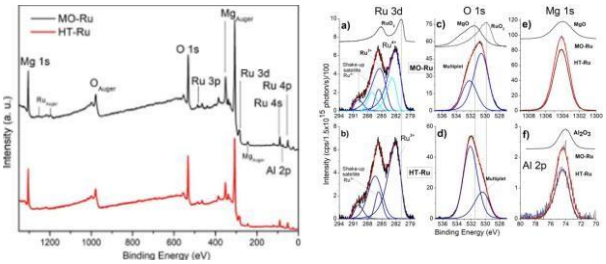


Figura 9. Espectro de sondeo XPS de las muestras de OM-Ru y HDL-Ru y las deconvoluciones para los orbitales Ru 3d y O 1s.

Tabla 2. Energías de enlace (XPS) en los niveles del núcleo de Ru 3d, Mg 1s, Al 2p y O 1s de las muestras MO-Ru y HDL-Ru, y la asignación de las señales de fotoemisión y sus contribuciones porcentuales al contenido químico correspondiente.

Muestra	Ru $3d_{5/2}$	Ru $3d_{3/2}$	Mg 1s	Al 2p	O 1s**	Valencia
	Energía de enlace (eV)					
	Composición atómica total (%)*					
HT-Ru	282.15 285.65	286.40 289.90	1304.12	74.40	532.14	Ru^{3+} Sat Ru^{3+} Mg^{2+} Al^{3+} O^{2-}
		Ru	Mg	Al	O	
%		1.3	63.0	4.5	31.2	
MO-Ru	281.25 285.66 282.85	285.50 290.20 287.10	1304.12	74.40	530.53	Ru^{4+} Sat Ru^{4+} Ru^{2+} Mg^{2+} Al^{3+} O^{2-}
		Ru	Mg	Al	O	
%		1.6	61.8	5.7	30.9	
	Referencias					
RuO_2 MgO $Al2O_3$	280.90	285.22	1302.98	74.38	529.92 530.54 531.61	Ru^{4+} Mg^{2+} Al^{3+}

* Composición elemental utilizada factor de sensibilidad atómica para Ru 3d (4,529), Mg 1s (1,035), Al 2p (0,256) y O 1s (0,733), respectivamente.

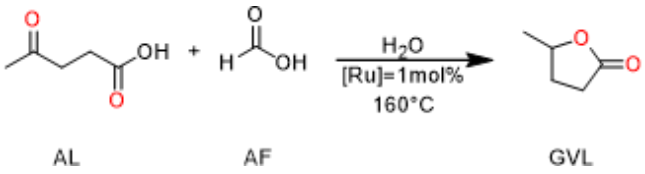
** Pico principal del nivel del núcleo de O 1s. BE correspondiente al multiplete (pico menor) para HT-Ru en 530,41 eV y para MO-Ru en 532,20 eV.

Actividad catalítica

Hidrogenación del ácido levulínico (AL)

El estudio de la hidrogenación catalítica del ácido levulínico con OM-Ru se llevó a cabo en diferentes condiciones, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3 . Hidrogenación del **AL** las conversiones y rendimientos fueron obtenidos por RMN de ^1H.



Entrada	T(°C)	OM-Ru (mg)	t(h)	% Conversión
1	160	200	12	38
2	160	200	1.5	91
3	160	200	1	68
4	160	200	3	80

Se obtuvieron altos porcentajes de conversión del AL, produciendo selectivamente GVL a 160 °C y un 1 mol% de [Ru]. Al variar el tiempo de reacción, se observó que el tiempo óptimo de reacción fue a 1.5 horas (entrada 3). Cuando la reacción se dejó por tiempos prolongados (3 horas, entrada 4), se observó una disminución de la GVL, lo que muy probablemente indica una reacción colateral en competencia.

Después de realizar una investigación bibliográfica, se ha propuesto la hipótesis de que, a tiempos largos, el OM-Ru es capaz de llevar a cabo la hidrogenación del CO_2 formando ácido fórmico, lo cual hace que el rendimiento de la GVL disminuya. El estudio de la actividad catalítica se analizó mediante RMN de 1H.El espectro del crudo de la reacción obtenido bajo las condiciones óptimas se muestra en la figura 10.

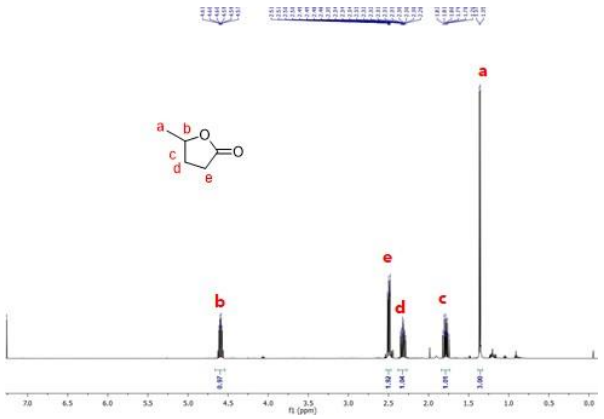


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H en $CDCl_3$ de la **GVL** (crudo) usado para cuantificar el rendimiento de la reacción de hidrogenación de AL.

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis del OM-Ru (Mg/Al/Ru), por el método de coprecipitación. La caracterización se realizó utilizando diferentes técnicas analíticas, como la difracción de rayos X de polvos (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y adsorción desorción de N_2, lo que ha permitido el estudio de la estructura y composición del material. Es importante destacar que su aplicación catalítica en la reacción de hidrogenación de ácido levulínico utilizando ácido fórmico como fuente de hidrógeno tiene una alta selectividad hacia la formación de la GVL debido a que el óxido mixto posee una gran superficie y una buena estabilidad térmica.

Agradecimientos

Los autores queremos agradecer a Víctor Hugo Lara Corona por su asistencia técnica en los estudios de Difracción de Rayos-X de polvos. Gracias al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica UAM-A por las imágenes SEM y análisis cualitativo. Evelyn Vega Sánchez agradece al CONAHCyT por la beca (2023-000002-01NACF-05710) otorgada.

Referencias

Demirbaş, A. (2001). Biómass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, *42*(11), 1357-1378. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0

Deng, L., Zhao, Y., Li, J., Fu, Y., Liao, B., & Guo, Q. X. (2010). Conversion of levulinic acid and formic acid into γ-valerolactone over heterogeneous catalysts. *ChemSusChem*, *3*(10), 1172-1175. https://doi.org/10.1002/cssc.201000163

Fan, G., Li, F., Evans, D. G., & Duan, X. (2014). Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 43, Issue 20), 7040-7066. https://doi.org/10.1039/c4cs00160e

González-Olvera, R., Urquiza-Castro, C. I., Negrón-Silva, G. E., Ángeles-Beltrán, D., Lomas-Romero, L., Gutiérrez-Carrillo, A., Lara, V. H., Santillan, R., & Morales-Serna, J. A. (2016). Cu-Al mixed oxide catalysts for azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Advances*, *6*(68), 63660-63666. https://doi.org/10.1039/c6ra10097j

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. In *Chemical Reviews* (Vol. 106, Issue 9), 4044-4098. https://doi.org/10.1021/cr068360d

Poovan, F., Chandrashekhar, V. G., Natte, K., & Jagadeesh, R. V. (2022). Synergy between homogeneous and heterogeneous catalysis. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 12, Issue 22), 6623-6649. https://doi.org/10.1039/d2cy00232a

Varkolu, M., Raju Burri, D., Rao Kamaraju, S. R., Jonnalagadda, S. B., & van Zyl, W. E. (2017). Hydrogenation of Levulinic Acid Using Formic Acid as a Hydrogen Source over Ni/SiO2 Catalysts. *Chemical Engineering and Technology*, *40*(4), 719-726. https://doi.org/10.1002/ceat.201600429

Weiqi, W., & Shubin, W. (2017). Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids. *Chemical Engineering Journal*, *307*, 389-398. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.099

Yu, Z., Lu, X., Xiong, J., Li, X., Bai, H., & Ji, N. (2020). Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone with Formic Acid as Internal Hydrogen Source. In *ChemSusChem* (Vol. 13, Issue 11), 2916-2930.https://doi.org/10.1002/cssc.202000175

Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Wei, Y., Liu, Y., Yadavalli, G., Yan, D., Wu, J., & Chen, S. (2015). Production of renewable jet fuel range alkanes and aromatics via integrated catalytic processes of intact biomass. *Fuel*, *160*, 375-385. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.006

Producción de biodiesel empleando catalizadores de CaO dopados con Sr-Fe provenientes de cascarón de huevo

Ortega Hernández José Manuel, García Camacho German Gustavo, Chávez Esquivel Gerardo*, Cervantes-Cuevas Humberto

Área Académica de Química, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México.

*Autor para correspondencia: gce@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0083-4043

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
Biodiésel, transesterificación, aceite de soya

Keywords:
Biodiesel, transesterification, soy oil

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvo CaO a partir de residuos de cascarón de huevo mediante gravimetría térmica. Adicionalmente, el CaO fue impregnado con $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ por el método de impregnación incipiente. El dopaje de CaO con Sr y Fe disminuyó el área superficial y aumentó la fuerza básica y cantidad de los sitios catalíticos en la superficie de los catalizadores Sr/CaO, Fe/CaO y Sr-Fe/CaO. Además, se estudió el efecto de radiación microondas en el rendimiento de producción de biodiesel. A 70 °C, 100 watts, 30 minutos de reacción, 5% m/m de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 13.7:1 se determinó que el catalizador Sr-Fe/CaO mostró la mayor producción de biodiesel. Finalmente, los catalizadores CaO, Sr/CaO, Fe/CaO y Sr-Fe/CaO, fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, espectroscopia FTIR, difracción de rayos X, e indicadores de Hammett.

ABSTRACT

In this work, CaO was obtained from eggshell waste by thermal gravimetry. Furthermore, CaO was impregnated with $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ by the incipient impregnation method. CaO doping with Sr and Fe decreased the surface area and increased the basic strength and number of catalytic sites on the surface of Sr/CaO, Fe/CaO and Sr-Fe/CaO catalysts. Furthermore, the effect of microwave irradiation on the biodiesel production yield was studied. At 70 °C, 100 watts, 30 min reaction time, 5% m/m catalyst and a methanol/oil molar ratio of 13.7:1, the Sr-Fe/CaO catalyst was found to show the highest biodiesel yield. Finally, the CaO, Sr/CaO, Fe/CaO and Sr-Fe/CaO catalysts were characterized by nitrogen physisorption, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, and Hammett indicators.

Introducción

La gran demanda de combustibles fósiles ha sido un problema ambiental desde sus inicios, debido a que la combustión de estos mismos genera gases de efecto invernadero como dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hidrocarburos no quemados y cenizas finas (Callejas y Quezada, 2009). Además, su carácter finito los hace una opción no viable a largo plazo, por lo que esto ha impulsado la búsqueda de nuevas alternativas para producir combustibles a partir de fuentes renovables o reutilizables.

Una alternativa rentable desde hace años son los biocombustibles obtenidos de la biomasa o cualquier tipo de materia orgánica. De acuerdo con la fuente primaria y método de producción, los biocombustibles se pueden clasificar en cuatro generaciones. La primera generación proviene de materias primas comestibles como pueden ser aceites o azúcares. La segunda generación resulta de los residuos forestales, agrícolas y aceites reciclados. La tercera generación proviene de algas, capaces de producir su propio alimento. Finalmente, los biocombustibles de cuarta generación se producen a partir de organismos genéticamente modificados para capturar dióxido de carbono del ambiente (Ramos et al., 2016).

Los biocombustibles producen pocas emisiones de efecto invernadero y debido a su origen tienen bajas huellas de carbono en comparación con combustibles fósiles, resultando en una alternativa más amigable con el medio ambiente. Es sabido que las mezclas entre biocombustibles y combustibles fósiles aumentan el rendimiento de motores (Rocha-hoyos et al., 2019). El bioetanol, biodiésel, aceites de pirólisis, y/o biogás (metano) son los más producidos y empleados (Castro-Martínez et al., 2012).

Particularmente, el biodiésel es menos contaminante que el diésel de petróleo. Por ejemplo, el diésel convencional que se consume a nivel mundial puede clasificarse en regular (>150 ppm de S), reducido (ca. 150 ppm de S), bajo (ca. 50 ppm de S) y ultra bajo (ca. 10 ppm de S) (Pantoja-Cabrera, 2018). Por otra parte, el biodiesel tiene 0.01%m/m de S, punto de inflamación, contenido bajo de aromáticos y biodegradabilidad (Dermibas, 2008).

El biodiésel, al ser un biocombustible de primera generación, se puede obtener de aceites de semillas (soja, colza, palma y el girasol), grasas de origen animal o aceite usados. De acuerdo con la ASTM (American Society for Testing and Materials) el biodiésel se define como una mezcla de monoalquilésteres de ácidos grasos de cadena larga (van Gerpen, 2004).

La obtención de biodiésel se lleva a cabo a través de una reacción de transesterificación, donde los ácidos grasos presentes en un aceite vegetal reaccionan con un alcohol (generalmente usado metanol o etanol). La reacción de transesterificación en aceites vegetales da lugar a ésteres metílicos (biodiésel) y glicerol (glicerina). Usualmente las temperaturas de operación son cercanas a la temperatura de ebullición del solvente empleado. También se pueden emplear catalizadores homogéneos o heterogéneos que reduzcan el tiempo de reacción (van Gerpen et al., 2004).

Entre los catalizadores ácidos homogéneos, el más común es el ácido sulfúrico (H_2SO_4), pero presenta desafíos en su uso ya que es corrosivo para los equipos que puedan emplearse en el proceso de producción del biodiesel, por lo que en su lugar es muy común el uso de hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador básico homogéneo, del cual se debe tener control especial con la temperatura y cantidad de catalizador, para evitar la saponificación. Este tipo de catalizadores presentan mayores velocidades de reacción, rendimientos de hasta el 98%. Sin embargo, su proceso de separación es costoso debido a que forman emulsiones y requiere grandes volúmenes de agua (Cabello et al., 2017). Además, de procesos de separación adicionales.

Por lo que una alternativa que evite estos problemas operativos es la implementación de catalizadores heterogéneos. En los procesos de transesterificación se ha buscado aumentar el rendimiento de la reacción por medio de nuevos catalizadores heterogéneos que reduzcan el tiempo de reacción y aumenten el rendimiento del proceso, que sean reutilizables y económicos de fabricar.

Adicionalmente a la selección del tipo de catalizador, se debe tomar en cuenta parámetros como: temperatura, cantidad del catalizador, relación molar alcohol-aceite y el tiempo de reacción (Cabello et al., 2017). Para los catalizadores ácidos heterogéneos se manejan tiempos de reacción prolongados, presiones entre 0.1 a 5 MPa y temperaturas de 30 a 200 °C, este tipo de catalizadores tiene la desventaja de presentar conversiones bajas de hasta el 26%, por su poca actividad catalítica. Por otro lado, los catalizadores básicos heterogéneos tipo hidrotalcitas, zeolitas y óxidos de metales alcalinotérreos presentan altos rendimientos catalíticos.

En particular, catalizadores heterogéneos a base de óxidos de metales alcalinotérreos como BaO, SrO y CaO tienen ventajas por su gran disponibilidad, precio y actividad catalítica y conversiones de 86% para el BaO, el 60% para el SrO, el 58% para el CaO (Tavizón-Pozos et al., 2021).

Sin embargo, el BaO y el SrO presentan diversos inconvenientes, por ejemplo, el bario puede diluirse en el metanol generando un compuesto tóxico y el estroncio puede lixiviarse durante la reacción. Por otro lado, el CaO tiene baja solubilidad en metanol, no es tóxico y es más barato, es por eso por lo que es mayormente usado como catalizador en reacciones de transesterificación.

Tomano et al. (2020) compararon los rendimientos de biodiesel producido usando CaO en comparación con catalizadores Sr/CaO dopados con 1, 3, 5 y 10% m/m de Sr. El catalizador de Sr/CaO con 5%m/m de Sr obtuvo un rendimiento de producción de biodiesel del 87.5%, demostrando que el dopaje con Sr soportado en CaO puede aumentar la producción de biodiesel.

Este tipo de reacciones se lleva en reactores fácilmente adaptados en laboratorios que permiten el estudio de la cinética de la reacción con volúmenes muy pequeños. Sin embargo, el uso de microondas como medio de calentamiento y/o reacción favorece el movimiento molecular por medio de migración de iones y rotación de dipolos, esto produce fricción entre moléculas que colisionan haciendo que el material se caliente, sin afectar la estructura molecular aumentado la movilidad entre los reactivos (Bougrin et al. 2005).

Por otra parte, diversos trabajos han operado con reactores de microondas encontrando altos rendimientos de producción de biodiesel y reducido considerablemente el tiempo de reacción (Gina et al. 2014; Hernando et al. 2007; Azcan et al. 2007; Gude et al. 2013).

Por los tanto, en este trabajo se estudió el efecto del dopaje de Sr y Fe en CaO proveniente de cascarón de huevo. Adicionalmente, se estudió el efecto de la radiación microondas en la producción de biodiesel por medio de reacciones de transesterificación de aceite de soya.

Metodología

Materiales

El aceite de soya y los residuos de cascarón de huevo son provenientes de un proveedor local de la Ciudad de México. El metanol utilizado fue de grado analítico (99.8 %, Meyer), cloruro de estroncio hexahidratado ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$, ChemCenter), sulfato de hierro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Aldrich), ácido acético (CH_3COOH, Baker).

Síntesis de los catalizadores

El cascarón de huevo fue limpiado empleando ácido acético al 2.0 %v/v y agua. Después el cascarón de huevo fue calcinado a 900 °C por 6 horas, obteniendo CaO.

Posteriormente, el CaO fue impregnado con $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ por el método de impregnación incipiente, obteniendo los catalizadores Sr/CaO, Fe/CaO, y Sr-Fe/CaO usando 5 %m/m de sal precursora en cada caso. Finalmente, todos los catalizadores húmedos fueron calcinados a 800 °C por 6 h.

Técnicas de caracterización

Fisisorción de Nitrógeno

Las mediciones de fisisorción de N_2 se llevaron a cabo a 77K en un aparato Micromeritics ASAP 2010. Las isotermas se utilizaron para cuantificar las propiedades texturales de los catalizadores. Las áreas superficiales (S_{BET}) de los catalizadores se calcularon utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) en el rango de presión estándar de 0.05 – 0.3 P/P_0. El volumen de poro total (V_P) se evaluó basándose en la cantidad adsorbida de N_2 a una presión relativa de 0.98, convirtiendo la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en STP al volumen líquido a 77 K (usando el factor de conversión c=0.001547). El diámetro de poro (d_P) se obtuvo de la rama de desorción de la isoterma utilizando la forma corregida de la ecuación de Kelvin utilizando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) con un modelo de poro cilíndrico (Thommes et al. 2015).

Espectroscopia FTIR

Los catalizadores fueron analizados empleando un espectrofotómetro de FTIR ALPHA PLATINUM BRUKER con un aditamento de reflectancia total atenuada (ATR).

Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de los catalizadores fueron obtenidos en un difractómetro PXRD D8 Advance Bruker AXS utilizando radiación monocromática (λ=0.154 nm) CuKα, donde los espectros se adquirieron en una geometría de ángulo de 2θ en un dominio de 10 a 80◦ con un paso de 0.019◦ y los espectros se verificaron con tarjetas cristalográficas.

Cuantificación de sitios básicos

La cuantificación de sitios básicos se realizó por medio de titulaciones de Hammett, este procedimiento consiste en valorar la fuerza básica de cada catalizador previamente lixiviado en tolueno o benceno.

La cuantificación de fuerza básica es función del viraje de los distintos indicadores utilizados. Cada indicador tiene un rango de viraje como función del pH (Lopez 2020). Para la determinación de los sitios básicos de cada catalizador se utilizaron indicadores con distintos valores de pK_a mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Indicadores de Hammett usados en la cuantificación de sitios básicos a 25 °C.

Indicador	pKa	Ácido	Básico
Naranja de metilo	3.4	Rojo	Amarillo
Rojo de metilo	5.0	Rojo	Naranja
Azul de bromotimol	7.1	Amarillo	Azul
Fenolftaleína	9.4	Incoloro	Rosa

Evaluación catalítica

Las reacciones de transesterificación de aceite de soya fueron realizadas empleando un reactor de microondas CEM a cielo abierto conectado a un sistema de refrigeración. Se realizaron variaciones de parámetros de operación con el fin de encontrar las condiciones óptimas. Se estudió el efecto de la radiación por microondas (0 y 100W), a 70 °C, 30 minutos de reacción, una relación molar metanol aceite 13.7:1 y una carga de catalizador de 5 m/m. Finalmente, se realizó un estudio de la reusabilidad del catalizador más activo bajo las mismas condiciones de operación.

Resultados y discusión

Fisisorción de Nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica textural que determina el área superficial, diámetro y volumen de poro de los catalizadores. La figura 1 muestra las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los catalizadores CaO, Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO.

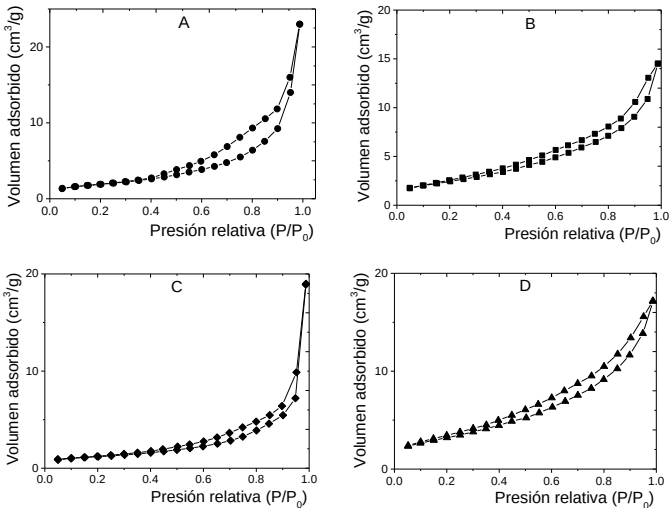


Figura 1. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los catalizadores **A.** CaO, **B.** Fe/CaO, **C.** Sr/CaO y **D.** Sr-Fe/CaO.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, los cuatros catalizadores mostraron isotermas de tipo IVa, con un bucle de histéresis tipo H3, asociado con la condensación capilar de multicapas. La forma de la histéresis sugiere un tipo poro en forma de surco no rigidos formados por particulas escamosas (Thommes et al. 2015). Adicionalmente, la tabla 2 presenta los resultados texturales obtenidos por fisisorción de N_2 para los cuatro catalizadores.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Area superficial (m^2/g) ± 10%	Volumen de Poro (cm^3/g) ± 5%	Diámetro de poro (nm) ± 3%
CaO	6.0	0.03	14
Fe/CaO	2.9	0.05	15
Sr/CaO	5.4	0.04	17
Sr-Fe/CaO	3.5	0.05	18

El dopaje de CaO con precursores de Fe y Sr se redujo el área superficial 52%, 10% y 40 % para los catalizadores Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO, respectivamente. Esta reducción del área superficial puede asociarse a una sinéresis de los catalizadores ocacionada por la calcinación ex-situ a 800 °C y/o una posible migración de los cationes de Fe^{2+} dentro de la matriz de CaO (Linares y Sch 2010).

Además, el volumen de poro de los cuatro catalizadores en promedio fue de 0.04 cm^3/g con diámetro de poro dentro del rango de materiales mesoporosos. Estas propiedades texturales están dentro del dominio de catalizadores empleados en reacciones de transesterificación de aceites para la obtención de biodiesel.

Espectroscopia FTIR

En la figura 2 se muestran los espectros FTIR obtenidos de los catalizadores. En la longitud de onda de 3646 cm^{-1} presente en los catalizadores de CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO se le asocia a la formación de $Ca(OH)_2$ haciendo notable que son sustancias higroscópicas y absorben agua de la atmósfera, a diferencia del catalizador dopado con Fe que muestra una ausencia de esta banda en esa longitud de onda (Jiménez Barrera, 2018).

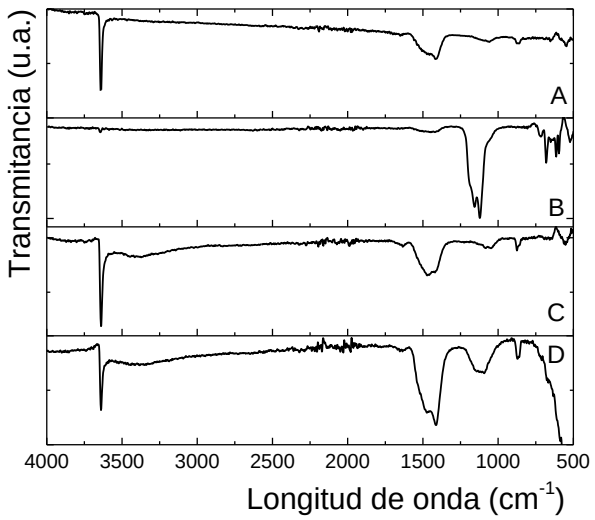


Figura 2. Espectros FTIR de **A.** soporte CaO, y de los catalizadores **B.** Fe/CaO, **C.** Sr/CaO y **D.** Sr-Fe/CaO.

Los catalizadores CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO mostraron tres bandas de vibración en 1407, 1070, y 873 cm^{-1} asociadas a los diferentes modos de vibración del ion CO_3^{2-} perteneciente al $CaCO_3$ (Hussein et al. 2020; Khachani et al. 2014).

En 877 y 1421 cm^{-1}, se observan dos bandas de transmisión asociadas a vibraciones Ca-O de acuerdo con lo encontrado por Guan et al. (2013). Adicionalmente para los catalizadores de Fe/CaO y Sr-Fe/CaO se observaron picos en 718 cm^{-1} asociada a una banda de vibración de un enlace del tipo Ca-O (Putra et al., 2017).

Finalmente, se observó una banda en 523 cm^{-1} con intensidad media-débil para los catalizadores de Sr/CaO y Sr-Fe/CaO que corresponden a vibraciones del enlace Sr-O.

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para identificar las fases cristalográficas presentes en los catalizadores (Salinas, 2013). En la figura 3 se muestran los patrones de difracción del cascarón de huevo sin calcinar ($CaCO_3$), y de los catalizadores CaO, Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO.

El patrón de difracción del cascarón de huevo sin calcinar presentó siete picos de difracción en 2θ= 23.2, 29.3, 36.0, 39.4, 43.2, 47.6 y 48.6°, asociados con los planos cristalográficos (012), (104), (110), (113), (202), (016) y (018) de la estructura cristalina trigonal de calcita ($CaCO_3$), verificados con la ficha ICDD-047-1743.

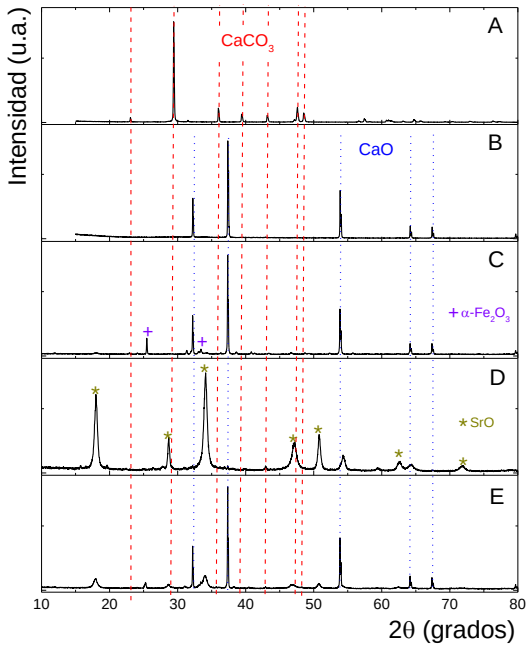


Figura 3. Patrones de difracción del **A.** cascarón de huevo sin calcinar y de los catalizadores **B.** CaO, **C.** Fe/CaO, **D.** Sr/CaO y **E.** Sr-Fe/CaO.

El difractograma del CaO presentó cinco picos de difracción en 2θ= 32.1° (111), 37.4° (200), 53.8° (220), 64.1° (311) y 67.4° (222) del sistema cristalográfico cubico (CaO), verificados con la ficha ICDD-04-023-8700.

El difractograma del catalizador de Fe/CaO presentó una coexistencia de fases entre en CaO y α-Fe_2O_3, donde los picos de difracción en 2θ= 25.4° (110) y 33.4° (202) corresponden a la fase hematita (α-Fe_2O_3) con sistema romboédrico, verificados con la carta ICDD-033-0664.

El difractograma del catalizador Sr/CaO presentó cuatro picos de difracción, de los cuales dos se asocian a la fase $CaCO_3$ (2θ= 28.7 y 47.0°) y dos con la fase CaO (2θ= 54.4 y 64.2°). Adicionalmente, este difractograma mostró tres picos de difracción en 4.1° (200), 50.7° (220) y 62.6° (311), asociados con la fase SrO y dos picos de difracción en 2θ= 18.0° (110) y 71.8° (221) asociados con el $Sr(OH)_2$ verificados con las fichas ICDD-101-1328 y ICDD-900-8161, respectivamente.

Finalmente, el difractograma del catalizador Sr-Fe/CaO presentó una coexistencia de fases CaO-α-Fe_2O_3-SrO, donde las intensidades relativas de cada pico de difracción indican que la fase CaO predomina en la superficie del catalizador.

Indicadores de Hammett

Los resultados de la cuantificación cualitativa se los sitios básicos de los catalizadores CaO, Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO se muestran en la figura 4.

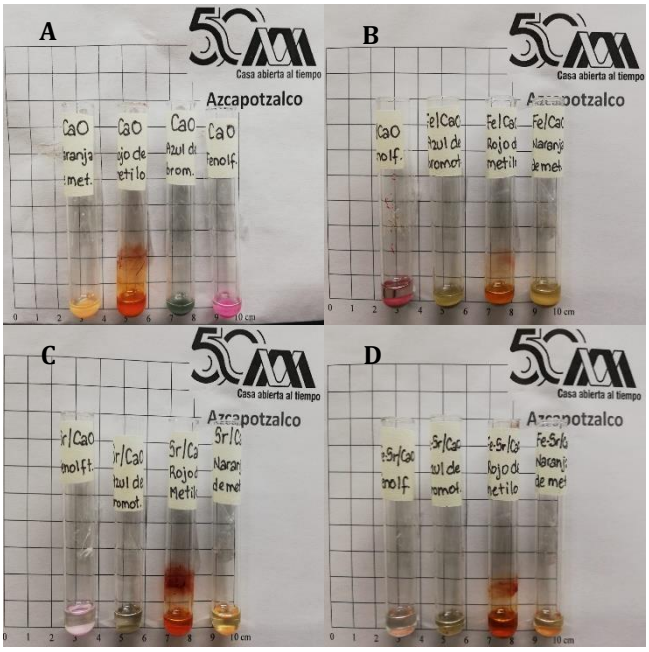


Figura 4. Fotografia de la evaluación cualitativa de sitios básicos de los catalizadores **A.** CaO, **B.** Fe/CaO, **C.** Sr/CaO y **D.** Sr-Fe/CaO.

Como se puede observar, los catalizadores CaO, Fe/CaO y Sr-Fe/CaO presentaron un viraje intenso a color rosa con el indicador de fenolftaleína. No obstante, el catalizador de Sr/CaO su viraje fue tenue. Por lo tanto, éste último catalizador tiene una fuerza básica ligeramente menor que los otros (Ho et al. (2014)) Esto posiblemente se deba a la generación de carbonatos de estroncio los cuales son menos básicos que los óxidos.

En la tabla 3 se muestran los resultados de la basicidad y la cantidad de sitios de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3. Cuantificación de sitios básicos y fuerza básica de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Fuerza básica	Sitios básicos totales [mmol/g]
CaO	$9.4 \leq H_0 \leq 12.2$	0.39
Fe/CaO	$9.4 \leq H_0 \leq 12.2$	0.43
Sr/CaO	$7.1 \leq H_0 \leq 9.4$	0.40
Sr-Fe/CaO	$9.4 \leq H_0 \leq 12.2$	0.59

El catalizador Sr-Fe/CaO presentó la mayor cantidad de sitios básicos en comparación con los catalizadores CaO, Fe/CaO y Sr/CaO. Esto indica que dopar al CaO con Fe y con Sr aumenta ligeramente los sitios básicos, mientras que la unión de Sr, Fe y CaO da lugar a un incremento más notorio (Kouzu et al. (2008)).

A pesar de que el catalizador Sr/CaO tiene una fuerza menor, sus sitios son casi igual de abundantes que los del CaO y Fe/CaO. Por lo tanto, de formarse $SrCO_3$, el cual no puede ser visto en DRX debido a sus cristales pequeños, esta fase no contribuiría a la basicidad (Tavizón-Pozos et al. (2021), Khatibi et al. (2021)).

Por otra parte, el ligero aumento en la basicidad de Fe/CaO respecto al soporte se debe a la formación de la fase hematita (Zhang et al., 2014). En ese sentido, en el catalizador Sr-Fe/CaO, la hematita evita la formación de $SrCO_3$ y dejaría más disponible al estroncio. Así, a pesar de la disminución del área superficial, sus sitios son más abundantes y fuertes.

Evaluación catalítica

La figura 5 muestra el rendimiento de producción de biodiesel producido usando los catalizadores de CaO, Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO a 70°C, 100W, 5%m/m carga de catalizador, una relación molar metanol/aceite de 13.7:1 y 30 min de reacción.

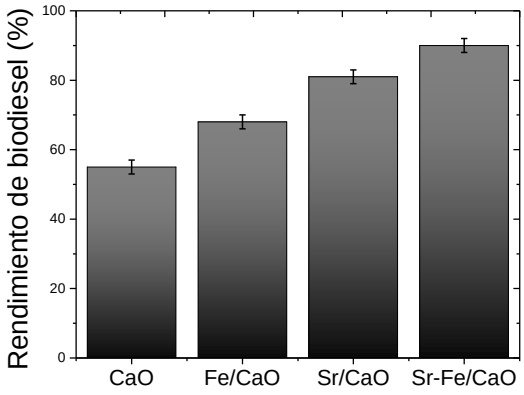


Figura 5. Rendimiento de producción de biodiesel usando los catalizadores CaO, Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO a 70 °C, 100 watts, 30 minutos de reacción, 5% m/m de carga de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 13.7:1.

Bajo estas condiciones de operación, el catalizador Sr-Fe/CaO mostro un rendimiento 11%, 32% y 63% más grande en comparación con los catalizadores Sr/CaO, Fe/CaO y CaO, respectivamente. Adicionalmente, se realizaron reacciones usando el catalizador Sr-Fe/CaO a 70°C, 5%m/m carga de catalizador, una relación molar metanol/aceite de 13.7:1 y 30 min de reacción en condiciones convencionales (sin usar el reactor de microondas).

Comparado el método convencional con el calentamiento-reacción en microondas para el catalizador Sr-Fe/CaO se encontró que el rendimiento en la producción de biodiesel fue 38% más grande usando radiación de microondas en comparación con el sistema convencional de reacción.

En general, la radiación por microondas como medio de calentamiento reducen enormemente el tiempo de reacción, comparado con el calentamiento convencional que necesita de una hora para conseguir una conversión similar bajo similares condiciones de operación. Esto claramente se traduce en menores gastos de producción y una menor contaminación ambiental al usar este sistema de reacción.

La figura 6 presenta la reusabilidad del catalizador de Sr-Fe/CaO a 70 °C, 100 watts, 30 minutos de reacción, 5% m/m de carga de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 13.7:1 durante cuatro ciclos de reacción.

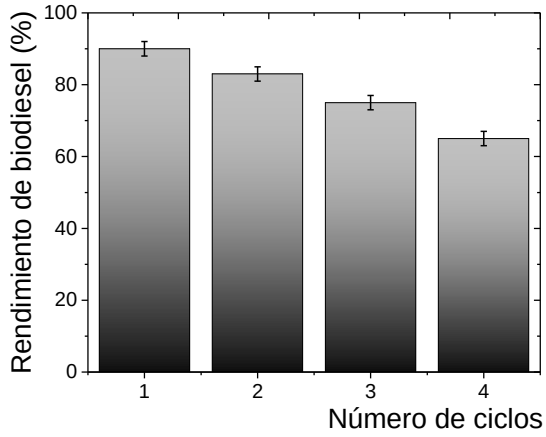


Figura 6. Producción de biodisel como función de la reusabilidad del catalizador Sr-Fe/CaO a 70°C, 100W, 5%m/m catalizador, una relación molar metanol/aceite de 13.7:1, y 30 minutos de reacción.

En las pruebas de reusabilidad del catalizador Sr-Fe/CaO, este mostró baja lixiviación durante cada ciclo de reacción. Antes de un nuevo ciclo de reacción el catalizador fue lavado con metanol y secado a 70 °C por 24h. El rendimiento de producción de biodiesel usando el catalizador fresco fue de 91% y se vio disminuida en un 38.5% para el cuarto ciclo de reacción.

Por ejemplo, Lawan et al. (2020) usaron CaO y zeolita para catalizar manteca de cerdo residual con metanol bajo el efecto de la asistencia de microondas.

La reacción en microondas mejoró la actividad catalítica, la reutilización del catalizador basado en CaO. Sin embargo, el sistema CaO sigue siendo un gran desafío debido a la lixiviación de Ca^{2+} y el deterioro o bloqueo del sitio catalítico activo.

Conclusiones

En este trabajo, se sintetizaron catalizadores básicos heterogéneos CaO, Fe/CaO, Sr/CaO y Sr-Fe/CaO a partir de residuos de cascarón de huevo e impregnación incipiente, para su posterior evaluación catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de soya usando radiación microondas. El catalizador Sr-Fe/CaO mostró un rendimiento de producción de biodiesel del 91% usando radiación microondas a 70 °C, 100 watts, 30 minutos de reacción, 5% m/m de carga de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 13.7:1. Para este catalizador, bajo las mismas condiciones de operación y sin radiación de microondas, se obtuvo un rendimiento de 42% en la producción de biodiésel.

Además, los procesos de dopaje-calcinación de CaO con Sr y/o Fe mostraron una reducción del área superficial y una coexistencia de fases cristalográficas de CaO (cubica), SrO, y hematita (α-Fe_2O_3). Sin embargo, la cantidad de sitios básicos fue favorecida con el dopaje, lo que a su vez se traduce en una mejora en su actividad catalítica. Finalmente, el uso de las microondas como medio de calentamiento-reacción ayudó en la reducción del tiempo de reacción, comparado con el método convencional, generando un mayor gasto energético. Por lo tanto, el sistema de reacción Sr-Fe/CaO con radiación microondas puede ser una alternativa efectiva en la producción de biodiésel.

Agradecimientos

Agradecimiento al Dr. Julio Cesar García Martínez de la ENCB-IPN por su apoyo en las mediciones de Fisisorción de N_2.

Referencias

Azcan, N., Danisman, A. (2007). Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, *86*(17-18), 2639-2644.

Bougrin, K., Loupy, A., Soufiaoui, M. (2005). Microwave-assisted solvent-free heterocyclic synthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews,* 6(2-3), 139-167.

Cabello, C., Rincón, S., Zepeda, A. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel. *Afinidad*, *74*(577).

Callejas E. S., Quezada, V. G. (2009). Los biocombustibles. El cotidiano, 157, 75–82.

Castro-Martínez, C., Beltrán-Arredondo, L. I., Ortiz-Ojeda, J. C. (2012). Producción de biodiesel y bioetanol: ¿una alternativa sustentable a la crisis energética. *Ra Ximhai*, *8*(3), 93-100.

Dermibas, D.A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management,* 49, 2106-2116.

Gina M, H., Valange, S., Barrault, J., Moreno, J. A., López, D. P. (2014). Effect of microwave-assisted system on transesterification of castor oil with ethanol. *Universitas Scientiarum*, 19(3), 193-200.

Guan, W., Ji, F., Cheng, Y., Fang, Z., Fang, D., Yan, P., Chen, Q. (2013). A novel synthesis method of porous calcium silicate hydrate based on the calcium oxide/polyethylene glycol composites. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-8.

Gude, V. G., Patil, P., Martinez-Guerra, E., Deng, S., Nirmalakhandan, N. (2013). Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustainable Chemical Processes*, 1,1-31.

Hernando, J., Leton, P., Matia, M. P., Novella, J. L., & Alvarez-Builla, J. (2007). Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes. *Fuel*, *86*(10-11), 1641-1644.

Ho, W. W. S., Ng, H. K., Gan, S., Tan, S. H. Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. *Energy Conversion and Management,* 88, 1167–1178.

Hussein, A. I., Ab-Ghani, Z., Che Mat, A. N., Ab Ghani, N. A., Husein, A., & Ab. Rahman, I. (2020). Synthesis and characterization of spherical calcium carbonate nanoparticles derived from cockle shells. *Applied Sciences*, *10*(20), 7170.

Jiménez Barrera, E. M. (2018). Utilización de la espectroscopía infrarroja para el estudio de catalizadores heterogéneos.

Khachani, M., El Hamidi, A., Halim, M., Arsalane, S. (2014). Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $Ca(OH)_2$. *Journal of Materials and Environmental Science,* 5(2): 615-624.

Khatibi, M., Khorasheh, F., Larimi, A. (2021). Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, 163, 1626-1636.

Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel,* 87, 2798–2806.

Lawan, I., Garba, Z. N., Zhou, W., Zhang, M., Yuan, Z. (2020). Synergies between the microwave reactor and CaO/zeolite catalyst in waste lard biodiesel production. *Renewable Energy,* 145, 2550–2560.

Linares, T., & Sch, A. G. (2010). caracterización de catalizadores bimetálico Pd-Fe sobre diferentes soportes. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 13(2), 46-51.

López, J. J. M. (2020). Desarrollo de catalizadores heterogéneos de titanato de sodio para la reacción de transesterificación de triglicéridos en la generación de biodiesel. [Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla, España]. https://idus.us.es/handle/11441/70546

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *(IUPAC Technical Report) Pure and Applied Chemistry,* 87, 1051–1069.

Pantoja-Cabrera, D. A. (2018). *Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de Biodiesel Extraído de Aceite Reciclado de Origen Vegetal* (Bachelor's thesis, Quito).

Putra, R. S., Liyanita, A., Arifah, N., Puspitasari, E., & Hizam, M. N. (2017). Enhanced electro-catalytic process on the synthesis of FAME using CaO from eggshell. *Energy Procedia*, *105*, 289-296.

Ramos, F. D., Díaz, M. S., & Villar, M. A. (2016). Biocombustibles. Ciencia hoy, 25(147), 69-73.

Rocha-Hoyos, J. C., Llanes-Cedeño, E. A., Celi-Ortega, S. F., Peralta-Zurita, D. C. (2019). Efecto de la Adición de Biodiésel en el Rendimiento y la Opacidad de un Motor Diésel. *Información tecnológica*, *30*(3), 137-146.

Salinas, D. A. (2013). Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de Biodiésel. [Tesis de Doctorado, Universidad de Chile, Chile]. https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/112614

Tavizón-Pozos, J. A., Chavez-Esquivel, G., Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., Luévano-Rivas, O. A., Valdés-Martínez, O. U., ... & Rodriguez, J. A. (2021). State of art of alkaline earth metal oxides catalysts used in the transesterification of oils for biodiesel production. *Energies*, *14*(4), 1031.

Tomano, N., Prokaew, A., Boonyuen, S., & Ummartyotin, S. (2020). Development of Sr/Cao catalyst derived from cuttlebone (Sepia officinalis) for biodiesel production. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, *30*(1), 40-47.

van Gerpen, J., Clements, D., Knothe, G. (2004). Biodiesel production technology. National Renewable Energy Laboratory 1-10.

Zhang, P., Han, Q., Fan, M., Jiang, P. (2014). Magnetic solid base catalyst $CaO/CoFe_2O_4$ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. *Applied Surface Science,* 317, 1125-1130.

Cerámicos

Recubrimiento de SBA-15 funcionalizado como inhibidor de la corrosión del acero AISI 1018

González Orozco Zaid[1], Terrés Rojas Eduardo[2], Rodríguez-Clemente Edelmira[1], Ángeles-Beltrán Deyanira*[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, México, D.F., C.P. 07730, México

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6352-5267

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
28/octubre/2024

Palabras clave:
SBA-15,
corrosión,
inhibición

Keywords:
SBA-15,
Corrosion,
inhibition

RESUMEN

Actualmente existe una creciente demanda en la industria del acero, lo cual conlleva a intensificar la búsqueda de métodos para disminuir la corrosión del mismo. Un punto de partida es la investigación y generación de nuevas alternativas para la obtención de inhibidores de la corrosión que prolonguen la vida de los aceros. En los últimos años los materiales cerámicos micro y mesoporos han surgido como una alternativa para atender dicho problema. El SBA-15 es un material mesoporoso con alta estabilidad térmica, química y mecánica, distribución de poros regular y una gran superficie específica que puede ser modificada químicamente. En el presente trabajo se aborda la síntesis de SBA-15, así como la funcionalización de su superficie mediante el anclaje de un grupo amino para obtener el SBA-15-NH_2 y posteriormente, crear la capa protectora de un acero AISI 1018 en medio ácido.

ABSTRACT

Currently, there is a growing demand in the steel industry, which leads to intensified the search for methods to reduce its corrosion. A starting point is the research and generation of new alternatives to obtain corrosion inhibitors that prolong the life of steel. In recent years, micro- and mesopore ceramic materials have emerged as an alternative to address this problem. SBA-15 is a mesoporous material with high thermal, chemical, and mechanical stability, regular pore distribution, and a large specific surface area that can be chemically modified. In the present work, the synthesis of SBA-15 is addressed, as well as the functionalization of its surface by anchoring an amino group to obtain SBA-15-NH_2 and subsequently, creating the protective layer of an AISI 1018 steel in an acidic medium.

Introducción

La corrosión del acero ha representado un gran problema a nivel mundial, generando accidentes, contaminación en equipos industriales, en agua potable y en cultivos. A pequeña escala, la corrosión puede representar un problema molesto, pero a mayores dimensiones ha sido la culpable de la caída de estructuras como puentes y vigas, así como problemas productivos de plantas industriales. Los efectos no controlados de la corrosión pueden aparecer súbitamente y, si no se manejan adecuadamente, sus consecuencias pueden implicar un costo elevado e inclusive pérdidas humanas (Asrar et al., 2016).

En términos económicos en 2016, la NACE International publicó el estudio "Medidas internacionales de prevención, aplicación y economía de tecnologías de corrosión" (IMPACT), una iniciativa para examinar el papel de la gestión de la corrosión en el establecimiento de las mejores prácticas de la industria. El costo global actual de la corrosión se estima en 2,5 billones de dólares, lo que equivale al 3,4% del PIB mundial (2013). Utilizando las prácticas de control de la corrosión disponibles, se estima que se podrían lograr ahorros de entre el 15% y el 35% del costo de la corrosión, es decir, entre 375 y 875 mil millones de dólares anuales a nivel mundial (Bowman et al., 2016).

El nombre del SBA-15 deriva del lugar donde originalmente fue sintetizado (Universidad de California en Santa Bárbara) en 1998. El SBA-15 es uno de los derivados mesoporosos más importantes del silicio (sintetizado a partir de un surfactante no iónico) debido a su tipo de poros y sus paredes más gruesas que otros cerámicos, por la combinación de estructuras micro y mesoporosas, la uniformidad de poros hexagonales y cúbicos de dos y tres dimensiones, cuyo diámetro no supera los 15 nm y tiene un valor mínimo de 5 nm, con un espesor que está dentro de un rango de 3.1 nm y 6.4 nm(Martino, 2019).

El SBA-15 es de gran interés como soporte de fases activas para diferentes reacciones catalíticas, adsorción de moléculas, liberación controlada de fármacos, entre otros usos. En particular, y con la modificación de algunas variables de síntesis, el SBA- 15 permite ajustar sus propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poro) y morfológicas, obteniéndose diferentes formas de partículas (Ortiz, 2005).

Este trabajo tiene como objetivo principal realizar un estudio electroquímico de la inhibición de la corrosión en medio ácido de una aleación de acero al carbón AISI 1018, el cual es uno de los más utilizados en la industria para aplicaciones no alimenticias, con una capa protectora de SBA-15 funcionalizado con grupos amino por el método de impregnación y anclaje (injerto) "post síntesis", para realizar una aportación en el campo de la generación de inhibidores cerámicos de la corrosión de metales y aleaciones.

Metodología

Síntesis del SBA-15

En un frasco de vidrio Kimax con tapa de rosca se colocaron 4 g de Pluronic F123 (ALDRICH, 99%), junto con 105 mL de agua desionizada y 10 mL de HCl (MEYER, 37%), la solución se mantuvo en agitación a 180 rpm durante 3 horas con el fin de obtener una mezcla homogénea, evitando la aparición de espuma, posteriormente, se agregaron 9.1 mL de tetraetilortosilicato (TEOS 98%, Aldrich) gota a gota manteniendo la agitación. La solución obtenida se dejó agitando por 24 h a una temperatura de 40 °C, una vez transcurrido este lapso, el frasco se selló y colocó en la estufa a una temperatura de 100 °C durante 24 h. Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración y se lavó con 800 mL de agua desionizada, una vez seco se calcinó a 600 °C durante 8 h con un flujo de aire de 275 ml/min. El material obtenido se trituró con un mortero de ágata y se etiquetó como SBA-15(Borjón Adrián et al., 2022).

Funcionalización del SBA-15 con el grupo amino

En un dedo de celulosa se colocó 1 g del SBA-15 calcinado. En un vaso de precipitados se colocaron 40 mL de tolueno (Meyer, 99.5%) posteriormente, se adicionaron 6 mL de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES, Aldrich, 98%), para luego colocar la mezcla sobre el dedo de celulosa. Estando en contacto directo con el material, el dedo de celulosa se colocó en un vaso de precitados dentro de un baño ultrasónico (Branson 5210) durante 3 h a una temperatura de 40 °C. Al término del tratamiento, el sólido se filtró y lavó con etanol, para finalmente secarlo al vacío a una temperatura de 100 °C en un secador horizontal (BÜCHI TO-51). El material obtenido se etiquetó como SBA-15-NH_2 (Borjón Adrián et al., 2022).

Adherencia del recubrimiento protector (SBA-15 y SBA-15 funcionalizado) en probetas de acero AISI 1018

La preparación de los electrodos consiste en limpiar e igualar la superficie de la aleación que será expuesta al medio corrosivo, la probeta se pulió con una lija de carburo de silicio (SiC). El tamaño de grano utilizado fue aumentando gradualmente de 80, 120, 240, 320 hasta 600. Inmediatamente después de pulir la probeta, se lavó con agua destilada y finalmente se secó con aire.

En dos vasos de precipitados de 10 mL se agregaron 0.05g de SBA-15 y SBA-15 funcionalizado respectivamente. Posteriormente, se colocaron en cada vaso, 3 mL de etanol y se comenzó a agitar con el objetivo de que el SBA-15 pueda suspenderse en el líquido. Con una pipeta Pasteur de transferencia, se tomó de la suspensión preparada en agitación y se colocó en la superficie de la probeta de una a dos gotas (es el equivalente a agregar una capa protectora), se dejó secar el disolvente y se repitió el proceso hasta agregar 7 capas. Por último, las probetas recubiertas se secaron en la estufa por dos horas a 35 °C.

Caracterización del SBA-15 y SBA-15 Funcionalizado

Las pruebas de corrosión (Curvas de polarización potenciodinámicas y la espectroscopia de impedancia electroquímica) fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato CorrTest Electrochemical Workstation CS350. Los difractogramas de los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro BRUKER D-8 ADVANCE.

La morfología, así como el análisis elemental fueron obtenidos en un microscopio Zeiss SUPRA 55 VP, se utilizó el detector de electrones secundarios y el detector Oxford respectivamente. Las pruebas de termogravimetría fueron realizadas de 25–800°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min y en atmósfera de Nitrógeno cromatográfico 20 mL/min con un equipo Thermo SDT Q600. La espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier se llevó a cabo en un equipo FTIR Bruker Vector 33. Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno fueron obtenidas con el sortómetro Micromeritics ASAP2020.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En el difractograma del SBA-15 sin funcionalizar (línea roja) se observan las tres reflexiones características del silicato en 2θ= 0.9544, 1.6381 y 1.8718 que corresponden a las reflexiones de los planos con índices de Miller (100), (110) y (200) respectivamente, coincidiendo con los datos reportados en la literatura (Silva et al., 2024).

El difractograma del SBA-15 funcionalizado con 3-aminopropiltrietoxisilano (línea azul), presenta una disminución en la intensidad de sus picos y un ligero corrimiento hacia la derecha de las dos últimas reflexiones, lo anterior por efecto de la incorporación de la amina (Figura 1).

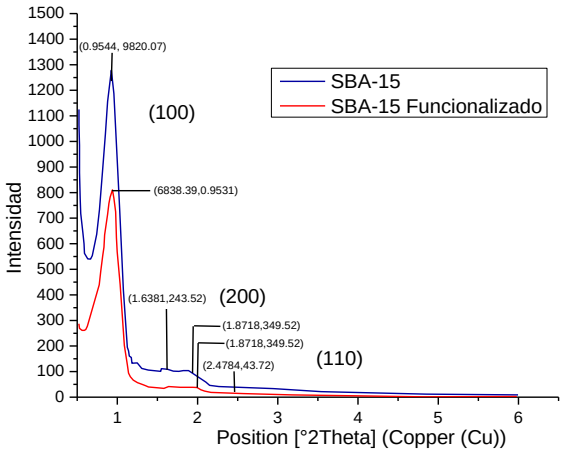


Figura 1. Difracción de rayos X del SBA-15 y SBA-15 funcionalizado.

En la tabla 1, se muestran los datos obtenidos por difracción de rayos X de ambas muestras, SBA-15 y SBA-15 funcionalizado. Se aprecia que la diferencia en la distancia interplanar del pico principal en ambos difractogramas es notable. Mientras que en los dos picos de otros planos la distancia interplanar es menor en el material funcionalizado con respecto al material sin funcionalizar, de acuerdo con lo reportado por (Cortes, 2018).

Tabla 1. Datos obtenidos por difraccion de rayos X del SBA-15 y SBA-15 Funcionalizado.

SBA-15			SBA-15 functionalizado		
Intensidad (counts)	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Intensidad (counts)	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]
9820.07	0.954	92.56	6838.39	0.9531	92.69
243.52	1.638	53.93	156.55	1.8969	46.57
349.52	1.871	47.19	43.72	2.4784	35.65

Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X(EDS) del SBA-15 sin funcionalizar y funcionalizado

En la figura 2, por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las micrografías que corresponden al SBA-15 sin funcionalizar a 5KX. Donde se observa que el material presenta una forma regular de bastones alargados con perfiles hexagonales como se demuestra en la imagen con mayor aumento. Coincidiendo con lo reportado el trabajo presentado por (Cruz, 2017).

Se observa también en el espectro de emisión obtenido por EDS, la composición del sólido que consiste en silicio y oxígeno únicamente de acuerdo con lo esperado, por ser el material sin funcionalización.

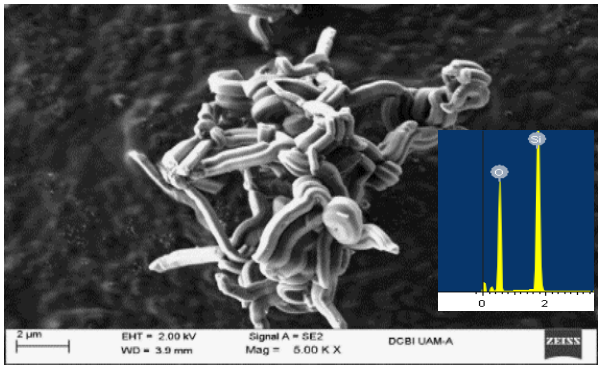


Figura 2. Micrografía MEB a 5KX y espectro de emisión EDS de SBA-15 sin funcionalizar a 25 °C.

En la micrografía a 5KX del SBA-15 funcionalizado, no se observaron cambios en la forma o tamaño de los bastones del material de origen (prístino). Sin embargo, el análisis obtenido por EDS, muestra la presencia del silicio y del oxígeno de soporte SBA-15 y además el nitrógeno y carbono, con lo que se demuestra la funcionalización del SBA-15 con el 3-aminopropiltrietoxi silano (APTES) como se ilustra en el espectro de emisión correspondiente (Figura 3).

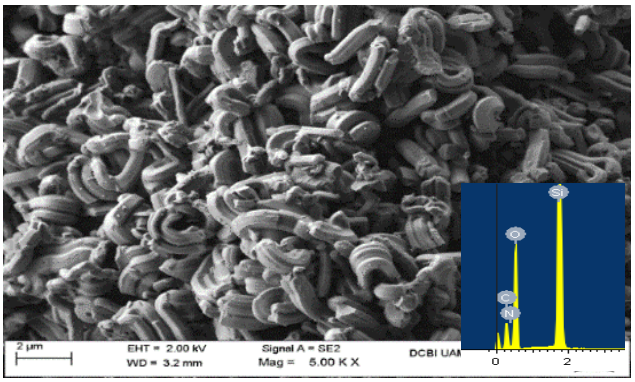


Figura 3. Micrografía MEB a 5KX y análisis elemental EDS del SBA-15 funcionalizado a 25 °C.

Los resultados del análisis por EDS de la tabla 2, demuestran la presencia de nitrógeno en la muestra funcionalizada con la amina, además se detectó carbono proveniente de la cadena alquílica de la misma. Lo cual es evidencia del anclaje del grupo funcional amino en el SBA-15.

Tabla 2. Composicion quimica del SBA-15 y SBA-15 funcionalizado.

SBA-15		SBA-15 funcionalizado	
Elemento	% wt	Elemento	% wt
O	4	O	48.22
Si	56.34	Si	28.78
C	-	C	17.13
N	-	N	5.87

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Para el espectro FT-IR de material SBA-15 sin modificar (Figura 4, línea azul) se observa una banda de absorción tenue alrededor de 3435cm^{-1} típica de las vibraciones de estiramiento de los grupos Si-OH(Chong & Zhao, 2003). De igual manera, se aprecian las bandas de absorción características de las vibraciones de flexión y estiramiento del enlace Si-O-Si a 1060 y 813 cm^{-1}. Mientras que para el SBA-15 funcionalizado (Figura 4, línea roja), de igual manera son visibles dichas bandas de absorción en 1056 cm^{-1}, 793 cm^{-1}. Sin embargo, en el SBA-15 modificado es posible notar 2 picos extra, encontrándose en 1577 cm^{-1} y 1488 cm^{-1}, bandas características de la flexión NH debido de la presencia de aminas primarias ancladas al soporte SBA-15, coincidiendo con los datos presentados por (Cortes, 2018).

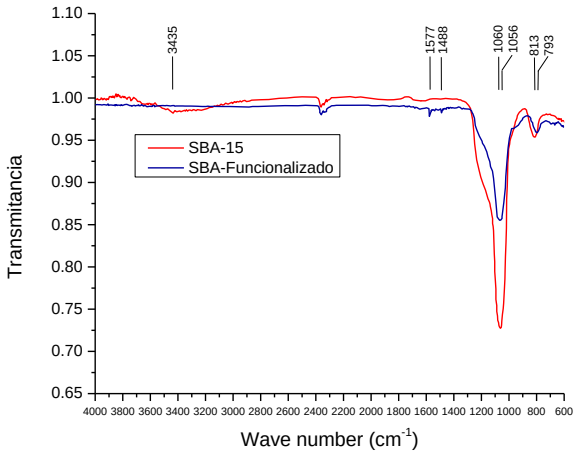


Figura 4. Espectros de FT-IR SBA-15 y SBA-15 funcionalizada.

Análisis Termo-gravimétrico

En el termograma del SBA-15 sin funcionalizar (Figura 5), se observa que el material es térmicamente estable de temperatura ambiente hasta los 53 °C, donde se observa la primera curva de pérdida en masa de más de un 24.05%, debido a la pérdida de humedad.

La segunda curva representa la pérdida (debido a la descomposición de compuestos orgánicos, particularmente del P123) del surfactante, que se dio a los 207 °C, teniendo una pérdida del 20.49% en masa (Borjón Adrián et al., 2022). En el caso del SBA-15 prístino, se observó una pérdida de apenas un 1.8% debido al agua fisisorbida en los poros del material. Una vez que la muestra fue funcionalizada, se observó un cambio de masa a baja temperatura del 1.8% debido a ligera humedad posteriormente, se registró una pérdida de masa del 4.3% debida la eliminación del tolueno utilizado como disolvente en el proceso de funcionalización, seguida de otra pérdida del 4% en masa a 347.30°C debida al desprendimiento de la amina anclada y finalmente, a 658.2°C se detectó una pérdida de masa del 9% adicional, atribuida a la completa descomposición de la amina. Lo cual concuerda con lo descrito por (González-Rodal et al., 2024).

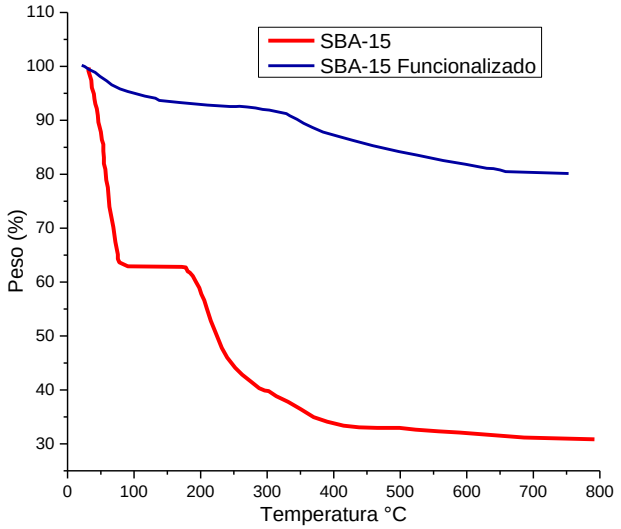


Figura 5. Termogramas de los materiales SBA-15 y SBA-15-funcionalizado.

Análisis de superficie de fisisorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción (Figura 6) de nitrógeno de los materiales SBA-15 sin funcionalizar y SBA-15 funcionalizado presentan la forma tipo IV de la clasificación de la IUPAC, con lazos de histéresis tipo H1 que comienzan y que son típicos de poros cilíndricos regulares y que son característicos de sílices mesoporosas.

El área específica disminuyó un 75% con la funcionalización y el volumen de poro también disminuyó por el anclaje del grupo orgánico, pero, el tamaño de poros aumentó un 27 % (Rayati et al., 2018).

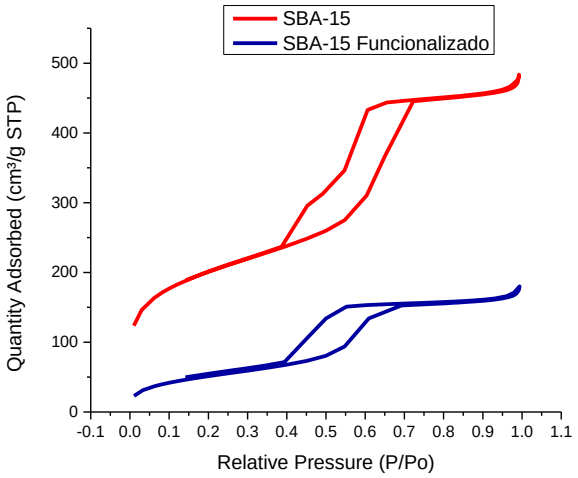


Figura 6. Isotermas de adsorción/desorción del SBA-15 y SBA-15-funcionalizada.

Los datos de las propiedades texturales tanto del SBA-15 prístino como funcionalizado, están contenidos en la tabla 3.

Tabla 3. Datos obtenidos del analisis de superficie del SBA-15 y SBA-15 Funcionalizado.

Muestra	Área BET (m^2/g)	Vol. de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
SBA-15	711.6903	0.726687	40.8429
SBA-15-APTES	179.0081	0.263247	54.7347

Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la figura 7 se muestran los diagramas de Nyquist para los sistemas de SBA-15 a) funcionalizado, b) sin funcionalizar y c) el acero al carbono 1018 en el medio corrosivo a temperatura ambiente.

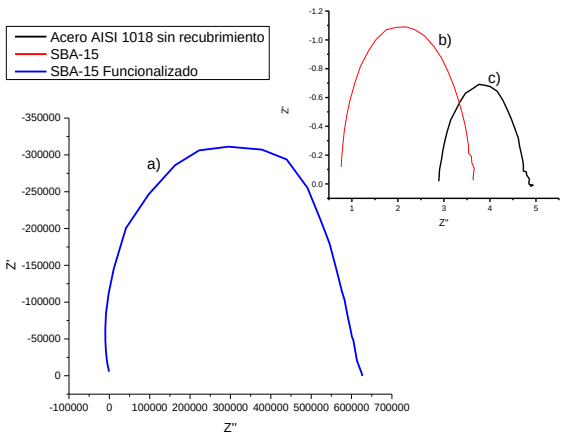


Figura 7. Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 y SBA-15 funcionalizado en 1M de HCl a 25 °C.

Para las 3 muestra se presentan los semicírculos deprimidos achatados típicos del proceso de resistencia a la transferencia de carga, para el SBA-15 funcionalizado donde a) se tiene el mayor diámetro de semicírculo siendo este el que mejor protege al material del medio agresivo, mientras que para las otras dos muestras el semicírculo es de menor tamaño, siendo su R_{ct}= 5 Ω/cm^2.

Curvas de polarización potenciodinámicas

En la figura 8 se presentan las curvas de polarización para los sistemas de SBA-15 funcionalizado, SBA-15 sin funcionalizar y el acero sin recubrir, para el sistema de HCl 1M a temperatura de 25°C, donde se puede observar que en la curva azul se tiene el mayor E_{corr} siendo de -511 mV, con respecto a la curva roja que es sin funcionalizar con un E_{corr} de -398 mV, teniendo una mayor velocidad de corrosión con respecto a la curva azul que es sin funcionalizar, mostrando que para el funcionalizado se tiene un comportamiento más noble y el no funcionalizado, presenta un comportamiento más activo. También se observa un desfase en las curvas tanto para la rama anódica como para la catódica. Para la curva del acero solo, sin SBA-15, se puede observar un comportamiento diferente a los que se presentan con el recubrimiento de SBA-15, pues en el sistema ocurren reacciones típicas del acero sumergido en el ácido, en este caso 1M de HCl.

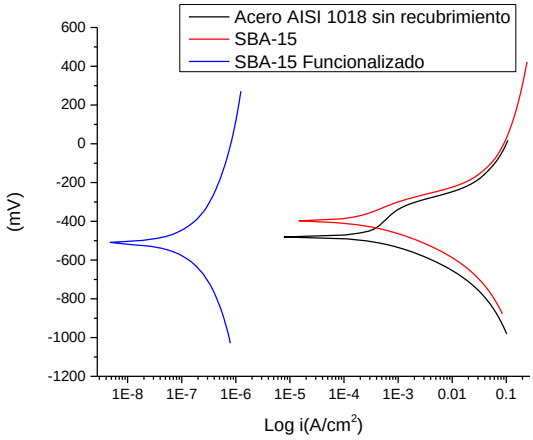


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámicas para el acero al carbón AISI 1018 a 1M de HCl y SBA funcionalizado, sin funcionalizar y blanco a 25°C. Pulido con papel abrasivo en grano 600.

Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) de las probetas metálicas

La micrografía de la figura 9 corresponde a la aleación previamente pulida antes de los experimentos de corrosión.

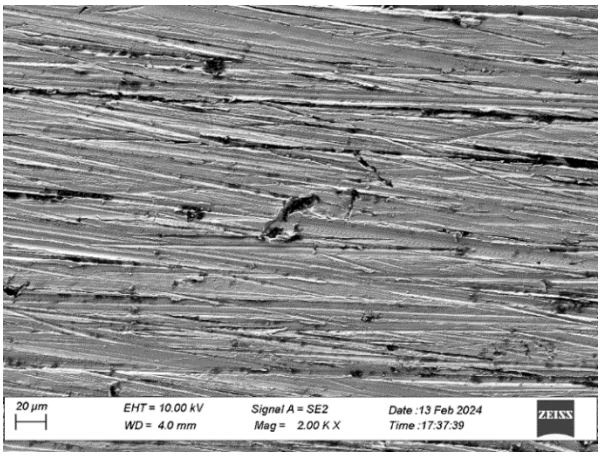


Figura 9. Micrografía MEB a 2 KX de la probeta de acero AISI 1018 pulida con papel abrasivo tamaño 600 a 25 °C.

En la micrografía de la figura 10 y figura 11, se observa la capa de SBA-15 depositada sobre la aleación pulida antes de sumergirse en la solución ácida. Puede apreciarse que los bastones del SBA-15 que se depositaron en forma de capa se aglomeraron de manera homogénea en la superficie del acero AISI 1018 creando un recubrimiento.

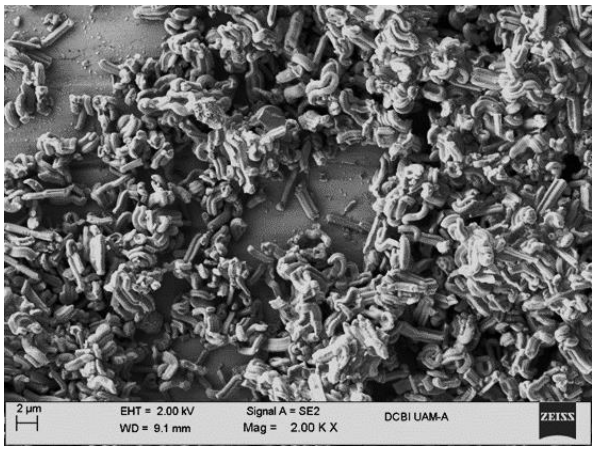


Figura 10. Micrografía MEB a 2KX del SBA-15 como recubrimiento del acero AISI 1018 A25 °C.

Con el recubrimiento de SBA-15 funcionalizado sobre la probeta del acero, se muestra tanto en la figura 12 como en la figura 13 que las películas obtenidas son de características igualmente homogéneas, generando una protección de la superficie.

Después de las pruebas electroquímicas, se observaron nuevamente las probetas de la aleación con y sin el recubrimiento cerámico. La figura 14 corresponde a la micrografía de la superficie sin recubrimiento y expuesta a la solución ácida, se puede observar el daño ocasionado por la corrosión.

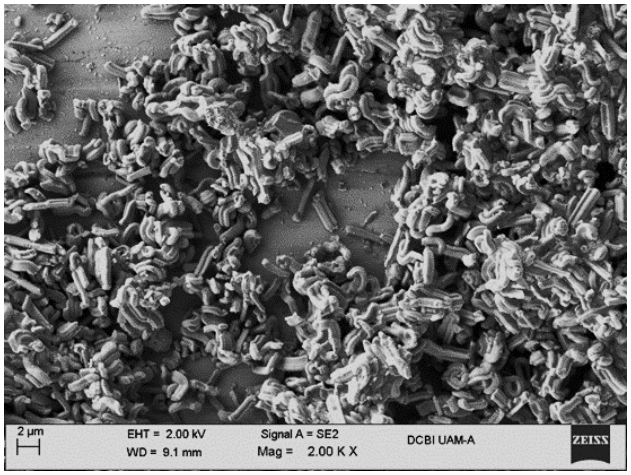


Figura 11. Micrografía MEB a 2KX del SBA-15 como recubrimiento del acero AISI 1018 A25 °C.

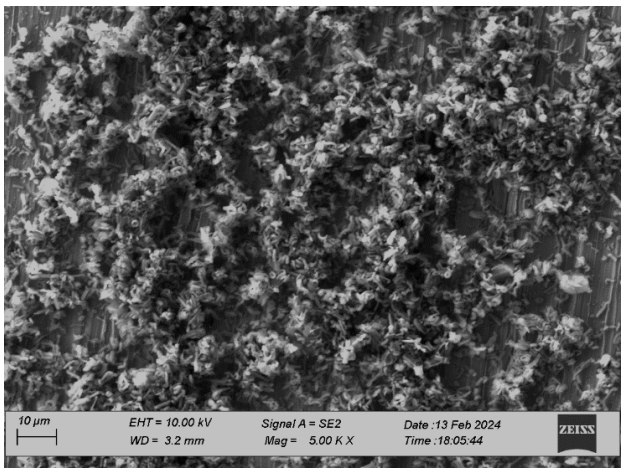


Figura 12. Micrografía MEB a 5 KX del SBA-15 Funcionalizado como recubrimiento del acero AISI 1018 a 25 °C.

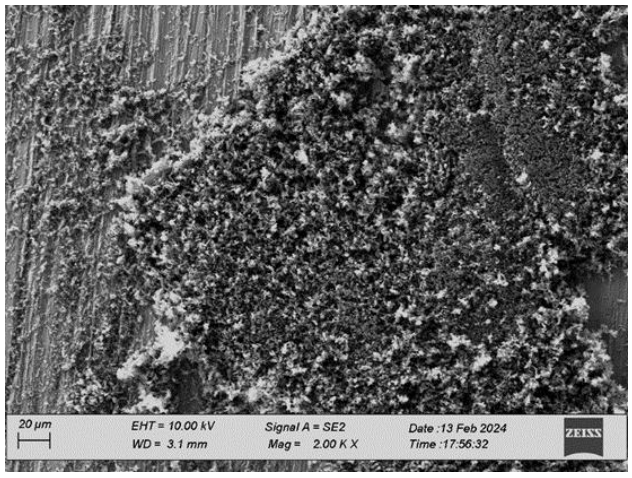


Figura 13. Micrografía MEB a 2KX del SBA-15 Funcionalizado como recubrimiento del acero AISI 1018 a 25 °C.

En la micrografía de la probeta recubierta con SBA-15 (Figura 15) se observó la casi completa destrucción de la cubierta protectora cerámica después de la prueba de EIS, se logran apreciar algunos bastones del SBA-15. Finalmente, la micrografía de la figura 16, correspondiente a la probeta protegida con el recubrimiento de SBA-15 funcionalizado, se observó una menor destrucción del recubrimiento cerámico y una menor cantidad de producto de corrosión.

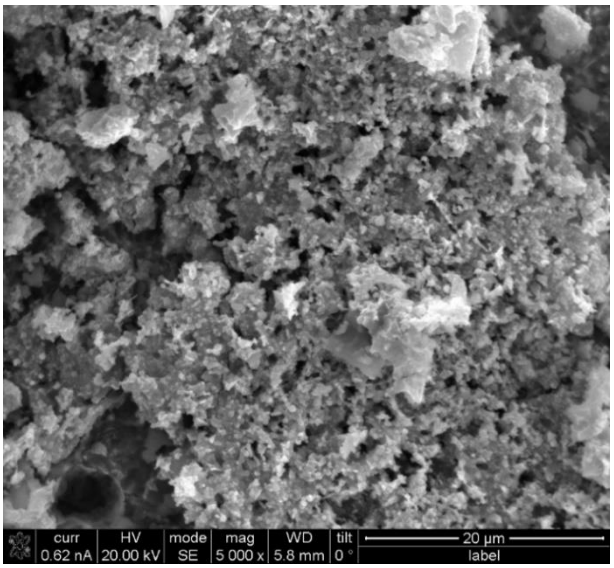


Figura 14. Micrografía MEB a 5KX del acero AISI 1018 sin recubrimiento y atacado por HCl 1M a 25 °C.

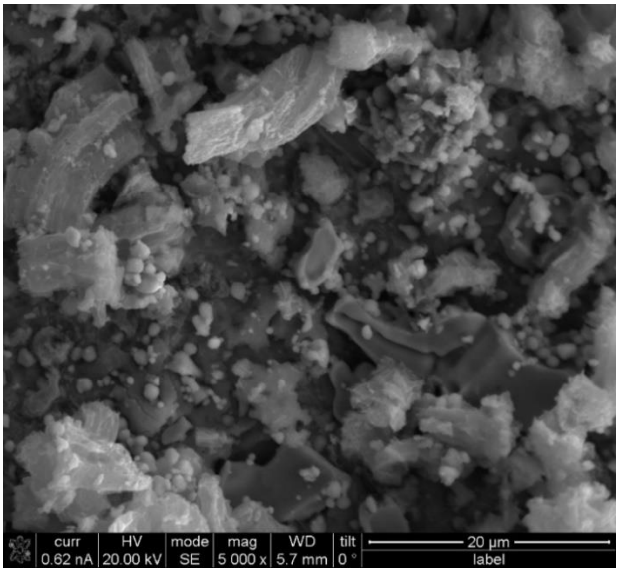


Figura 15. Micrografía MEB a 5KX del SBA-15 como recubrimiento del acero AISI 1018 y atacado por HCl 1M a 25°C.

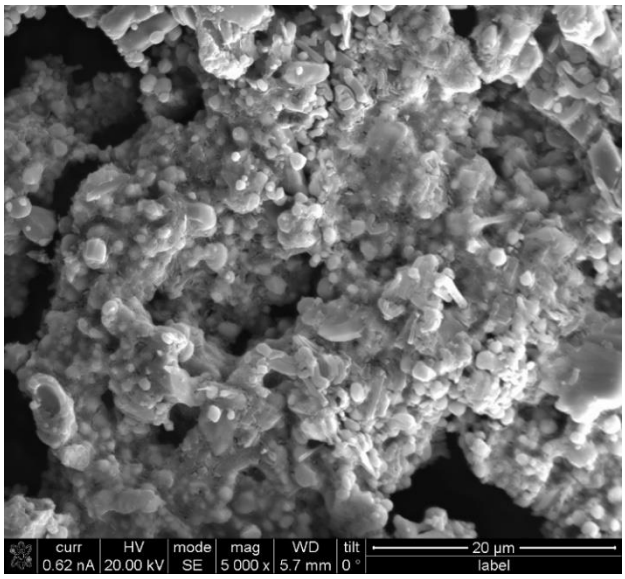


Figura 16. Micrografía MEB a 5KX del SBA-15 Funcionalizado como recubrimiento del acero AISI 1018 y atacado por HCl 1M a 25 °C.

La composición obtenida por EDS de las probetas recubiertas después de las pruebas electroquímicas se muestra en la tabla 4.

Es importante notar que la cantidad de cloro cuantificado en la probeta recubierta con el SBA-15 sin funcionalizar es mayor que con la funcionalizada, lo que se relaciona directamente con la cantidad de producto de corrosión obtenido después de sumergirlas en la solución ácida. Esto indica que funcionó más eficientemente el recubrimiento del SBA-15 funcionalizado lo que concuerda con los resultados de las pruebas electroquímicas.

Tabla 4. Análisis por EDS de las probetas antes y después de los experimentos de EIS.

Muestra	%Si	%O	%Cl	%V	%Cr	%Fe
Aleación con recubrimiento de SBA-15	0.7	11.3	5.1	1.7	24.7	56.5
Aleación con recubrimiento de SBA-15 Funcionalizado	2	4.7	1.5	2.8	46.6	42.5

Conclusiones

Se sintetizó SBA-15 y posteriormente se funcionalizó por la técnica de injerto "post síntesis" para la obtención de SBA-15 funcionalizado lo anterior, se demostró por las técnicas espectroscópicas, químicas, de superficie y térmicas correspondientes.

Con dicho material cerámico, se obtuvieron recubrimientos protectores de un acero AISI 1018 y se evidenció que el funcionalizar al material cerámico mesoporoso a base de sílice, tuvo un efecto positivo en la inhibición de la corrosión de la aleación de acero AISI 1018 en medio ácido.

Los resultados de las pruebas electroquímicas practicadas a las probetas de la aleación, nos confirmaron que es posible obtener un recubrimiento protector de una aleación de uso común, ya que tanto el SBA-15 y SBA-15 funcionalizado redujeron la actividad eléctrica en la superficie de las probetas, protegiendo una aleación de uso común y presente en la industria para la fabricación de piezas de maquinaria, lo cual es un aporte al estudio de metodologías útiles y aplicables para disminuir el proceso de la corrosión.

Agradecimientos

A los Laboratorios de Microscopía de la UAM-Azcapotzalco y del Instituto Mexicano del Petróleo. Al Laboratorio de Síntesis Orgánica G209 por el uso del equipo Potenciostato galvanostato. Al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales G213 por la infraestructura proporcionada. ETR, ERC y DAB agradecen al CONAHCYT por el reconocimiento SNII.

Referencias

Borjón Adrián, G., Rojas Eduardo, T., Arzaluz Mirella, G., & Beltrán Deyanira, Á. (2022). SBA-15 funcionalizado como un material sostenible útil en la retención de CO 2. *Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química*. http://revistatediq.azc.uam.mxAño8

Bowman, E., Thompson, N., Gl, D., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). International measures of pevention, application, and economics os corrosion technologies study. http://impact.nace.org/documents/Nace-Interna tional-Report.pdf

Chong, A. S. M., & Zhao, X. S. (2003). Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. https://doi.org/10.1021/jp035877

Cortes, M. O. (2018). Síntesis del catalizador sba-15-cu y su uso en la obtención de líquidos iónicos. http://zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/11191/6758/Sintesis_del_catalizador_Cortes_Gerardo_M_2018.pdf?sequence=1

Cruz, K. (2017). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de ZrO_2/SBA- 15 modificada con PO_4 *3-*. https://rinacional.tecnm.mx/jspui/handle/TecNM/3226

González-Rodal, D., Godino-Ojer, M., Palomino-Cabello, C., Turnes-Palomino, G., López-Peinado, A. J., & Pérez-Mayoral, E. (2024). Amino-grafted basic mesoporous silicas: a type of highly performant catalysts for the green synthesis of 2-amino-4H-chromenes. *Catalysis Today*, *430*. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114515

Martino, M. (2019). Análisis y obtención de morfologías en el material micro-mesoporoso *SBA-15*. https://hdl.handle.net/11185/7083

Ortiz, A. (2005). Estudio de una monocelda de combustible tipo pem mediante curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. https:// cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/158/1/Estudio%20de%20una%20monocelda%20de%20combustible%20tipo%20PEM%20mediante%20curvas%20de%20polarizacion%20y%20espectroscopia%20de%20impedancia%20electroquimica.

Rayati, S., Nafarieh, P., & Amini, M. M. (2018). The synthesis, characterization and catalytic application of manganese porphyrins bonded to novel modified SBA-15. *New Journal of Chemistry*, *42*(8), 6464–6471. https://doi.org/10.1039/c8nj00743h

Silva, I. M. F. C. R. e, Carrijo-Gonçalves, G. A., Barreto, L. S., Salay, L. C., Vinhas, G. M., Aoki, I. V., Tokumoto, M. S., & Capelossi, V. R. (2024). TEOS Silane Film Modified with SBA-15 Loaded with Cocoa Husk Extract as Pretreatment of ASTM 1008 Steel. *Materials Research*, *27*(suppl 1). https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2024-0025

Síntesis y estudio de propiedades eléctricas en $SrTiO_3$ dopado con magnesio

Chávez Martínez Margarita[1]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Salazar López Ricardo, 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]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7423-4278

Recibido:
28/abril/2024

Aceptado:
Aceptado:
30/septiembre/2024

Palabras clave:
Perovskita
$SrTiO_3$,
semiconductor tipo *p*

Keywords:
Perovskite
$SrTiO_3$,
p-type semiconductor

RESUMEN

Se estudió el mecanismo de conducción y resistencia eléctrica de la cerámica sintetizada. Primero se sintetizó $SrTiO_3$ mediante el método sol-gel a partir de $Sr(CH_3COO)_2$ y $C_{12}H_{28}O_4Ti$. Después, se agregó $Mg(CH_3COO)_2$ como precursor del agente dopante disuelto en CH_3CH_2OH. Los resultados indicaron que se trata de una fase cristalina tipo $SrTiO_3$ en todo el intervalo de temperaturas con dos polimorfos cúbico y tetragonal. Fue posible determinar que, con el 1% de Mg el polimorfo es cúbico y mayor al 2% de Mg el polimorfo es tetragonal a menor temperatura. Las fases cristalinas fueron determinadas por difracción de rayos-X (DRX). Por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) no se detectó presencia de fases secundarias. El tamaño de partícula fue de 2 a 4 μm. A temperatura ambiente se comportó como aislante, y como semiconducción tipo *p* al aplicar un voltaje de 1.3 a 12 $kVcm^{-1}$.

ABSTRACT

The conduction mechanism and electrical resistance of the synthesized ceramic were studied. $SrTiO_3$ was first synthesized by the sol-gel method from $Sr(CH_3COO)_2$ and $C_{12}H_{28}O_4Ti$. Then, $Mg(CH_3COO)_2$ was added as a precursor of the doping agent dissolved in CH_3CH_2OH. The results indicated that it is a $SrTiO_3$ type crystalline phase throughout the temperature range with two cubic and tetragonal polymorphs. It was possible to determine that, with 1% Mg the polymorph is cubic and greater than 2% Mg the polymorph is tetragonal at a lower temperature. The crystalline phases were determined by X-ray diffraction (XRD). By Scanning Electron Microscopy (SEM), no presence of secondary phases was detected. The particle size was 2 to 4 μm. At room temperature it behaved as an insulator, and as p-type semiconduction when applying a voltage of 1.3 to 12 kVcm-1.

Introducción

Una de las propiedades del $SrTiO_3$ que lo hace interesante, es la facilidad de aumentar el número de electrones al generar vacancias de oxígeno (Lin et al., 2014). Otra de sus propiedades es la de presentar fotoconductividad a temperatura ambiente en cristales deficientes de oxígeno. Esto sucede cuando los cristales son expuestos a la luz, es decir, se incrementa su conductividad eléctrica dos veces más. Posteriormente al amparo de la luz, la conductividad persiste varios días con un decaimiento casi insignificante. Por otra parte, si se tiene una elevada densidad electrónica se convierte en superconductor por debajo de los 0.35 K, es decir, 273.5°C (Tarun et al., 2013).

En 2020, Gabriel et al., publicaron un artículo relacionado a las propiedades espectrales de polarones de $SrTiO_3$ dopado con ZnO desde los primeros principios. Los cálculos se realizaron mediante la función de Green. En este estudio se observó una señal a 94 meV por debajo de la banda de conducción. Esto fue posible comprobarlo mediante espectroscopia de fotoemisión con resolución angular, esto es, una característica intrínseca del acoplamiento electrón-fonón en $SrTiO_3$. También fue posible observar una señal alargada en la función espectral para ZnO. Al aumentar el dopaje electrónico se manifestaron torceduras en la función espectral en frecuencias de fonones y una intensidad decreciente de la señal alargada de ZnO. También se asumió que la curvatura de la parte inferior de la banda de conducción se desvanece debido a los canales de dispersión electrón-fonón. Estos canales adicionales son habilitados por estados ocupados en niveles de dopaje suficientemente altos. Por esto la función espectral se convierte en una cuasipartícula más fuerte con una señal única e intensa, la cual posee una cierta estructura. También fue posible comparar la función espectral calculada a partir del enfoque de Migdal-Dyson por el método cumulante, este método permitió reproducir las características polariónicas experimentalmente (Gabriel et al., 2020). Esta es una de las contribuciones que se tienen en las estructuras tipo perovskitas, tales como $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ y específicamente en $SrTiO_3$ con la adición de algunos dopantes como se verá en este trabajo. De tal manera, que una cantidad apropiada de dopante puede mejorar las propiedades eléctricas en estos sistemas. También se puede decir, que las estructuras de perovskita son precursoras de las estructuras superconductoras.

Las estructuras tipo perovskitas ABO_3 o ABX_3 en las que A^{2+} corresponde a metales alcalinotérreos, que generalmente son Ca, Sr y Ba; B^{4+} que puede ser Ti, Pb, Sn y Si principalmente.

Los cationes 2+ son de mayor tamaño que los cationes 4+. Si la perovskita contiene oxigeno es un óxido complejo; si es X puede ser otro anión. La estructura de las perovskitas es de simetría cúbica, en la que los átomos B están en coordinación octaédrica, es decir, los átomos B están rodeados por seis oxígenos o seis aniones. En tanto que, los átomos A están en coordinación cuboctaédrica es decir están rodeados por doce oxígenos o aniones (Wells, 1978). Esto puede ser observado en la figura 1, generada con el programa Cariene V.3.

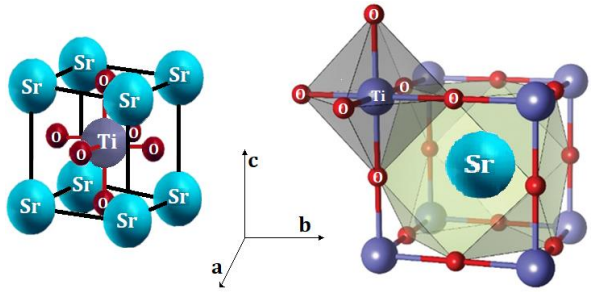


Figura 1. Estructura de la perovskita $SrTiO_3$.

Se denominan óxidos complejos por el desplazamiento de los octaedros y es por eso que su estructura se puede representar de las dos formas que se exhiben en la figura 1. Puede asumirse que el desplazamiento del octaedro es el responsable de los cambios en las propiedades químicas y físicas (Tilley, 2016).

Los tres compuestos naturales son: (1) la perovskita $CatiO_3$, descubierta por primera vez en 1839 en los montes Urales por Gustav Rose, se dio el nombre de perovskita en reconocimiento del mineralogista ruso L. A. Perovski (1792-1856). (2) la loparita que es un mineral de un óxido múltiple (Na, Ce, Sr) (Cs, Th) (Ti, $Nb)_2O_6$, o como (Na, TR) Ti_2O_6 y $(Ce, Na, Ca)_2$ $(Ti, Nb)_2O_6$ y (3) bridgmanita, que es un silicato de hierro (Mg, Fe) SiO_3. La bridgmanita es uno de los minerales más abundantes en el planeta Tierra. Su nombre es en honor al físico Percy Bridgman, Premio Nobel en 1964. En aquel año fue cuando él propuso que el manto profundo del Planeta Tierra está formado de este silicato de magnesio y hierro en un 93% (Dana y Ford, 1969).

En cuanto a propiedades, los materiales con estructura tipo perovskita poseen diversas propiedades teóricas y de aplicación. Por ejemplo: (1) la magnetorresistencia colosal (MRC), es la propiedad de algunos materiales principalmente óxidos basados en el manganeso, que les permite cambiar su resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético. (2) La ferroelectricidad en los dieléctricos no centrosimétricos, que poseen por lo menos dos estados de orientación diferentes.

Los cuales pueden ser intercambiados de uno a otro por la influencia de un campo eléctrico externo y cuya única diferencia es la dirección del vector de polarización.

Aun después de haber retirado el campo eléctrico la polarización se mantiene, lo que se podría explicar en función de una alimentación residual de dipolos permanentes, como ejemplo de material ferroeléctrico es la perovskita $BaTiO_3$. (3) Superconductividad, capacidad para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía (Bert ella., 2019).

Otras propiedades relacionadas, es el orden de carga, el transporte dependiente del spin, el alto poder térmico y la interacción de propiedades estructurales, magnéticas y de transporte. Estos compuestos se utilizan como sensores y electrodos de catalizador en ciertos tipos de pilas de combustible (SOFC o solid oxide fuel cell), también tienen posibles aplicaciones en dispositivos de memoria y en espintrónica, que es una tecnología emergente, que explota tanto la carga del electrón y de su spin. Es un estado de energía magnética débil (Miyata et al., 2017).

En el contexto de estos antecedentes, en el presente trabajo se realizó la síntesis y estudio de propiedades eléctricas en $SrTiO_3$ dopado con magnesio. Este estudio muestra la síntesis de un material compuesto preparado a partir de una dispersión de partículas de Magnesio y $SrTiO_3$, en una matriz epóxido, utilizando MgO como agente dopante del $SrTiO_3$.

El objetivo es evaluar las propiedades favorables hacia la polarización, relajación dieléctrica debido al movimiento catiónico y observar si esto está relacionado a la supresión en la permitividad dieléctrica.

Metodología

Los reactivos utilizados fueron de alta pureza marca Sigma Aldrich. Acetato de estroncio $Sr(CH_3CO_2)_2$, pureza 99.95%, CAS: 543-94-2, masa molecular 205.71 g/mol.

Isopropóxido de titanio (IV) $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, pureza 97%, CAS: 546-68-9, masa molecular 205.71 g/mol.

Acetato de Magnesio $Mg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, pureza 99%, CAS: 16674-78-5, masa molecular 284.22 g/mol.

Alcohol etílico CH_3CH_2OH, pureza 99.5%, CAS: 64-17-5, masa molecular 46.07 g/mol.

Síntesis del $SrTiO_3$ dopado con Mg por Sol-gel

La estequiometría y composición llevada a cabo fue $Sr_{1-x}Mg_xTi_{1-x/4}O_3$ (x = 0.001, x = 0.002 y x = 0.005% en peso Mg^{2+}). Para lo cual, se prepararon las siguientes disoluciones.

Solución 1

En un vaso de precipitados de 100 mL de capacidad, se disolvieron 2.0571 g de $Sr(CH_3CO_2)_2$, en 20 ml de agua destilada, se calentó suavemente a 45 °C para la disolución completa. El pH de la solución fue de 7.

Solución 2

En un vaso de precipitados de 100 mL de capacidad, se disolvieron 0.0844 g de $Mg(CH_3CO_2)_2$, en 10 ml de agua destilada, se calentó suavemente a 45 °C para la disolución completa. El pH de la solución fue de 7.

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad, se adicionaron 15 mL de etanol, luego se agregaron 2.5 mL de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ y se agitó vigorosamente. El pH de la solución fue de 6.

Solución 3

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad, se adicionaron 15 mL de etanol, luego se agregaron 2.5 mL de Ti $[OCH(CH_3)_2]_4$ y se agitó vigorosamente. El pH de la solución fue de 6.

Para todas las composiciones calculadas, se hicieron tres disoluciones, tal como se acaba de describir.

Formación del $SrTiO_3$ dopado con magnesio

Las disoluciones 1 y 2 fueron añadidas gota a gota a la disolución 3 bajo agitación vigorosa durante 10 minutos en una parrilla de calentamiento con agitación y placa de cerámica de 25 x 25 cm marca CORNING, con intervalo de temperatura de 40 a 45°C y velocidad de 200 RPM. Posteriormente, se evaporó el exceso de disolvente de la mezcla obtenida a 90°C en la misma parrilla. El producto se colocó en un crisol de porcelana de 25 mL de capacidad, marca COORSTEK. Así, el crisol se introdujo en una mufla marca THERMOLYNE de temperatura máxima de 1200°C. Los tratamientos térmicos fueron de temperatura ambiente a 500°C por 3 horas. Después a temperatura de sinterización 600°C durante 3 horas y luego a temperatura de reacción a 700°C durante 12 horas.

La cinética de las reacciones, así como la caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo por Difracción de Rayos-X de Polvos. El producto obtenido fue Mg-$SrTiO_3$. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue $CuK\alpha_1$ con λ = 1.54060 Å. La determinación de tamaño de cristalito se realizó con el programa PDF-4+ del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD), anteriormente llamado Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), que contiene los Powder Diffraction File (PDF).

El análisis de propiedades dieléctricas, se realizó por espectroscopía de impedancias. El analizador de impedancias es el modelo HP4192A de Hewlett Packard controlado por una microcomputadora HP85. Se trabajó en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz y de 20°C a 120°C en el intervalo de temperaturas. El voltaje aplicado en todos los casos fue de 1 Volt. Los estudios de morfología y determinación de tamaño de cristalito; se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 20.00 KX y alta tensión o diferencia de potencial de 5 kV y WD = 4.1 mm, tamaños de 2 y 5 μm. Se observó la morfología antes y después del dopante con Microscopía Electrónica de Barrido.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

La figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras sintetizadas por Sol-gel con x = 0.001, x = 0.002 y x = 0.005% en peso de Mg^{+2}.

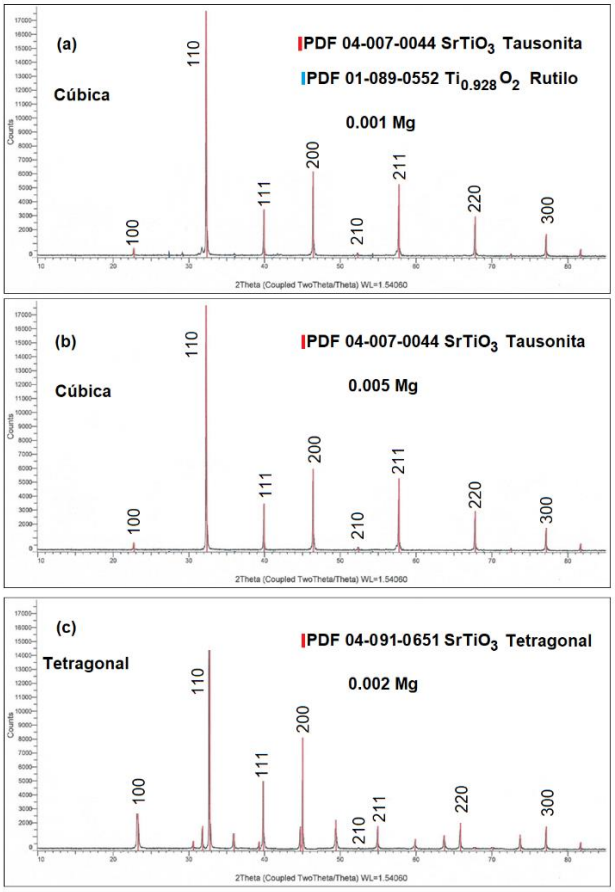


Figura 2. Patrones de difracción de Rayos X de $SrTiO_3$ dopado con Mg (a) 0.001% Mg y (b) 0.005% Mg.

La figura 2 comprueba que la fase que predomina es la Tausonita, es decir, $SrTiO_3$, ya que las cantidades de magnesio son mínimas. Se puede observar en (b) que con la composición de 0.005% en peso de Mg solo se observa la fase Tausonita. Es una fase pura de una solución solida de dos componentes $SrTiO_3$-Mg. Comprobado con la tarjeta PDF 04-007-0044 de la base de Datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997 – 2018).

Mientras que en (a) de 0.001% en peso de Mg se observa otra fase que corresponde al Rutilo $Ti_{0.928}O_2$ identificada con la tarjeta PDF 01-089-0552. Esto quiere decir que faltó más cantidad de Mg por lo que no pudo reaccionar todo el TiO_2. Así que la composición óptima fue la de 0.005% en peso de Mg. Para fines de una composición nominal se puede expresar como 1% y 5% de Magnesio. En ambos casos la estructura corresponde a una simetría cúbica, comprobado por los valores de (hkl). Posteriormente se probó con 2% de magnesio, es decir 0.002% en peso de Mg, lo que llevo a una fase tetragonal, esto es mostrado en la figura 2 (c). Al dopar la perovskita $SrTiO_3$ con ciertos metales ha conducido a nuevas funcionalidades y mecanismos intrínsecos en la estructura, activados por impurezas. En este contexto, los resultados por difracción de rayos X hacen que se pueda asumir que a partir de las sustancias utilizadas por el método Sol-gel fue posible obtener las fases cúbica y tetragonal a bajas temperaturas. Más adelante se espera realizar estudios de espectros vibracionales para ver si se forman dipolos o no. también sI hay movilidad de los átomos de Mg hacia el interior de los octaedros de la estructura.

Los datos de las 10 señales de difracción de rayos X de las fases cristalinas $SrTiO_3$ y Mg-$SrTiO_3$ como lo son: 2θ, distancias interplanares, intensidades y factores de estructura hkl se presentan en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Datos de las señales de difracción de rayos -X de $SrTiO_3$ y Mg- $SrTiO_3$ cúbicos.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	22.7518	3.39052	35	1	0	0
2	**32.3947**	**2.760**	**100**	**1**	**1**	**0**
3	39.9534	2.2546	19	1	1	1
4	**46.4683**	**1.9526**	**37**	**2**	**0**	**0**
5	52.3421	1.7464	21	2	1	0
6	**57.7828**	**1.5943**	**29**	**2**	**1**	**1**
7	67.8201	1.3807	17	2	2	0
8	72.5605	1.3017	11	3	0	0
9	77.1801	1.2349	10	3	1	0
10	81.7162	1.1774	4	3	1	1

En la figura 2 (c) son evidentes dos señales muy cercanas en 39.2906° 2θ y 39.9584° 2θ, lo que indica la formación de la existencia de fase tetragonal identificada con la tarjeta PDF 01-005-0626. Esto ocurrió con la composición x = 0.002% en peso de Mg o nominalmente 2% de impurezas de magnesio. También se nota un corrimiento en las señales de difracción, incluso aparición de otras señales. Por lo que se asumió que es debido a la formación de la fase tetragonal. Otro factor o variable que hace evidente este desplazamiento es la pequeña diferencia de radios iónicos de Mg^{+2} = 0.65 Å y Ti^{+4} = 0.68 Å. Esto podría llevar a que puedan acomodarse rápidamente los átomos de Magnesio en las posiciones del Titanio. Lo que más adelante podría estudiarse es si se liberan electrones, llevando a una polarización del material.

Tabla 2. Datos de las señales de difracción de rayos -X de Mg-$SrTiO_3$ tetragonal.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	23.2511	3.8306	15	1	0	0
2	30.0074	2.9769	5	1	1	2
3	31.9512	2.6029	10	0	1	3
4	**32.9687**	**2.7180**	**90**	**1**	**1**	**0**
5	35.9991	2.4993	7	0	0	4
6	39.2906	2.2962	3.5	0	2	0
7	**39.9584**	**2.2374**	**30**	**1**	**1**	**1**
8	44.8523	2.0213	10			
9	**45.0011**	**2.0127**	**50**	**2**	**0**	**0**
10	49.4853	1.8433	14	1	2	1
11	52.2015	1.7508	1.5	2	1	0
12	54.9993	1.6709	15	2	1	1
13	59.9872	1.5425	5	0	2	4
14	63.8411	1.4576	6	2	2	0
15	65.0958	1.4316	12	0	3	1
16	73.3854	1.2869	7.5	1	2	5
17	77.1501	1.2359	15	3	0	0
18	81.8012	1.1695	4	2	3	1

Los datos cristalográficos de la $SrTiO_3$-Mg fueron: celda unitaria cúbica, Grupo espacial Pm3m (221); con parámetros de red: a = 3.90520(4) Å; α = β = γ = 90°; Z =1; V = 59.56 $Å^3$; Densidad calculada D_x= 5.17 g/cm^3; D_{struc} = 5.12 g/cm^3.

Las distancias interplanares principales fueron: (6.360, 1.9526, 1.5943) Å e intensidades de difracción (100, 37, 29) ua; y factores de estructura hkl respectivos de: (110), (200), (211). Las Coordenadas atómicas y posiciones de Wyckoff se muestran en la tabla 3. (International Tables for X ray Crystallography, 2015, Wyckoff, 1922).

Tabla 3. Posiciones atómicas de Wyckoff para la $SrTiO_3$-Mg.

Átomo	Wyckoff	simetría	x	y	z
Ti	1a	m-3m	0.0	0.0	0.0
Mg	1a	m-3m	0.0	0.0	0.0
Sr	1b	m-3m	0.5	0.5	0.5
O	3d	4/mm	0.5	0.0	0.0

La figura 3 exhibe el modelo estructural para Mg-SrTiO3 generado con el software VESTA, (Momma y Izumi 2006 – 2024).

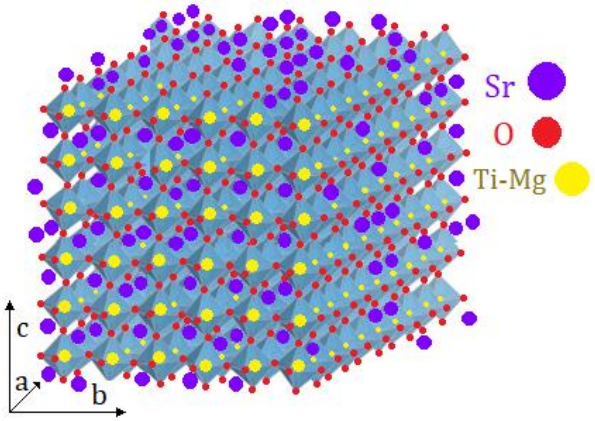


Figura 3. Estructura propuesta para Mg-SrTiO3 como una gran celda o supercelda generada con el programa VESTA versión 3.

Con la base de datos PDF-4+ fue posible determinar el tamaño de partícula, en este caso fue de 2 a 4 μm. (Minería de datos, ICCDD-PDF-4+. 2018)

Propiedades dieléctricas

Lo que también se puede discutir como resultado en este trabajo es que, con cantidades pequeñas de magnesio como impureza ocurrieron ciertos cambios en las propiedades dieléctricas.

La capacitancia de los dieléctricos de los capacitores cerámicos se ve afectada por la temperatura y el voltaje aplicado. También presenta valores más bajos de corriente de fuga (CC) y menor resistencia en serie (ESR). Los capacitores cerámicos tienden a ser no polares y, por lo tanto, pueden tener cualquier orientación en un diseño PCB. Esta es una razón por la cual son preferidos en aplicaciones de CA de alta frecuencia y potencia. Sin embargo, su baja ESR puede permitir transitorios fuertes en sistemas de potencia, algo que podría evitarse con capacitor de ESR controlado.

Los capacitores cerámicos se fabrican recubriendo dos lados de un pequeño disco cerámico con una película metálica, por ejemplo, con plata.

Después se apilan juntos en el empaque del capacitor. Un solo disco cerámico de 3 a 6 mm puede usarse para alcanzar una capacitancia muy baja. La constante dieléctrica Dk o ε, de los dieléctricos de los capacitores cerámicos es muy alta, por lo que se puede obtener una capacitancia relativamente alta en un empaque pequeño.

Los dieléctricos electrolíticos de tántalo, aluminio o de óxidos, son capacitores que se utilizan en circuitos donde la capacitancia requerida es muy alta. Son más estables en términos de capacitancia, tales como, tolerancias más ajustadas y variaciones de temperatura, son más estables a altos voltajes. Tiene ESR más altos que los capacitores cerámicos y no son polarizados.

Los capacitores cerámicos y su categorización están basados en la resistencia. Un capacitor cerámico depende de la fuerza dieléctrica, la cual determina el voltaje de ruptura en un dieléctrico del capacitor. La clase 1 de capacitores cerámicos, están hechos de óxidos con aditivos de Zn, Zr, Nb, Mg, Ta, Co y Sr. Estos capacitores se utilizan en aplicaciones que requieren un circuito de CA que será relativamente insensible a cambios de temperatura. La clase 2 son capacitores cerámicos hechos de un material dieléctrico a base de titanato de bario, el cual es sensible a la temperatura. Tienen una alta densidad de capacitancia, es decir, pueden alcanzar alta capacitancia en un volumen muy pequeño (Peterson, 2022).

En este contexto, es por ello que la capacitancia y el coeficiente de temperatura deben ser considerados en las mediciones. Tomando en cuenta que los dieléctricos de los capacitores se caracterizan en términos de su resistencia dieléctrica, que es la fuerza del campo eléctrico requerida para romper el dieléctrico.

Espectroscopia de impedancia

Mediante esta técnica experimental se caracterizó $SrTiO_3$ dopado con magnesio, que consistió en medir la impedancia aplicando una corriente eléctrica a distintas frecuencias para generar un espectro en el dominio de la frecuencia.

Para la realización de estas mediciones se fabricaron pastillas de Mg-$SrTiO_3$ de 1.5 mm de espesor y 13 mm de diámetro. Se utilizó una pastilladora y prensa Parr Instrument, modelo 2811.

Se utilizó el método de impedancias para corriente alterna y de esta forma fue posible caracterizar el comportamiento eléctrico y portadores de carga.

En la determinación de las propiedades dieléctricas, se midió su conductividad en función de la temperatura, en la que la conductividad está dada por la ecuación 1.

$$\sigma = c\, q\, \mu \qquad \text{Ecuación (1)}$$

donde

σ = Conductividad

c = Concentración de los portadores de carga

q = Carga

μ = Movilidad de los portadores de carga

Como la carga varía muy poco, entonces la conductividad está en función de la concentración y movilidad de los portadores de carga. Como la movilidad fue activada térmicamente fue necesario introducir la ecuación de Arrhenius de la ecuación 2.

$$\mu = \left[\frac{q d^2 \nu_o}{kT}\right]^{\exp\left[\frac{\Delta Gm}{kT}\right]} \qquad \text{Ecuación (2)}$$

donde

d = Distancia del salto del portador

ν_o = Frecuencia vibracional del portador en su sitio de la red

q = Carga

ΔGm = Barrera de energía libre para migración de portadores de carga

K = Constante de Boltzmann

Por otra parte, la movilidad μ, está relacionada al coeficiente de difusión del portador de carga D, por la relación de Nernst-Einstein mostrada en la ecuación 3.

$$\mu = \frac{q\, D}{kT} \qquad \text{Ecuación (3)}$$

Así, la fórmula de la conductividad está dada por la ecuación 4.

$$\sigma = \left[\frac{\nu_o^2\, q^2\, d^2}{kT}\right]^{\exp\left[\frac{\Delta Gm}{kT}\right]} \qquad \text{Ecuación (4)}$$

Siendo esta ecuación la que se aplicó para seguir el proceso de conducción de los portadores de carga térmicamente activado.

Experimentalmente se tomó el material a investigar como si fuera el dieléctrico de un capacitor de placas paralelas, entonces fue posible hacer el análisis de las curvas experimentales, en el plano de impedancias complejas en términos de circuitos equivalentes.

En este caso, se consideró que el circuito equivalente que podría describir mejor la respuesta eléctrica de las muestras debería involucrar solo elementos RC conectados en paralelo. Esto es, un semicírculo en el plano complejo descrito por la ecuación 5.

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - J\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$ Ecuación (5)

Donde J es la parte imaginaria, que se utiliza en lugar de **i** para evitar confusiones con la intensidad. Está representada e incluida en las ecuaciones 5 y 6.

$$J = \sqrt{-1}$$ Ecuación (6)

y la frecuencia angular ω, está representada por la ecuación 7.

$$\omega = 2\,\pi\,f$$ Ecuación (7)

f = frecuencia

R = puede obtenerse como el valor de la interacción en la región de bajas frecuencias del semicírculo con el eje real.

El cálculo de C puede hacerse utilizando la condición de la ecuación 8 que satisface el máximo del semicírculo.

$$\omega_{max}\, R\, C = 1$$ Ecuación (8)

En todos los casos el valor de C, calculado a partir del máximo de semicírculo, es del orden de pF/cm, siendo éste, el valor característico para los granos del material policristalino.

En la figura 4 se muestran las curvas experimentales características en el plano de impedancias complejas Z" *vs* Z´. La existencia de un solo semicírculo y un cálculo sencillo para el valor de la capacitancia involucrada es lo indicó que este semicírculo describe el comportamiento dieléctrico de los granos del material policristalino.

La constante dieléctrica ε, que es la permitividad relativa, se calculó con la fórmula de la ecuación 9.

$$\varepsilon' = \frac{C}{\varepsilon_0}$$ Ecuación (9)

$\varepsilon_0 = 8.854\ X10^{-14}\ \frac{F}{cm}$

C = $\frac{pF}{cm}$ es la capacitancia obtenida del máximo de las curvas de impedancia.

La curva experimental en el plano de impedanciasd complejas de la figura 4, muestra tendencia a a distribuirse sobre una linea vertical en la región de bajas frecuencias. Esto puede ser atribuido a un efecto de polarización a los electrodos, lo cual sería un indicio de la presensencia de portadores de carga de tamaño electrónco.

Este hecho lleva a concluir que los portadores de carga son principalmente electrones.

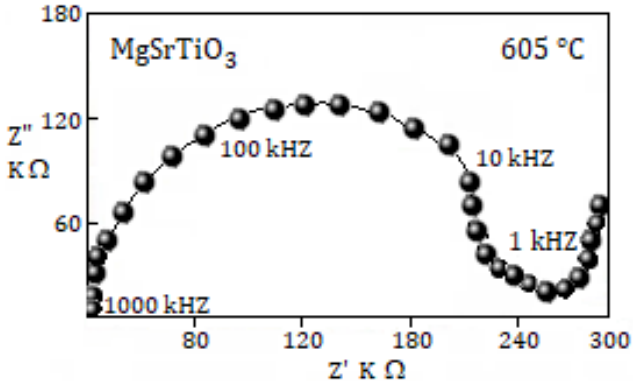


Figura 4. Curva experimental en el plano de impedancias complejas de Mg-$SrTiO_3$.

El comportamiento experimental de la conductividad se muestra en la figura 5, la cual es una represetación de Arrhenius. Se puede apreciar que la distribución de los datos experimentales muesta valores crecientes de la conductividad al aumentar la temperatura.

Las curvas experimentales muestran dos intervalos de comportamiento *cuasi* lineal, aunque hay una notable desviación. Esto es debido a la transformación cristalográfica de simetría cúbica a tetragonal.

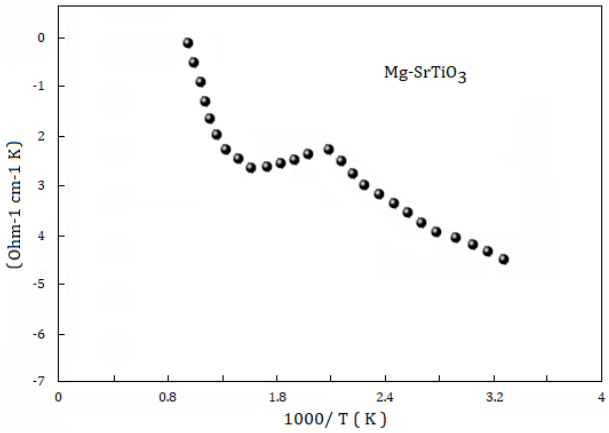


Figura 5. Curva de Arrhenius experimental de Mg-$SrTiO_3$.

Para el cálculo de la energía de activación se adoptó el criterio de excluir los puntos extremo, y así se aproximó a una distribución lineal. Se considero que es una buena aproximación debido a que así se calculó la energía de activación para la conducción y ciertamente el mecanismo de conducción es el mismo en todo el intervalo de temperaturas. En términos analíticos, esta distribución lineal de datos, se puede describir por la relación de la forma de la ecuación 10.

$$\sigma\, T = A^{\exp -\left(\frac{Ea}{KT}\right)}$$ Ecuación (10)

donde

σ (Ω cm)$^{-1}$ = Conductividad

Ea = Energía de activación para la conducción

A = Constante de proporcionalidad

K = Constante de Boltzmann

T (K) = Temperatura absoluta

En la tabla 4 se muestran los valores experimentales obtenidos para Ea y la constante A. Son los datos experimentales respecto a sus características dieléctricas.

Tabla 4. Características dieléctricas para las composiciones de Mg- $SrTiO_3$.

Fase cristalina	ε'	Ea(eV)	A(Ω^{-1} cm^{-1}K)
Mg-$SrTiO_3$ 1% de Mg	100	0.969	4.36
Mg-$SrTiO_3$ 2% de Mg	117	0.875	3.98
Mg-$SrTiO_3$ 5% de Mg	144	0.768	3.46

A partir de la figura 6 se puede deducir que el valor de la conductividad aumenta a partir de la gráfica de Arrhenius de Mg-$SrTiO_3$ 5% de Mg.

En este caso , en la región de bajas temperaturas la conductividad σ es del orden de 10^{-8} $(\Omega cm)^{-1}$, mientras que para Mg-$SrTiO_3$ 1% de Mg la conductividad es del orden de $10^{-4}(\Omega cm)^{-1}$ a bajas temperaturas.

Para temperaturas elevadas estos compuestos alcanzan volores de conductividad σ del orden de $10\text{-}^{4}(\Omega cm)^{-1}$. Esto implica que todos los compuestos pueden clasificarse como semiconductores.

La adición de impurezas de magnesio de 0.001 a 0.002 a la red de $SrTiO_3$ puede lograr aumentar la cantidad de electrones libres hasta de 10^{18} electrones libres en el mismo volumen en una muestra de 1 cm^3 y la conductividad eléctrica se incrementa en un factor de 10000 veces (Melvin y Mott, 2009).

Los datos experimentales se obtuvieron en forma de listado. Para cada temperarura, aparecen las componente real y compleja de impedancia, el valor instantaneo de la capacitancia y la frecuencia. Para investigar las carácterísticas ferroeléctricas.

En estos materiales se gráficaron los valores de la constante dieléctrica instantánea, ε', a diferentes frecuencias fijas y en función de la temperatura.

En la figura 6 el máximo de la curva ε'*vs* T significa que existe un cierto comportamiento ferroeléctrico en el intervalo de temperatura de 20 a 700°C

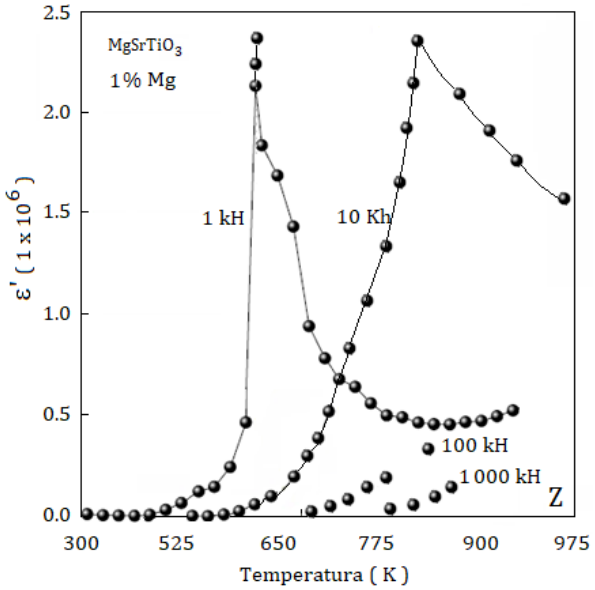


Figura 6. Curvas de permitividad *vs* temperatura para $SrTiO_3$- Mg1% a diferentes frecuencias.

Conductividad Método Van der Pauw

El método de Van der Pauw es una técnica para medir fácilmente la conductividad eléctrica. Así, se registra la caída de voltaje de una determinada corriente aplicada. Por lo que, la configuración de medición determina la resistencia eléctrica, que se puede convertir en conductividad. Para la conductividad se midió la resistividad ρ, que es su inversa, es decir, medición de la conductividad a partir de los valores de resistencia medidos por el método de cuatro terminales. Al medir la resistividad es posible obtener tres parámetros principales.

	Parámetros derivados
Resistividad ρ del material	1. Movilidad de Hall 2. Tipo de portador "p" o "n" 3. Concentración de portadores o densidad de portadores

Se conectaron cuatro electrodos de tungsteno en los bordes de la muestra siguiendo las geometrías de la muestra, tal como se muestra en la figura 7.

Para obtener la ecuación de la resistividad de Van der Pauw, se obtuvieron cuatro valores de resistividad. De acuerdo a la figura 7, se fueron tomando los valores de voltaje (V) y flujo de corriente (I) al ir combinando o ir eligiendo las terminales o puntas.

En esta figura las terminales de los números 1 y 2 son para el flujo de corriente; para el voltaje son 3 y 4. Obteniéndose así la Resistividad R_{1234}. Recordando que es el inverso, así, el voltaje queda en el numerador y el flujo de corriente en el denominador.

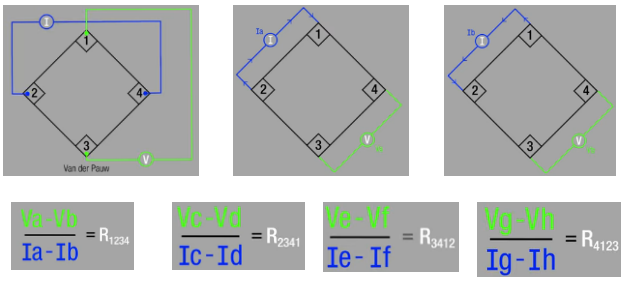


Figura 7. Representación de Van der Pauw para el cálculo de la resistividad.

De esta forma se obtuvieron los valores de resistencia de acuerdo con las ecuaciones 11, 12 y 13.

$$\left.\begin{matrix} R_{1234} \\ R_{2341} \end{matrix}\right\rightarrow \frac{\pi}{\ln 2} f t \frac{R_{1234} + R_{2341}}{2} = \rho 1 \qquad \text{Ecuación (11)}$$

$$\left.\begin{matrix} R_{3412} \\ R_{4123} \end{matrix}\right\rightarrow \frac{\pi}{\ln 2} f t \frac{R_{3412} + R_{4123}}{2} = \rho 2 \qquad \text{Ecuación (12)}$$

$$\frac{\rho 1 + \rho 2}{2} = \rho = \text{resistividad del material} \qquad \text{Ecuación (13)}$$

De manera similar se realizaron las mediciones para el espesor de la muestra para el flujo de corriente y el voltaje bajo la influencia de campos magnéticos positivos y negativos: B+ y B-. A esta medición se le conoce como el voltaje de Hall. Aquí el flujo de corriente es Ia, Ib, Ic, Id y el voltaje es Va, Vb, Vc, Vd, tal como se muestra en la figura 8, la cual muestra los pasos a seguir.

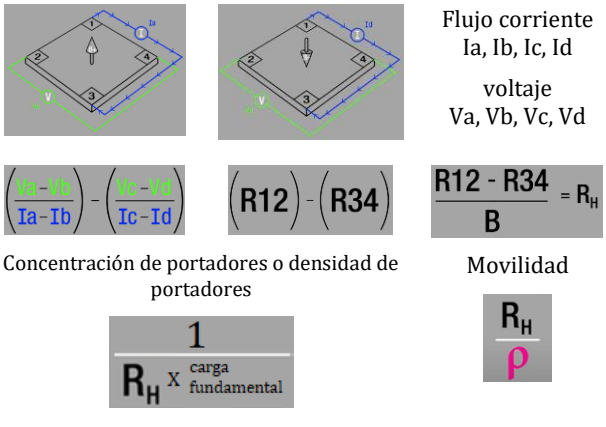


Figura 8. Representación de Van der Pauw para el cálculo de los valores de la concentración o densidad y movilidad de los portadores de carga,

Así se obtuvo la resistencia de corriente invertida en el campo positivo o R12, y la Resistencia de corriente invertida en campo negativo o R34.

Después se obtuvo el Coeficiente de Hall R_H. De esta manera, también fue posible obtener la concentración o densidad de portadores de carga y la movilidad de los portadores de carga, tal como se muestra en la figura 8.

Una vez obtenidos los valores de la resistividad y el coeficiente de Hall, se calculó la concentración de portadores o densidad de portadores. Se tomo el inverso del coeficiente de Hall multiplicado por la carga fundamental (e). La movilidad se calculó con el valor del coeficiente de Hall entre la resistividad. Esto también es mostrado en la figura 8.

El signo del coeficiente de Hall R_H describe el tipo de portador. Si es portador positivo +p, el portador es un agujero o hueco. Si el portador es -n, el portador es un electrón.

La figura 9 presenta la gráfica de ln(σ) *vs* 1/2kT, en la que, los valores de la temperatura fueron de 25°C a 262°C, es decir, de 298 a 535 K. Se realizó un ajuste de la pendiente de la recta con la ecuación 14.

$$\ln(\sigma) = \ln(K) + \frac{-E_g}{2} \cdot \frac{1}{k \cdot T} \qquad \text{Ecuación (14)}$$

De la ecuación 14 se despejo Eg para obtener el valor de la banda prohibida. También se consideró el error al graficar con el programa origin cuando se realizó el ajuste. Eg = 1.15 ± 0.03 eV.

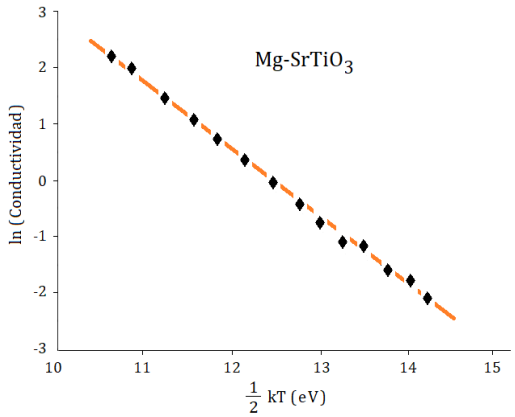


Figura 9. Representación gráfica de ln(σ) *vs* 1/2kT, en la que, los valores de la temperatura fueron de 25°C a 262°C.

Microscopía electrónica de barrido

La figura 10 muestra la morfología de $SrTiO_3$. La morfología de las partículas de la perovskita $SrTiO_3$ sin algún tratamiento térmico evidentemente no cambia al adicionar los iones de Mg^{2+} lo cual se puede observar en la figura 10 (a).

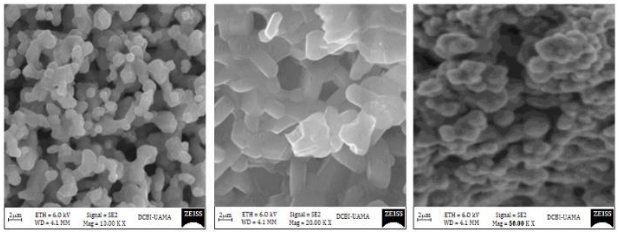


Figura 10. Morfología de (a) $SrTiO_3$ puro, (b) $SrTiO_3$ con 0.001% de Mg con magnificencia de 20 000 aumentos,
(c) $SrTiO_3$ con 0.001% de Mg con magnificencia de 50 000 aumentos y a 600°C.

Por loque se hizo un aumento mayor mostrado en la figura 10 (b) en donde se puede apreciar algunos canales los cuales son la evidencia que el Magnesio los ha creado. En 10 (c) se aumentó más la magnificencia y se aumentó la temperatura a 600 °C se ve un poco de fusión o es por el aumento exagerado en la magnificencia, pero los canales perduran.

Conclusiones

La síntesis por Sol-gel de las muestras para la formación del $SrTiO_3$ dopado con magnesio para obtener composiciones de 0.001, 0.002 y 0.005 de Mg, fue con la intención de llevar a cabo reacciones más suaves, que utilizando óxidos por el método convencional de reacciones químicas en estado sólido a altas temperaturas. Se obtuvieron fases puras bajo este método las cuales fueron comprobadas por difracción de rayos-X. Aunque solo se trabajó con tres composiciones del dopante, se puede decir que en esa línea de composiciones se lograron buenos resultados como un pequeño sistema denominado Mg-$SrTiO_3$.

En este sistema predominó la fase Tausonita que es la perovskita de estroncio $SrTiO_3$, por lo que se puede decir que se formaron soluciones sólidas. Para la composición 0.001de Mg así se obtuvo, pero para la composición 0.002de Mg apareció la fase TiO_2 Rutio, lo que indicó que se excedió la cantidad de Mg. Por lo tanto, la composición óptima fue 0.001 de Mg.

Lo que queda para pensar es la fase tetragonal que se obtuvo a bajas temperaturas. Adicionalmente a lo reportado en otros trabajos, se puede pensar que a temperaturas elevadas la entropía aumenta, por lo que hay un desorden atómico y la simetría es alta como la simetría cúbica. En tanto, a bajas temperaturas, la entropía de las moléculas disminuye, y los átomos se ordenan en una simetría más baja como la tetragonal, por una parte. Por otra parte, al dopar con Mg^{2+}, se cree que no se generen vacancias, pero si aumentan los portadores de carga 2+. Aun cuando solo se han estudiado y reportado $SrTiO_3$ con dopantes de carga 3+. Por lo que podría pensarse que, con los resultados obtenidos aquí, que si es posible que suceda. También puede ser que se generó un fenómeno paraeléctrico bajo la influencia de un campo eléctrico, es decir, que ocurre una polarización, la cual se pierde después de retirar el campo eléctrico.

Los datos cristalográficos obtenidos para Mg-$SrTiO_3$ Cúbico, Grupo espacial Pm3m (221), a = 3.90520(4) $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; Z =1; V = 59.56 $Å^3$; Densidad calculada D_x= 5.17 g/cm^3; D_{struc} = 5.12 g/cm^3. Las tres distancias interplanares principales fueron: (6.360, 1.9526, 1.5943) Å; e intensidades de difracción (100, 37, 29) ua; y factores de estructura hkl respectivos de: (110), (200), (211).

Para las propiedades dieléctricas fue posible obtener resultados con pequeñas cantidades de Mg^{2+} como dopante de 0.001 = 1%. Con las mediciones de impedancia con corriente alterna a diferentes frecuencias fue posible caracterizar el comportamiento eléctrico y portadores de carga. A bajas frecuencias la distribución fue en línea recta, lo que puede ser atribuido a un efecto de polarización hacia los electrodos lo cual fue un indicio de la presencia de portadores de carga de tamaño electrónico.

Al medir su conductividad en función de la temperatura, mostró algunos valores crecientes de la conductividad al aumentar la temperatura. También ocurrió una notable desviación que se asume que fue debido al cambio de simetría de cúbica a tetragonal. También se calculó la Energía de Activación para estimar la conducción.

Las principales características dieléctricas fueron: constante dieléctrica ε' = 100; energía de activación Ea = 0.969(eV); constante A = 4.36(Ω^{-1} cm^{-1}K). de las curvas de permitividad *vs* temperatura para para $SrTiO_3$ 2% de Mg a diferentes frecuencias se logró obtener la conductividad σ del orden de 10^{-8} $(\Omega cm)^{-1}$, mientras que para Mg-$SrTiO_3$ 1% de Mg la conductividad es del orden de $10^{-4}(\Omega cm)^{-1}$ a bajas temperaturas, lo que implicó clasificar como semiconductor.

De las mediciones de resistencia eléctrica ρ = 18.5 $(\Omega cm)^{-1}$ por el método de Van der Pauw fue posible obtener la conductividad σ = 0.054 10^{-3} Siemens/metro. Sus parámetros derivados, resultando, tipo de portadores = electrones "p"; Band Gap Eg = 1.15 ± 0.03 eV con un error relativo a 2.6% aproximadamente.

Agradecimientos

Se agradece a la DCBI, UAM Azcapotzalco por el financiamiento al proyecto de investigación: Estudio de materiales cerámicos tradicionales y avanzados.

Referencias

Bert J. A., B. Kalisky, Bell C., Kim, M. Hikita Y., Hwang H. Y., and Moler K. A. (2019). Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the $LaAlO_3/SrTiO_3$ interface. *Nature Physics*, 7(10):767–771, 10 2011. doi:10.1038/nphys2079.

Cutler Melvin and Mott M. F. (2009). Observation of Anderson localization in an electron GaAS. *Phiys. Rev.* 181, 1336.
DOI: https://doi.org/10.1103/Phys

Dana Eduard Salisbury y Ford Wiliam E. (1969). Tratado de Mineralogía, Con un tratado extenso sobre cristalografía y mineralogía física. 4ª. Edición. Editorial C. E. C. S. A.

Gabriel Antonius, Yang-Hao Chan and Steven Louie G. (2020). Polaron spectral properties in doped ZnO and SrTiO3 form first principles. *Phiys. Rev. Lett.* 111, 1103. Https://doi.org/10.1103/PhysRevReseach. 2.043296 American Physical Society.

ICDD-PDF International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, (2018). 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA.

International Tables for X ray Crystallography, (2005). Vol III Birmingham: Kynoch Press (present distributor D. Reidel. Dordrecht.

Lin X., Bridoux G., Gourgout A., Seyfarth G., Krämer S., Nardone M., Fauqué B., and Behnia K. (2014). Critical doping for the onset of a two-band superconducting ground state in $SrTiO_3$-δ. Physical Review Letters, 112(20), 207002. https://doi.org/10.1103/PhysRev Lett.112.207002.

Minería de datos, (2018). Base de datos PDF-4+, del International Centre For Diffraction Data (ICDD), International Union Crystallography (IUCr).

Momma Kichi and Izumi Fujio. (2006 -2024). Software VESTA Construcción de estructuras cristalinas. https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html.

Miyata Kiyoshi, Atallah Timothy L. and Zhu X.-Y. (2017). Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation. *Science Advances*, Vol. 3, No. 10, DOI: 10.1126/sciadv.1701469

Peterson Zachariah, (2022). Guía sobre dieléctricos de condensadores cerámicos y otros tipos.
https://resources.altium.com/es/p/guide-capacitor-dielectrics-and-ceramics

Tarun Maranie C., Selim Farida A. and McCluskey Mattew D. (2013). Persistent Photoconductivity in strontium titanate. *Phiys. Rev. Lett.* 111, 187403. Https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111187403 American Physical Society.

Tilley, R. J. D. (2016). Perovskites: Structure-Property Relationships, Wiley an sons First Edit. https://doi.org/10.5/13.5pt

Wells Alexander Frank, (1978). Química Inorgánica Estructural. Editorial Reverté

Wyckoff Ralph W. G. (1922). The Analytical Expressions of Results of the Theory of Space Groups, pp180, Washington, DC, Carnegie Institute of Washington

Electroquímica

Evaluación de inhibición a la corrosión del acero API 5L X52 en presencia de IRGAMET 42 en H_2SO_4 0.5M

Benítez Galván José Rodrigo, Ezeta Mejía Araceli, Ramírez Rodríguez Claudia, Corrales Luna Mónica, Rangel Olivares Francisco Ricardo, Cabrera Sierra Román

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM Ed.7, CDMX, 07738.

*Autor para correspondencia: aezetam@ipn.mx ORCID *: 0000-0001-6529-6592

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
20/agosto/2024

Palabras clave:
Inhibidor de corrosión, aminoácidos, electroquímica

Keywords:
Corrosion inhibition, aminoacids, electrochemical

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de inhibición del aminoácido IRGAMET 42 para el acero API 5LX52 en medio acido (0.5 M H_2SO_4) a temperatura ambiente. La eficiencia de inhibición se determinó mediante pruebas electroquímicas. Los análisis demostraron que con la adición del IRGAMET 42 al medio corrosivo, reduce significativamente la velocidad de corrosión del metal, bloqueando las reacciones de oxidación y reducción, por la adsorción espontánea de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del metal, obteniendo una eficiencia del 85.1%. EIS demostró que el aumento en la resistencia a la transferencia de carga es directamente proporcional a la concentración, obteniendo la mayor eficiencia a 75 ppm. El análisis termoquímico obedece a la isoterma de Langmuir indicando que la adsorción del IRGAMET 42 es mediante un proceso de químisorción. Las técnicas de análisis de superficie demostraron que el inhibidor formó una película protectora sobre la superficie del acero, mostrando una rugosidad y un menor daño con la adición del inhibidor de corrosión.

ABSTRACT

The amino acid IRGAMET 42 inhibition behavior was studied for API 5LX52 steel in an acid medium (0.5 M H_2SO_4) at room temperature. The analyses showed that the addition of IRGAMET 42 to the corrosive medium, significantly reduces the corrosion rate of the metal, blocking the oxidation and reduction reactions due to the spontaneous adsorption of the inhibitor molecules on the metal surface, obtaining an efficiency of 85.1. %. EIS demonstrated that the increase in charge transfer resistance is directly proportional to the concentration, obtaining the highest efficiency at 75 ppm. The thermochemical analysis obeys the Langmuir isotherm indicating that the adsorption of IRGAMET 42 is through a chemisorption process. Surface analysis techniques demonstrated that the inhibitor formed a protective film on the surface of the steel, showing roughness and less damage with the addition of the corrosion inhibitor.

Introducción

En la actualidad los yacimientos de petróleo y gas que entran en su etapa de madurez son propensos a problemas ocasionados por corrosión con un mayor impacto en daños materiales, costos operativos, seguridad y ambientales (Costa et al., 2023). Esto se debe a que los yacimientos están expuestos a distintos contaminantes por periodos prolongados. A pesar de que existen materiales altamente resistentes a diferentes medios corrosivos como es el caso del acero API 5LX52, es necesario implementar métodos de protección para mitigar la corrosión y mejorar las actividades preventivas, evitando accidentes operativos debido a las pérdidas ocasionadas por corrosión (NACE International, 2023; Oil & Gas Journal. 2023).

El uso de H_2SO_4 desempeña un rol importante en la industria petrolera, debido a que, en las diferentes etapas de refinamiento del crudo, las tuberías de transporte y almacenamiento se encuentran expuestas a este medio agresivo. Etapas como la neutralización de alcalinidad, limpieza de pozos y la mejora de la calidad del crudo son las que se encuentran más afectadas, debido a un alto contenido de H_2SO_4. El deterioro ocasionado por la presencia de este medio ha incrementado en los últimos años el interés de una búsqueda intensiva para encontrar las condiciones óptimas de prevención y control en los procesos de corrosión ocasionados por medios ácidos, buscando siempre la sustentabilidad y el cuidado al medio ambiente (Amin et al., 2007).

Uno de los métodos de prevención de corrosión más populares, económicos, eficientes y amigables con el medio ambiente, son los inhibidores de corrosión (IC), los cuales son sustancias químicas que se agregan en concentraciones muy pequeñas al medio agresivo, reduciendo la velocidad de corrosión de forma significativa (Ali y Al-Muhanna, 2020).

El uso de inhibidores orgánicos ha presentado buenas propiedades de inhibición, debido a que la mayoría de estos compuestos contienen electrones π y grupos funcionales como –C=C–, –OR, –OH, $–NR_2$ y –SH y heteroátomos como P, S, O y N, que facilitan la adsorción de estos compuestos en la superficie del metal (Migahed y Mohamed, 2023).

Por lo que en el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de inhibición de la molécula derivada de aminoácidos con forma molecular $C_{12}H_{18}N_4O_2$ (IRGAMET 42, figura 1) para el acero API 5LX52 en H_2SO_4 0.5 M.

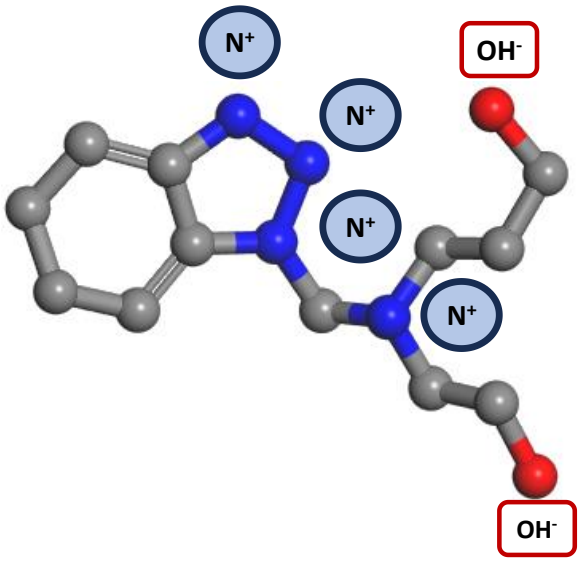


Figura 1. Estructura molecular IRGAMET 42.

Metodología

Mediciones electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un Potensiostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30, utilizando una celda convencional de tres electrodos. El sistema de celda consistió en un cilindro de acero API 5LX52 encapsulado en resina epoxi con un área de 0.541 cm^2 como electrodo de trabajo (WE), un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, el cual fue acoplado a un capilar de Luggin, con la finalidad de estar lo más próximo a la superficie del WE y una barra de grafito como contraelectrodo. Cada prueba se repitió por triplicado para garantizar la reproducibilidad.

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron a la misma temperatura (25° ± 0.1°C) utilizando soluciones frescas para cada prueba. Se obtuvieron curvas de polarización de Tafel en un rango de potencial de ±250 mV vs el potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad de barrido de 0.166 mV s^{-1} después de estabilizar el OCP (40min). La eficiencia del inhibidor ($\%EI_T$) derivada de la extrapolación de las pendientes de Tafel, se determinó mediante la siguiente expresión (Abbout, et al., 2023):

$$\%EI_T = \frac{j_{corr\ blanco} - j_{corr\ inh}}{j_{corr\ blanco}} \times 100 \qquad (1)$$

donde $j_{corr\ blanco}$ y $j_{corr\ inh}$ son la densidad de corriente de en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se llevaron a cabo en el rango de frecuencia de 100 kHz A 10 mHz con una amplitud de ± 10mV de pico a pico utilizando una señal sinusoidal de perturbación de ±0.01 V. Se determino el área de cobertura a partir de la siguiente expresión (El Caid, et al., 2024):

$$n(\%) = \frac{(R_{ct})^{-1} - (R_{ct(inh)})^{-1}}{(R_{ct})^{-1}} \times 100 \qquad (2)$$

donde R_{ct} y R_{ctinh} son la resistencia a la transferencia de carga en presencia y ausencia del IRGAMET 42.

Análisis superficiales

El análisis superficial del acero API 5LX52 se obtuvo mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis se realizó después de un tiempo de inmersión (120 h) en 0.5 M H_2SO_4 con y sin inhibidor para ambas técnicas. Para las micrografías se utilizó un microscopio SEM JEOL JSM-6701F. El análisis elemental de los productos de corrosión formados en la superficie de la muestra del acero se determinó mediante energía de dispersión de rayos X (EDS) acoplado al MEB. Se obtuvieron imágenes de AFM para explorar el perfil de rugosidad de la superficie del acero estudiado en presencia y ausencia de inhibidor después de 120 h usando Multimode 8 AFM (Bruker) en modo tapping. Los parámetros de rugosidad de la superficie se obtuvieron mediante el software NanoScope analysis versión 1.5.

Simulación dinámica molecular

La simulación se realizó utilizando el software Material Studio 6.0 de Accelrys Inc., USA. Las estructuras se construyeron y optimizaron utilizando el módulo de cálculo DMoI3. La estructura y optimización ayuda a describir las interacciones entre molécula/sólidos, siendo de gran aporte para el estudio entre el metal/inhibidor, esto permite establecer un posible mecanismo del proceso de corrosión/inhibición. La simulación nos permitió visualizar el orbital de más alta energía (HOMO), así como el orbital molecular de más baja energía (LUMO).

Resultados y discusión

Mediciones electroquímicas

Las curvas de polarización de Tafel obtenidas en ausencia y presencia en diferentes concentraciones de IRGAMET 42 para el acero API 5L X52 en H_2SO_4 0.5 M a 25°C, son mostradas en la figura 2, donde se observa que en presencia del IC a bajas concentraciones de 5 ppm y 10 ppm la densidad de corriente aumenta ligeramente con respecto a la muestra en ausencia de IC (blanco), lo cual puede ser atribuido, a que en concentraciones bajas del aminoácido los sulfatos presentes en el medio agresivo se anclen de manera natural sobre la superficie del metal, impidiendo el paso de las moléculas de IRGAMET 42 y promoviendo las reacciones de óxido/reducción. Por lo tanto, la velocidad de corrosión incrementa. Efecto contrario es observado a partir de concentraciones de 50 ppm, donde se observa una disminución en la densidad de corriente, dando paso a la formación de una película protectora sobre la superficie del metal, debido a que el mecanismo de disolución del metal en presencia del IRGAMET 42, fue modificado por la adsorción de moléculas de esté, bloqueando los sitios activos en el medio ácido, disminuyendo la velocidad de corrosión. Obteniendo el mayor grado de cobertura a 75 ppm.

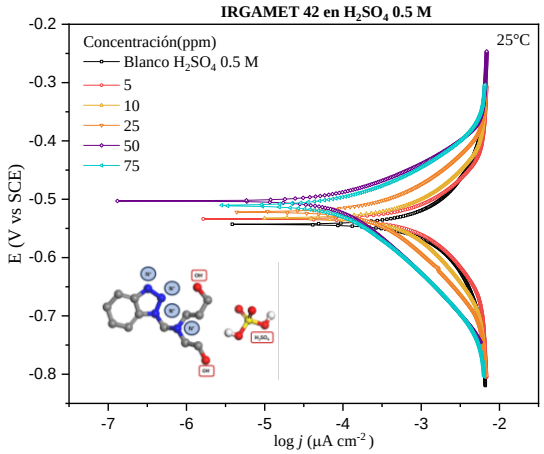


Figura 2. Curva de polarización del acero API 5L X52 en presencia de diferentes concentraciones de IRGAMET 42 en H_2SO_4 0.5 M.

Los valores obtenidos de la extrapolación de las pendientes de Tafel (Tabla 1), mostraron que la pendiente (β_c) disminuye con el incremento en la concentración del IRGAMET 42, los potenciales (E_{corr}) se desplazan hacia potenciales positivos. Sin embargo, el mayor desplazamiento se obtuvo de 38 mV. Estudios han reportado que, si el desplazamiento en el potencial es menor a 85 mV, se trata de un inhibidor de tipo mixto, es decir disminuye tanto la reacción anódica como catódica. Por lo que, se puede establecer que el IRGAMET 42 actúan como un inhibidor de tipo mixto, bloqueando reacciones de oxidación y reducción con tendencia a zonas anódicas. La adición del IRGAMET 42 en el medio ácido promueve la disminución tanto de la disolución del metal (parte anódica) como en la evolución del hidrógeno (parte catódica) mediante el bloqueo de sitios activos. La mayor eficiencia de inhibición se obtuvo a 75 ppm con un 85.1%, es evidente que la adición del IRGAMET 42 en H_2SO_4 0.5 M disminuye los procesos de corrosión, presentando un mayor efecto inhibitorio a partir de 25 ppm.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de curvas de polarización potenciodinámicas del acero API 5L X52 en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de IRGAMET 42 en H_2SO_4 0.5 M.

C (ppm)	$-\beta_c$ (mVdec-1)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	j_{corr} (µA cm-2)	EI_T (%)
Blanco	211	539	1.24E-03	-
5	150	534	1.14E-03	8.2
10	234	532	1.05E-03	15.2
25	151	522	6.55E-04	47.1
50	121	511	2.00E-04	83.5
75	123	501	1.84E-04	85.1

Los procesos que ocurren en la interfase API 5L X52/ H_2SO_4 0.5 M, en ausencia y presencia del aminoácido IRGAMET 42 fueron evaluados mediante la técnica de EIS. El diagrama de Nyquist, figura 3, muestra un comportamiento típico de un sistema de corrosión de un metal en medio ácido. En el diagrama se puede observar que a medida que se incrementa la concentración del IC, el diámetro del semicírculo incrementa. El diámetro está asociado al valor de la resistencia a la polarización (R_p), considerando que esta resistencia toma en cuenta la contribución de la R_{ct}, la resistencia de la película, entre otros fenómenos resistivos. El incremento en el diámetro es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es decir, un incremento en su valor indica una disminución a la velocidad de corrosión (El Ibrahimi., 2022).

Los espectros de impedancia fueron ajustados mediante el software NOVA 2.1.5 con el circuito equivalente $R_s(R_pCPE)$, mostrado en la figura 4, donde R_s es la resistencia de la solución, R_p es la resistencia a la polarización y CPE es el elemento de fase constante. Este elemento es definido como (Lazrak, et al., 2023):

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(iw)^{-n} \quad (3)$$

donde Q es el coeficiente de proporcionalidad o admitancia, w es la frecuencia angular en $rads^{-1}$, i es la unidad imaginaria, $i^2 = -1$, y n es el exponente del CPE, el cual permite conocer la heterogeneidad o rugosidad de la superficie. Dependiendo del valor de n, el CPE puede representar la resistencia (n = 0, Y_o = R), la capacitancia (n = 1, Y_o = C), la inductancia (n = -1, Y_o = L) o la impedancia de Warburg (n = 0.5, Y_o = W) (Branzoi et al, 2002).

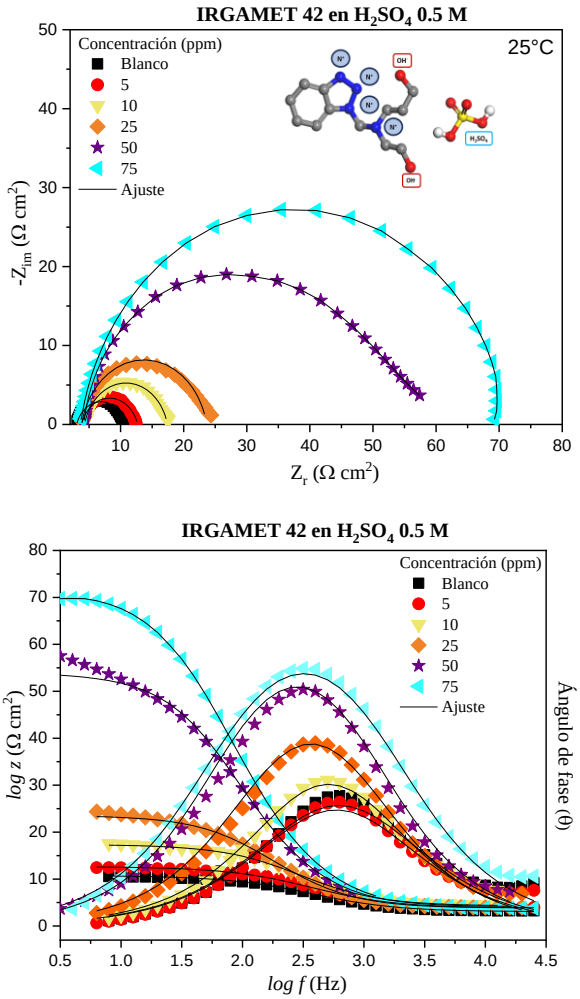


Figura 3. Diagrama de Nyquist y Bode (Fase y Ángulo) del acero API 5L X52 en presencia de diferentes concentraciones del inhibidor de corrosión API 5L X52 en H_2SO_4 0.5 M.

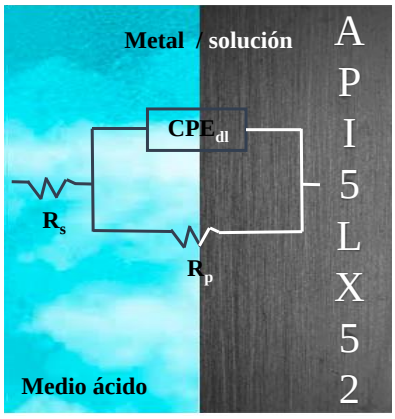


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente.

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia se muestran en la tabla 2. Para determinar el valor de la capacitancia asociada al semicírculo se consideró el parámetro de la admitancia (Q) debida al CPE con la capacitancia interfacial, y para su cálculo se consideró la ecuación, que establece la relación entre dichos parámetros, así como la eficiencia calculada a partir de la resistencia a la trasferencia de carga de acuerdo con la siguiente ecuación (Singh, A., 2024):

$$C_{dl} = (Y_0 2\pi f_{max})^{n-1} \quad (4)$$

El espesor de la capa protectora, d, está relacionada con la C_{dc}, de acuerdo con la siguiente ecuación (Alamiery, A., 2021):

$$C_{dc} = \varepsilon\varepsilon_0/d \quad (5)$$

donde ε es la constante diélectrica de la capa protectora y ε_0 es la permitividad del espacio libre. La eficiencia de inhibición se calculó a partir de la siguiente ecuación (Boussalem, et al., 2023):

$$EI_{EIS}(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} * 100 \quad (6)$$

donde R_p y R_p^0 es la resistencia de transferencia de carga en presencia y ausencia de inhibidor, respectivamente.

Se observa que a medida que se incrementa la concentración del IC los valores de R_p se incrementan. Los valores de n que indican el estado de la superficie puede caracterizar diferentes fenómenos como la heterogeneidad de la superficie resultante de la rugosidad de esta, la distribución de los sitios activos, la disolución de metal, presencia de impurezas, adsorción del inhibidor o formación de una capa porosa, representado varios valores. En la tabla 2 se puede observar que, para el caso del IRGAMET 42 el menor valor fue de 8.4 Ω cm^{-2}, correspondiente a la solución en ausencia del IC (blanco) en presencia de 0.5 M H_2SO_4, esté valor indica una alta densidad de corriente, por lo tanto, una velocidad de corrosión elevada, con una superficie no homogénea, resultante de un ataque uniforme y un mayor daño superficial, dando paso a la formación de productos de corrosión. La formación de esta capa de productos de corrosión crea una cierta resistencia a la transferencia de carga, no obstante, esta no inhibe de forma eficiente la corrosión del metal solo la disminuye. En presencia del IC, la R_p se incrementa obteniendo el mayor valor a 67.5 Ω cm^{-2} a 75 ppm, este valor indica que el inhibidor minimiza los procesos corrosivos. Para el valor del parámetro n se observa que incrementa con respecto a la concentración del IC, indicando una superficie menos rugosa y, por tanto, más homogénea, dando evidencia de la adsorción del IC sobre superficie.

Los valores de C_{dl} disminuyen con el incremento de la concentración; debido a la sustitución de moléculas de agua por moléculas de inhibidor en la capa de Helmholtz y un cambio en la constante dieléctrica (Boukamp, 1989), confirmando la eficiencia de inhibición. De este análisis puede deducirse que las moléculas de IC sustituyen a moléculas de agua para formar una capa de IC protectora sobre la superficie.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos por mediciones de EIS para el acero API 5L X52 en H_2SO_4 0.5 M.

C (ppm)	C_{dL} (μ cm^{-2})	N	R_{tc} (Ω cm^2)	EI_{EIS} (%)
Blanco	613	0.87	8.4	-
5	623	0.85	8.7	3.3
10	531	0.89	12.8	34.5
25	502	0.89	19.2	56.4
50	463	0.91	46.9	82.2
75	405	0.87	67.5	87.6

Análisis Superficiales

El estudio se realizó para la concentración que presento la mayor eficiencia de inhibición obtenida mediante las pruebas electroquímicas (75 ppm en 0.5 M H_2SO_4). Los análisis MEB fueron desarrollados a una amplificación de 1000X. En la figura 5a se muestra la micrografía de la superficie del acero API 5L X52 antes de la inmersión en el medio ácido. Se muestra que la superficie presenta una topografía uniforme y con líneas provocadas por el desbaste mecánico de lija grado 600. El EDS muestra los picos característicos del hierro.

En la figura 5b se observa la morfología del acero que fue expuesta al medio corrosivo de 0.5 M H_2SO_4 después de 120 h de inmersión en ausencia de inhibidor. La superficie muestra la formación de productos de corrosión y una superficie severamente dañada, con pérdida de su homogeneidad obedeciendo a el tipo de corrosión uniforme, confirmando la pérdida de masa de manera homogénea.

Los espectros de EDS muestran señales correspondientes al oxígeno y al azufre, característicos de los productos formados. Cuando se adiciona 75 ppm de IRGAMET 42 en H_2SO_4 0.5 M, figura 5c se observan dos zonas diferentes, una donde la superficie está menos dañada, y otra en la que se observa una superficie más dañada e incluso se observa la presencia de productos de corrosión, lo cual confirma que este compuesto inhibe el proceso de corrosión del acero API 5L X52 bajo las condiciones estudiadas.

Sin embargo y respaldado con las pruebas electroquímicas obtenidas, se obtuvo un 85.1% de eficiencia, demostrando que la película que forma el inhibidor es inestable y por ello en el análisis superficial se observan áreas con procesos de corrosión.

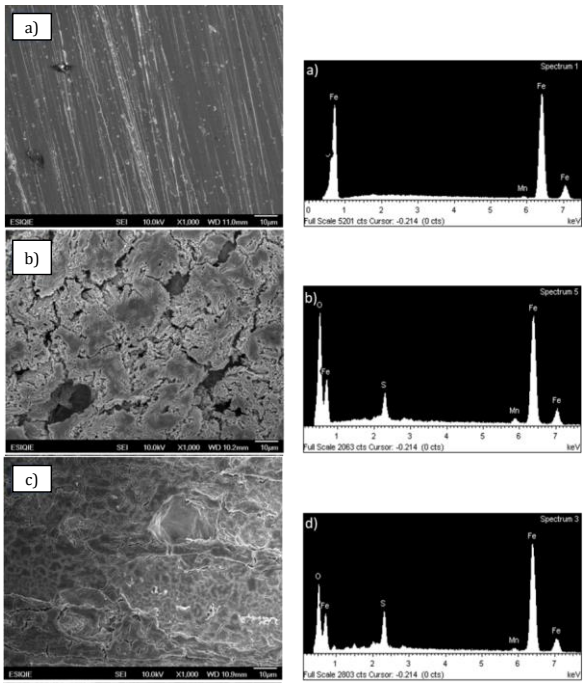


Figura 5. Micrografías MEB y espectro EDS de ***a)*** acero API 5L X52 (desbaste 600), ***b)*** API 5L X52 + 0.5 M H_2SO_4 y ***c)*** API 5L X52 + IRGAMET 42 + H_2SO_4 0.5 M.

La técnica de AFM en la figura 6 se observan las imágenes de alta resolución y tridimensionales obtenidas para los testigos metálicos del acero API 5L X52 en ausencia (H_2SO_4 0.5 M) y presencia (75 ppm) a 25 °C. En la figura 6a presenta una topografía severamente corroída y con productos de corrosión, la presencia de valles y picos profundos indicando su alto grado de rugosidad. En la figura 6b en presencia del inhibidor se observan superficies más suaves y lisas con un menor daño. La adsorción del IRGAEMT 42 promueve una superficie más homogénea que en su ausencia debido a la formación de la película que actúa como barrera.

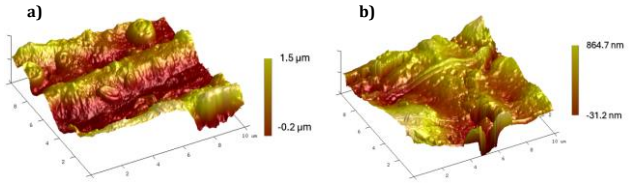


Figura 6. Imágenes de AFM del acero API 5L X52 en presencia y ausencia del IC, ***a)*** acero API 5L X52 en presencia de H_2SO_4 0.5 M y ***b)*** 75 ppm de IRGAMET 42 + en H_2SO_4 0.5 M, después de 120 h de inmersión.

Se calculó la rugosidad promedio (Ra) de la superficie del acero API 5L X52 en ausencia y presencia de IC. En ausencia del IRGAMET 42 es de 339 nm en H_2SO_4 0.5 M, en tanto que en presencia es de 168 nm. Es decir, la rugosidad se reduce significativamente al adicionar el IC al medio agresivo. Este efecto se atribuye a la formación de la película del inhibidor adsorbido, pero también es evidente, que la película formada no fue homogénea quedando sitios sin recubrir por lo que en ellos se presentan procesos de corrosión.

Simulación dinámica molecular

El estado geométrico de los orbitales moleculares: HOMO (último orbital molecular ocupado) figura 7 a) y LUMO (primer orbital molecular virtual) figura 7 b) fueron determinados, así como los valores de sus energías E_{HOMO} y E_{LUMO}. Adicionalmente se calcularon los parámetros químicos: momento dipolar (μ), potencial de ionización (I) afinidad electrónica (A), dureza (η) y suavidad (σ) y se muestra en la tabla 3. Los valores de la E_{HOMO} para el IRGAMET 42 demostraron que el compuesto tiene la capacidad para donar electrones a la superficie metálica, mientras que los valores menores de E_{LUMO} indicaron que presenta una mayor facilidad de la molécula para aceptar electrones.

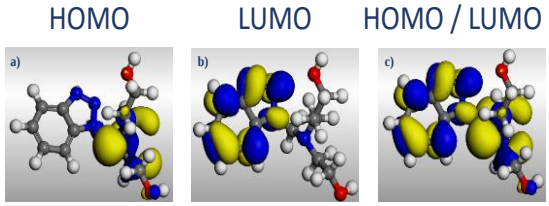


Figura 7. Estructura optimizada de IRGAMET 42, ***a)*** HOMO, ***b)*** LUMO y ***c)*** el total de las energías entradas para la molécula.

Tabla 3. Parámetros químicos cuánticos calculados para IRGAMET 42.

Parámetros	IRGAMET 42
E_{HOMO} (eV)	-0.1664
E_{LUMO} (eV)	-0.0479
Potencial de ionización, I (eV)	0.1664
Afinidad electrónica, A (eV)	0.0479
Dureza (η)	0.4765
Suavidad (σ)	2.098
ΔN	7.0396

Los valores menores obtenidos de ΔE demuestra que la molécula tendrá un buen desempeño como IC y la transferencia de electrones se dará de manera espontánea.

De los parámetros químicos obtenidos indicaron que es una molécula suave, por lo que puede ofrecer electrones más fácilmente que las moléculas duras. La fracción de electrones transferidos de la molécula a la superficie metálica (ΔN) se calcula por el método de Pearson.

La diferencia en las electronegatividades entre los dos sistemas (superficie metálica y molécula inhibidora) es responsable de la correspondiente transferencia de electrones, la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento en la capacidad de donación de electrones de la molécula hacia la superficie del metal. La fracción transferencias de electrones a la superficie metálica se calcula mediante la siguiente ecuación (Rasul, et al., 2023):

$$\Delta N = \frac{I_{Fe} - I_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (7)$$

donde I es la electronegatividad y η es la dureza. Para el Fe, los valores teóricos de I_{Fe} y η_{Fe} son de 7 eV y 0 ev, respectivamente. Los valores obtenidos de ΔN son positivos lo que indica que la molécula dona su electrón a la superficie de Fe, formando un enlace covalente. Por lo que, estos resultados proponen que el IRGAMET 42 puede presentar buenas eficiencias de inhibición.

Mecanismo de inhibición

El proceso de inhibición a la corrosión en H_2SO_4 0.5 M da inicio después de la disolución de la película de óxidos/oxihidróxidos de hierro formada por la corrosión, los cambios en la densidad de corriente tienden a ser menores debido a la formación de productos de corrosión de tipo Fe_xO_y y FeOOH, los cuales dificultan la difusión de iones sulfatos a la superficie del acero, estos podrían interactuar con las moléculas de IRGAMET 42.

En una solución ácida, los aminoácidos existen predominantemente como especies protonadas para proporcionar especies catiónicas, atacando predominantemente a los átomos de nitrógeno. Estos cationes pueden adsorberse directamente en los sitios catódicos de la superficie del acero bajo carbono y disminuir la evolución de hidrógeno. Por otro lado, es probable que la adsorción en sitios anódicos tenga lugar a través de los electrones π y los pares libres de electrones libres presentes en los heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno) que minimizan la disolución anódica del acero dulce. Sin embargo, los restos del IRGAMET 42 adsorbidos aceptarán electrones de átomos de hierro y se neutralizarán.

Los átomos de nitrógeno se protonan fácilmente, por lo que pueden donar sus electrones no enlazantes a los orbitales *d* de los átomos de hierro de la superficie para formar enlaces coordinados.

Las posibles reacciones que se están llevando a cabo durante los procesos de adsorción en H_2SO_4 0.5 M se presentan a continuación:

$$Fe[(H_2O)_nSO_4^{-2}]_{ads} + IC^+ \; Fe[(H_2O)SO_4^{-2}(IC^+)] \quad (8)$$

Donde: IC⁺ = IRGAMET 42

$$Fe[(H_2O)_nSO_4^{-2}]_{ads} + IR^+Fe[(H_2O)SO_4^{-2}(IC^+)]_{ads} \rightarrow [Fe(H_2O)_nSO_4^{-2}]_{ads}IC^+ + e^- \rightarrow [([Fe(H_2O)_nSO_4^{-2}]IC^+)^-]_{ads} \quad (9)$$

La adsorción del IRGAMET 42 se ve influenciada por su estructura electrónica, factores estéricos, aromaticidad y electrones donantes que favorecen sitios de unión con la superficie y la formación de complejos con iones metálicos dando paso a un recubrimiento superficial debido a un bloqueo geométrico de las moléculas inhibidoras del IRGAMET 42 en la superficie del acero.

El mecanismo de inhibición de propuesto para el aminoácido en estudio se muestra en la figura 8. En resumen, la adsorción del IRGAMET 42 en la superficie del acero al carbono es completa. El ajuste de isotermas de adsorción reportó una ΔGads°= 32.7 kJ mol^{-1} indicando que hay procesos tanto de fisisorción como de quimisorción.

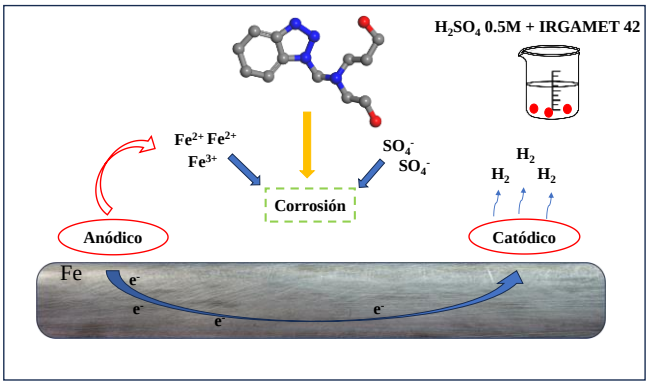


Figura 8. Representación esquemática del proceso de corrosión en 0.5 M H_2SO_4 + IRGAMET 42.

Conclusiones

En el presente estudio se evaluó las propiedades de inhibición de la molécula IRGAMET 42 derivada de aminoácidos para el acero API 5L X52 en H_2SO_4 0.5 M. Los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas experimentales como pruebas electroquímicas y simulaciones de dinámica moléculas, permite concluir que:

Las pruebas electroquímicas de polarización de Tafel demostraron que la adición del IC en H_2SO_4 0.5 M reduce la velocidad de corrosión del acero API 5L X52.

Se logró una eficiencia de 85.1% (Tafel) y 87.6% (EIS) a 75 ppm, se observó que la EI_T% fue en función de la concentración. Mediante la técnica de EIS, se observó que, en medio ácido, el aumento en la transferencia de carga es directamente proporcional a la concentración del IRGAMET 42. El IRGAMET 42 actúa como inhibidor de tipo mixto y obedece a una isoterma de Langmuir en un proceso de quimisorción.

Los análisis superficiales MEB confirmaron la disminución en los daños por corrosión, en la superficie metálica en presencia del IRGAMET 42 en el medio corrosivo.

Las imágenes AFM presentan una topografía superficial severamente corroída con valles y picos profundos en ausencia de inhibidor, indicando un alto grado de rugosidad, en presencia del inhibidor se observa una superficie más suave y lisa con un menor daño.

El estado geométrico de los orbitales moleculares demostró que el IRGAMET 42 tiene la capacidad para donar y aceptar electrones a la superficie metálica.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo de investigación agradecen el apoyo económico proporcionado por la SIP-IPN, y las becas SNI, BEIFI y CONAHCYT.

Referencias

Abbout, S., Hsissou, R., Louiza, O., Bourzami, R., Erramli, H., Chebabe, D., & Hajjaji, N. (2023). Anticorrosion propriety of new resin epoxy derived from phosphorus as inhibitor of steel corrosion in 0.5 M H2SO4. *Journal of Molecular Structure*, *1294*, 136491.

Alamiery, A. (2021). Corrosion inhibition effect of 2-N-phenylamino-5-(3-phenyl-3-oxo-1-propyl)-1,3,4- oxodia zole on mild steel in 1 M hydrochloric acid medium: Insight from gravimetric and DFT investigations. *Materials Science for Energy Technologies*, 4, 398–406.

Ali, F., & Al-Muhanna, M. A. (2020). Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Industry: A Review. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 6(1), 1-24.

Amin, M. A., Abd El-Rehim, S. S., El-Sherbini, E. E. F., & 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*(11), 3588-3600.

Boussalem, O., El Bouazzaoui, Y., Habsaoui, A., El Amri, A., Mhanni, D., Doumane, G., & Touhami, M. E. (2023). The study of the methanolic extract of "Pelargonium grave--lons" as a green corrosion inhibitor of mild steel in H_2SO_4 0.5 M. *Chemical Data Collections*, *48*, 101084.

Branzoi, V., Branzoi, F., & Golgovici, F. (2002). A comparative electrodissolution and localized corrosion study of pure aluminium in acidic solutions with different aggressive anions and organic inhibitors. *Revue Roumaine de Chimie*, *47*(1/2), 131-138.

Costa, E. M., Dedavid, B. A., Santos, C. A., Lopes, N. F., Fraccaro, C., Pagartanidis, T., & Lovatto, L. P. (2023). Crevice corrosion on stainless steels in oil and gas industry: A review of techniques for evaluation, critical environmental factors and dissolved oxygen. *Engineering Failure Analysis*, *144*, 106955.

El Caid, Z. A., Left, D. B., & Zertoubi, M. (2024). An exploratory assessment supported by experimental and modeling approaches for dinitrophenylhydrazine compound as a potent corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Structure*, *1300*, 137218.

El Ibrahimi, B. (2022). Corrosion inhibitors for oil and gas systems. In *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors*. Elsevier, 111– 126.

Lazrak, J., Ech-chihbi, E., Salim, R., Saffaj, T., Rais, Z., & Taleb, M. (2023). Insight into the corrosion inhibition mechanism and adsorption behavior of aldehyde derivatives for mild steel in 1.0 M HCl and 0.5 M H2SO4. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *664*, 131148.

Migahed, M. A., & Mohamed, A. A. (2023). Recent Advances in Organic Corrosion Inhibitors for Acidic Media: A Review. *Journal of Molecular Liquids*, 373, 119634.

NACE International (14 de febrero de 2023). Cost of Corrosion Study. http://impact.nace.org/economic-impact.aspx

Oil & Gas Journal (14 de febrero de 2023). Corrosion Management in Oil and Gas Production. https://www.ogj.com/

Rasul, H. H., Mamad, D. M., Azeez, Y. H., Omer, R. A., & Omer, K. A. (2023). Theoretical investigation on corrosion inhibition efficiency of some amino acid compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1225*, 114177.

Singh, A. K. (2024). Understanding of corrosion inhibition behavior of expired isoniazid modified benzothiazole 2-carboxaldehyde at mild steel/H_2SO_4 0.5 M interface. *Materials Chemistry and Physics*, 129323.

Aplicación del quitosano en el diseño de recubrimientos protectores contra la corrosión

Fernández León Ana Karen, Ezeta Mejía Araceli, Cabrera Sierra Román, Corrales Luna Mónica, Rangel Olivares Francisco Ricardo*

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, UPALM, Ed. 7. Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07700, México

*Autor para correspondencia: ricranoli@live.com.mx ORCID *: 0000-0003-0622-6177

Recibido:
30/mayo/2024

Aceptado:
20/agosto/2024

Palabras clave:
Quitosano, nanocomposito, recubrimiento-anticorrosivo

Keywords:
Chitosan, nanocomposite, anticorrosive-coating

RESUMEN

Nanocompositos poliméricos de óxidos metálicos (MO) base quitosano (CTS) fueron sintetizados vía mezcla de soluciones para evaluar su desempeño como recubrimientos anticorrosivos en un acero comercial 1018 en solución de NaCl al 3.5%. Los análisis de DRX muestran que el CTS posee cierto grado de cristalinidad en su estructura. La incorporación de las nanopartículas (NPs) de los MO (SiO_2, CeO_2 y TiO_2A) en la matriz polimérica fue confirmada mediante SEM y EDS. La interacción de las NPs con el CTS fue comprobada por FTIR. El desarrollo de los recubrimientos anticorrosivos consistió en la dispersión de los nanocompositos sintetizados en una resina alquidálica (RA) para ser depositados en el acero y ser caracterizados electroquímicamente. Finalmente, por EIS y Tafel se observó que los recubrimientos elaborados con NPs de TiO_2A presentan las mejores propiedades anticorrosión en comparación a los sintetizados con SiO_2, CeO_2 y CTS únicamente.

ABSTRACT

Chitosan (CTS)-based metal oxides (MO) polymeric nanocomposites were synthesized via solutions mixing to evaluate their performance as anticorrosive coatings on a commercial 1018 steel in 3.5% NaCl solution. XRD analyses show that CTS has a certain degree of crystallinity in its structure. The MO (SiO2, CeO2 and TiO2A) nanoparticles (NPs) incorporation into the polymer matrix was confirmed by SEM and EDS. The NPs interaction with the CTS was verified by FTIR. The development of anticorrosive coatings consisted in the dispersion of the synthesized nanocomposites in an alkyd resin (AR) to be deposited on the steel and characterized electrochemically. Finally, by EIS and Tafel it was observed that the coatings made with TiO_2A NPs present the best anti-corrosion properties compared to those synthesized with SiO_2, CeO_2 and only CTS.

Introducción

El fenómeno de la corrosión representa un de grave problema para diversos sectores industriales, productivos, públicos y domésticos; ya que ocasiona el deterioro de metales y aleaciones, generando daños estructurales, baja funcionalidad de equipos y fallas de operación (Tiu y Advincula, 2015; Fontana, 2005]); aunado a severas pérdidas económicas, así como potenciales riesgos a la salud y al medio ambiente (Restrepo *et al*, 2009; Fayomi *et al*, 2019).

Métodos de control y prevención para la corrosión bien establecidos, como el uso de inhibidores y recubrimientos anticorrosivos, han sido restringidos por las nuevas regulaciones ambientales, debido al alto contenido de sustancias tóxicas en su composición (Walter, 1986; Sorensen *et al*, 2009). Por este motivo, el uso de sustancias de carácter orgánico y de origen natural representan un mejor enfoque en el desarrollo de nuevos sistemas anticorrosivos; tal es el caso de algunos polímeros, como las poliacrilamidas, polianilinas, polisacáridos, etc. (Blayo *et al*, 2001; Guner *et al*, 2000; Khatoon y Ahmed, 2017); ya que poseen afinidad quelante en presencia de iones metálicos (Umoren y Eduokb, 2016), además de su bajo costo, estabilidad química y baja o nula toxicidad. Ejemplo de ellos, es el quitosano (CTS), un carbohidrato polimérico natural, que posee habilidades favorables en la formación de películas, cierta simplicidad en su funcionalización química, así como elevada adherencia en metales, debido, a la gran cantidad de sitios activos presentes en su estructura molecular (Figura 1), tales como, grupos amino e hidroxilo, los cuales forman enlaces covalentes coordinados con los orbitales parcialmente desocupados o vacíos del hierro, obteniéndose películas fuertemente enlazadas a la superficie metálica y por tanto, una barrera protectora contra la corrosión (Carneiro *et al*, 2015; Umoren y Eduokb, 2016; Ashassi-Sorkhabi y Kazempour, 2020).

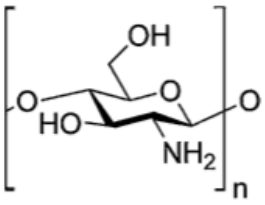


Figura 1. Estructura molecular del quitosano.

El CTS puede obtenerse mediante la desacetilación parcial de la quitina, la cual es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza junto con la celulosa (Umoren *et al*, 2013).

Por otro lado, se ha reportado que la formulación de nanocompositos poliméricos resulta una buena aproximación en la mejora de propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los polímeros, tales como; efecto barrera, baja porosidad, mayor adherencia, auto sanativas, superhidrofobicidad, etc., mediante la incorporación de nanopartículas (NPs) de sustancias inorgánicas, como óxidos metálicos (MO), en matrices poliméricas, debido al efecto sinérgico entre sus componentes orgánicos e inorgánicos (Deshpende *et al*, 2014; Eftekhari, 2010). De este modo, se ha demostrado que el SiO_2 y el CeO_2 pueden ser utilizados para reforzar recubrimientos anticorrosión, debido a su alta resistencia a la oxidación y a la descomposición térmica (Vasconcelos *et al*, 2000; Nazeri *et al*, 1997). Similarmente, el TiO_2 en fase anatasa y rutilo es comúnmente utilizado como aditivo en pinturas, ya que a manera de NPs infiere mejoras en las propiedades barrera de los recubrimientos (Radhakrishnan *et al*, 2009).

Así, el objetivo de este trabajo fue sintetizar nanocompositos poliméricos base CTS (SiO_2/CTS, CeO_2/CTS y TiO_2/CTS) para evaluar y comparar su desempeño como recubrimientos anticorrosivos. Los nanocompositos fueron sintetizados vía mezcla de soluciones y caracterizados por Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersa (SEM-EDS por sus siglas en inglés) para analizar su composición, morfología y estructura. Los recubrimientos fueron elaborados mediante la dispersión de los nanocompositos sintetizados y el CTS en una resina alquidálica (RA) comercial y depositados mecánicamente sobre la superficie del acero, utilizando un aplicador de película micrométrica. La resistencia a la corrosión de los recubrimientos fue evaluada por técnicas electroquímicas como; Polarización lineal (curvas de Tafel) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) en una solución de NaCl al 3.5 %m/m como electrolito soporte.

Metodología

Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados fueron grado reactivo analítico (ACS) o de alta pureza y fueron adquiridos por Sigma Aldrich. Quitosano de bajo peso molecular en polvo ACS. Sílica amorfa (SiO_2), ceria IV (CeO_2) y titania fase anatasa (TiO_2) con tamaño promedio de nanopartícula de 7.42, 22.23 y 12.97 nm., respectivamente. El ácido acético glacial ACS fue adquirido por FERMONT México.

Como sustrato metálico se utilizó un acero de bajo carbono 1018, con la siguiente composición química en porciento peso: 0.18 % C, 0.6-0.9 % Mn, 0.04 % P, 0.05 % S y el resto Fe. La superficie de las muestras fue pulida mecánicamente con papel de carburo de silicio de distinto grano (320, 400 y 600), hasta obtener una superficie homogénea. Después, se lavaron y desengrasaron las muestras con isopropanol para posteriormente dejarlas secar por 24 horas a temperatura ambiente.

Síntesis de los nanocompositos SiO_2, CeO_2 y TiO_2 base CTS por mezcla de soluciones

Mediante agitación magnética (ver figura 2), se dispersó CTS en una solución de ácido acético al 5%, en una relación de 0.5%m/m (solución a). Simultáneamente, mediante sonicación, también se dispersó el óxido metálico a emplear (SiO_2, CeO_2 y TiO_2) en solución de ácido acético, en una relación de 0.25%v/v por 45 min (solución b).

Posteriormente, ambas soluciones fueron mezcladas a temperatura ambiente por agitación magnética durante 8 h, hasta formar una solución homogénea (solución c) (Mittal, 2015).

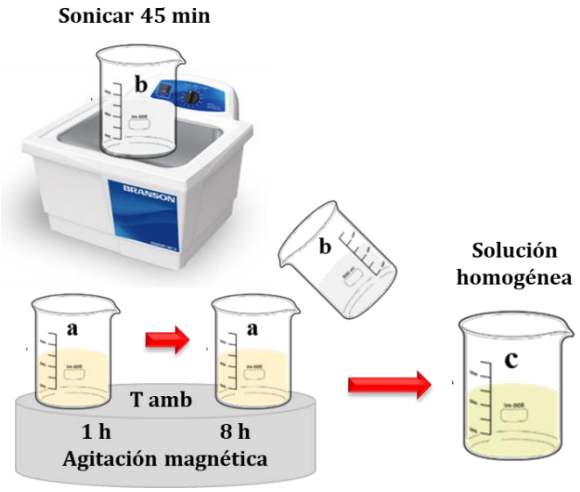


Figura 2. Representación esquemática de la síntesis de nanocompositos SiO_2, CeO_2 y TiO_2 base CTS vía mezcla de soluciones.

Desarrollo de los recubrimientos

El CTS y los nanocompositos SiO_2/CTS, CeO_2/CTS y TiO_2/CTS fueron mezclados con una RA, empleando intensa agitación, hasta formar una mezcla homogénea. Los recubrimientos fueron elaborados con una relación de 0.5%m/m de polímero/nanocomposito con respecto a la cantidad de resina empleada, siendo designados como: RCTS, RSCTS, RCCTS y RTCTS, respectivamente.

El depósito de los recubrimientos en las muestras metálicas se realizó usando un aplicador comercial de película micrométrica Elcometer 3570/1, para obtener recubrimientos reproducibles y uniformes con un espesor de película húmeda de 30 µm.

Caracterización físico-química

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) se obtuvieron en el intervalo espectral de 4000-500 cm^{-1} en un Espectrómetro de IR PERKIN ELMER FTIR 2000. Los patrones de difracción (XRD) fueron medidos en un intervalo de 2θ = 10° a 100° con incrementos de 0.02°, utilizando un difractómetro de rayos X D8 Focus Bruker con radiación Cu$K\alpha$. El estudio de la morfología y el análisis micro elemental de las muestras se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de alta resolución JEOL JSM 7800F, equipado con un detector EDS EDAX.

Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica de los materiales se utilizó una celda típica de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo las muestras de acero recubiertas con CTS y nanocompositos (SiO_2/CTS, CeO_2/CTS y TiO_2/CTS), así como el acero sin recubrir, con área expuesta de 3.142 cm^2; como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y un electrodo de calomel saturado (SCE, Hg/Hg_2Cl_2) como electrodo de referencia. El medio corrosivo fue una solución de NaCl al 3.5%. Previo a la evaluación electroquímica se midieron los potenciales a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés). Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato Autolab/PGSTAT302N acoplado a una PC, software NOVA 2.0.

Polarización lineal

Las curvas de polarización se realizaron en un intervalo de potencial de $\pm$ 250 mV con respecto al OCP a una velocidad de barrido de 0.00166 V s^{-1}. Posteriormente, se obtuvieron parámetros electroquímicos, tales como: corriente y potencial de corrosión (i_{corr} y E_{corr}), así como la pendiente anódica (β_A) y catódica (β_C), mediante el método de extrapolación de curvas Tafel, para calcular la cinética de corrosión (CR), como se muestra en la ecuación 1:

$$CR = \frac{i_{corr} \cdot K \cdot EW}{\rho} \quad (1)$$

dónde i_{corr} es el valor de la corriente de corrosión de la muestra evaluada, K es una constante que define las unidades de 0.1288 mils μA^{-1} cm^{-1} $year^{-1}$ [=] mpy, EW es el peso equivalente promedio del acero, 27.92 g eq^{-1}, y ρ representa su densidad, 7.86 g cm^{-3}.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones de impedancia se realizaron con una perturbación de ±10 mV, a un barrido de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz con 10 puntos por década. Para la obtención de resultados se utilizó el software FRA (Frequency Response Analyzer System). La simulación de los diagramas de impedancia se realizó utilizando el software ZSimpWin 3.22 y circuitos equivalentes.

La eficiencia de inhibición $\eta(\%)$ fue calculada conforme a la ecuación 2:

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^{0}}{R_{ct}} \times 100 \qquad (2)$$

dónde R_{ct} y R_{ct}^{0} representan la Resistencia a la transferencia de carga de la muestra recubierta y sin recubrir, respectivamente.

Resultados y discusión

Estudio por difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3, se muestran los patrones de DRX del CTS,

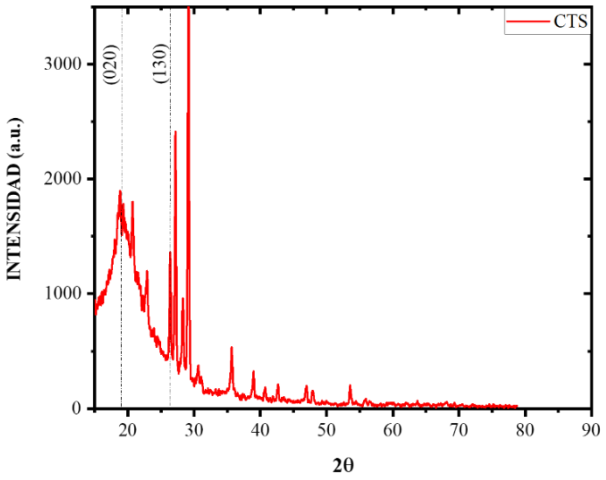


Figura 3. Patrones de DRX del CTS.

los cuales exhiben dos picos distintivos en las posiciones angulares 2θ = 19° y 26°, correspondientes a los planos (020) y (130), respectivamente, asociados a la naturaleza semicristalina del polímero (Marguerite, 2006; Aimoli *et al*, 2006).

Estudio por espectroscopia FTIR

En la Figura 4 se muestran los modos vibracionales de FTIR para el CTS y los correspondientes nanocompositos. Las bandas características del CTS (Figura 4-a) se describen a continuación:

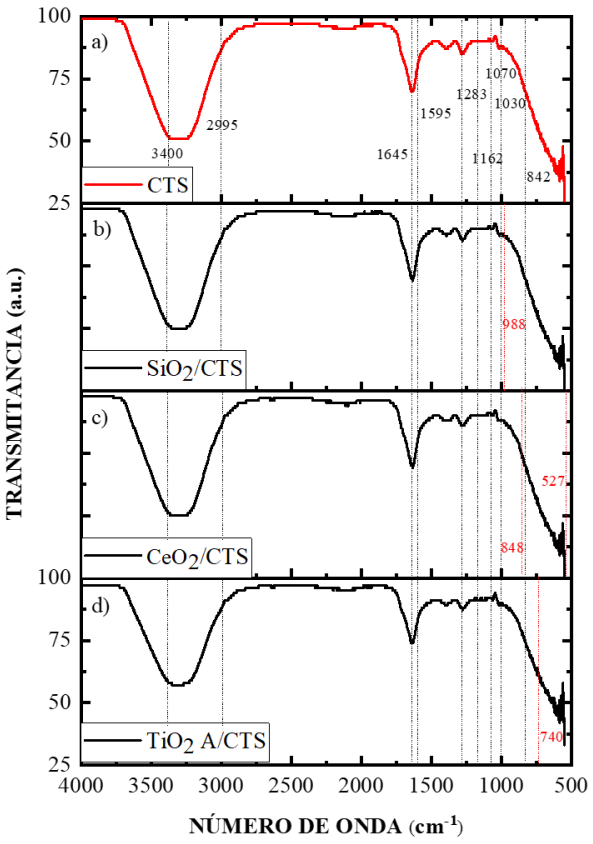


Figura 4. Espectros de FTIR para a) CTS y nanocompositos de b) SiO_2/CTS, c) CeO_2/CTS y d) TiO_2/CTS.

En 3400 cm^{-1} aparecen los estiramientos vibracionales de los grupos OH^-. La deformación simétrica de los grupos CH_3 aparece en 1387 cm^{-1} y en 2925 cm^{-1}, de forma discreta, se muestra el estiramiento del enlace C-H, el cual se traslapa con el ancho pico exhibido en 3400 cm^{-1}. Las bandas en 1645, 1595 y 1283 cm^{-1} corresponden a la flexión de los enlaces N-H de los grupos amino y las bandas en 1070 y 1030 cm^{-1} pertenecen al estiramiento del enlace C-O del quitosano. Finalmente, en 1162 y 842 cm^{-1} puede observarse la vibración asociada a los grupos sacáridos –C-O-C- (Pawlak y Mucha, 2003; Kumirska *et al*, 2010; Gebhardt *et al*, 2012).

Para el caso de los espectros FTIR de los nanocompositos SiO_2/CTS, CeO_2/CTS y TiO_2/CTS (Figuras 4-b, 4-c y 4-d, respectivamente), estos se ven dominados por las bandas características del CTS mostradas en la Figura 4-a, ya que no se observan cambios significativos en el desplazamiento de las bandas típicas, lo cual se atribuye a la baja concentración de las NP de MO empleadas en la elaboración de cada nanocomposito.

Por otro lado, las bandas relacionadas a los estiramientos asimétricos de los enlaces Si-O-Si, Ce-O y Ti-O-Ti, mencionadas anteriormente, se ven traslapadas por una banda que se extiende en un número de onda desde 850 cm^{-1} hasta el final de cada espectro. Dicha banda, se asocia a la interacción existente entre la estructura del CTS y las NPs de sílica, ceria y titania (Cordero *et al*, 2013).

Estudio morfológico del CTS y nanocompositos por SEM y EDS

En la figura 5 se muestran las micrografías del CTS obtenidas a 10,000 (5-a) y 100,000 (5-b) aumentos.

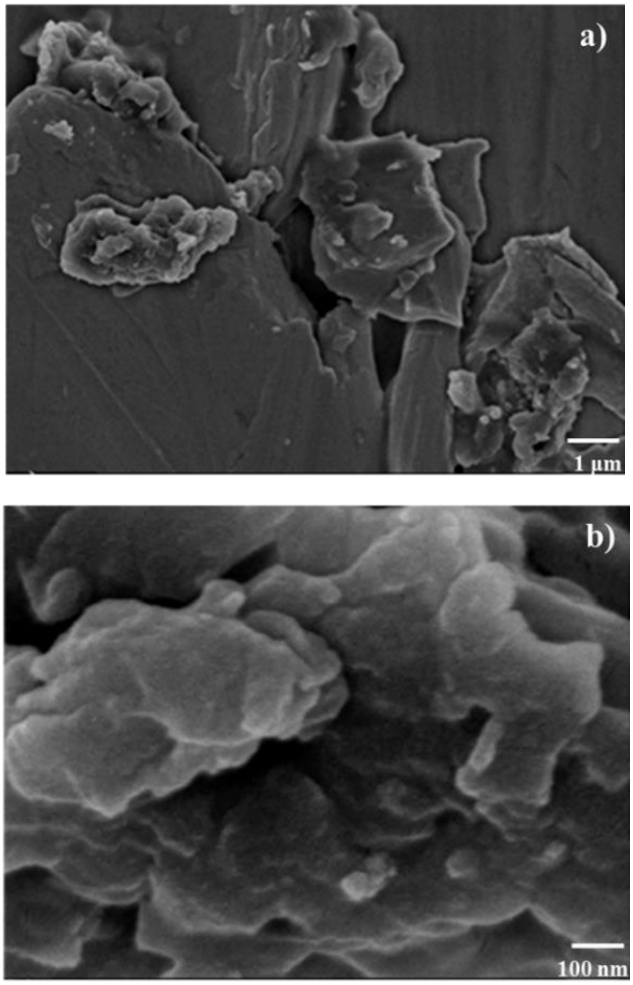


Figura 5. Micrografías de CTS obtenidas por SEM: a) 10,000 y b) 100,000 aumentos.

De manera general, puede observarse que el CTS presenta una superficie lisa, a pesar de la estructura reticulada y porosa característica del polímero (Trimukhe *et al*, 2008).

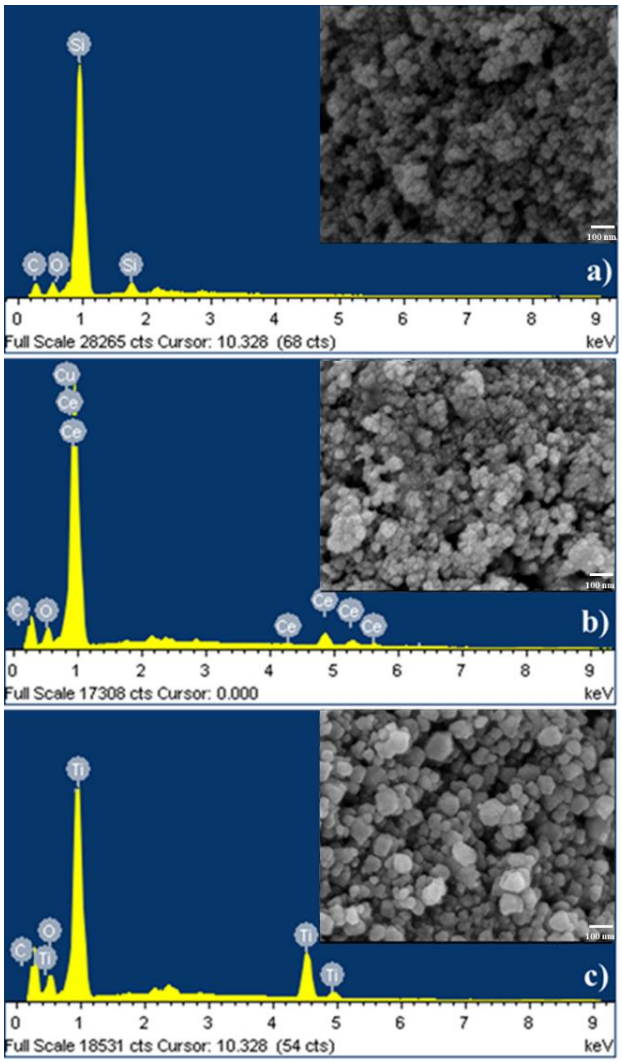


Figura 6. Espectros EDS y Micrografías obtenidas a 100,000 aumentos de los nanocompositos: a) SiO_2/CTS, b) CeO_2/CTS y c) TiO_2/CTS.

La figura 6 muestra micrografías obtenidas a 100,000 aumentos y el análisis EDS de los nanocompositos SiO_2/CTS, CeO_2/CTS y TiO_2/CTS (Figura 6-a, 6-b y 6-c). En dichas micrografías, puede observarse que los nanocompositos exhiben una morfología granular uniforme, atribuida a la dispersión homogénea de las NPs dentro de la red del polímero. Lo anterior puede corroborarse por los espectros EDS obtenidos para cada caso, donde se evidencia la presencia de cada elemento (Si, Ce y Ti) en las muestras analizadas.

Polarización lineal: Curvas Tafel

En la figura 7 se muestran las curvas de polarización de Tafel para los recubrimientos RCTS, RSCTS, RCCTS, RTCTS y la muestra de acero sin recubrir.

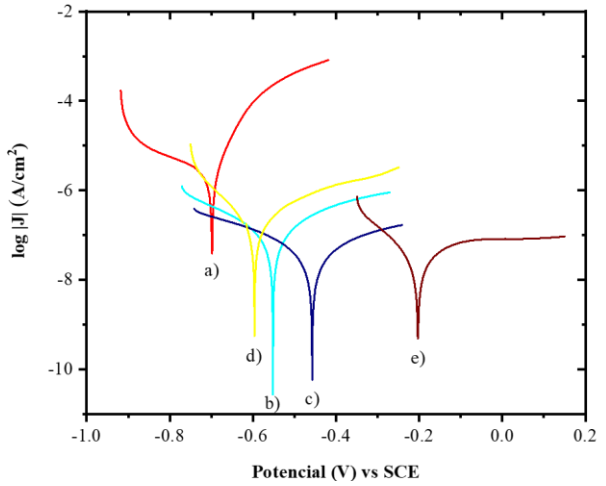


Figura 7. Curvas de Tafel obtenidas para los sistemas: a) Acero 1018 sin recubrir (■), b) RCTS (■), c) RSCTS (■), d) RCCTS (■) y e) RTCTS (■).

En dicha figura se observa que las curvas de polarización para los recubrimientos a base de nanocompositos muestran ligeros desplazamientos en direcciones positivas de potencial (E_{corr}) y menores magnitudes de corriente (i_{corr}) con respecto a la muestra de acero sin recubrir (Figura 6-a), lo cual, indica la presencia de una barrera entre el sustrato metálico y el medio corrosivo. De la misma manera, las variaciones observadas en las pendientes anódicas (β_A) y catódicas (β_C) de los recubrimientos indican un mejor control de las reacciones electroquímicas asociadas al fenómeno de la corrosión (Balaji y Sethuraman, 2017).

Tabla 1. Parametros de Tafel obtenidos para acero 1018 sin recubrir y recubrimientos anticorrosivos base CTS.

Muestras	Parámetros TAFEL				
	E_{corr} (V)	i_{corr} (μA cm^{-2})	β_A (V dec^{-1})	β_C (V dec^{-1})	CR (mpy)
Acero 1018	-0.698	2.418	0.515	0.060	1.102
RCTS	-0.552	0.185	0.233	0.252	0.085
RSCTS	-0.457	0.154	0.335	0.388	0.071
RCCTS	-0.624	0.152	0.107	0.182	0.070
RTCTS	-0.203	0.024	0.099	0.160	0.011

Los parámetros electroquímicos mostrados en la tabla 1, tales como: E_{corr}, i_{corr}, β_A y β_C, fueron obtenidos por el método de extrapolación de curvas Tafel, mientras que la CR fue calculada conforme a la ecuación 1.

De acuerdo a los parámetros mostrados en la tabla 1, los valores de E_{corr} para los recubrimientos formulados, exhiben desplazamientos hacia valores positivos con respecto a la muestra de acero sin recubrir (-0.698 V), siendo el sistema RTCTS el que muestra el valor más noble de potencial (-0.203 V), seguido por RSCTS (-0.457 V), RCTS (-0.552 V) y RCCTS (-0.624 V), lo cual puede interpretarse como un mejor control de las reacciones anódicas y catódicas de cada sistema.

Lo anterior se confirma por la disminución de los valores en las pendientes anódicas β_A y catódicas β_C para el caso de los recubrimientos, es decir, los sistemas anticorrosión estudiados presentan un control mixto en las curvas de Tafel obtenidas.

Por otro lado, se puede observar una clara disminución en los valores de i_{corr} para los recubrimientos en comparación al acero sin recubrir (2.418 μA cm^{-2}), lo cual sugiere buenas propiedades barrera de los materiales sintetizados al impedir la libre difusión de iones (Alam *et al*, 2013). De este modo, el recubrimiento RTCTS es el que presenta las mejores propiedades anticorrosivas de todos los sistemas estudiados, ya que posee el valor más bajo de i_{corr} (0.024 μA cm^{-2}), seguido por RCCTS (0.152 μA cm^{-2}), RSCTS (0.154 μA cm^{-2}) y RCTS (0.185 μA cm^{-2}).

De manera similar, el acero sin recubrir es el que presenta la mayor velocidad de corrosión CR (1.102 mpy), ya que ésta actúa como función de la i_{corr}, y por tanto, decrece en presencia de los recubrimientos, siendo así RTCTS el recubrimiento que muestra la menor CR, 0.011 mpy, lo cual es congruente con los parámetros descritos anteriormente.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 8 se muestran los diagramas de Nyquist para la muestra de acero 1018 sin recubrir y los recubrimientos de RCTS, RSCTS, RCCTS y RTCTS.

En los diagramas de Nyquist, se observan variaciones importantes en los gráficos de impedancia, principalmente para los diferentes recubrimientos elaborados con nanocompositos.

En el caso del acero sin recubrir, es evidente la formación de un semicírculo en todo el intervalo de frecuencias, con los menores valores de impedancia (Figura 8-a), indicando un comportamiento activo en la oxidación.

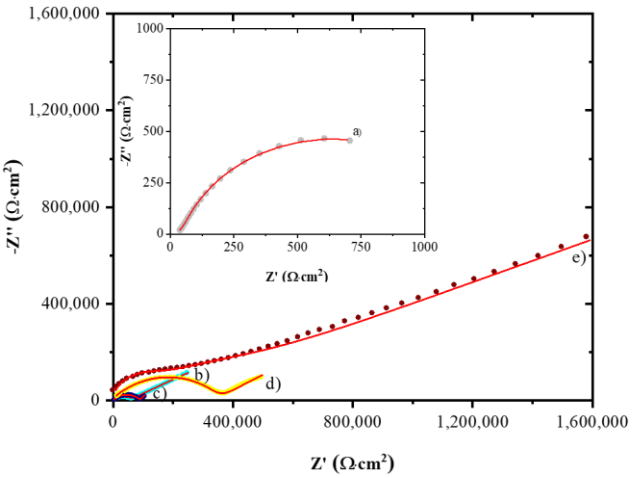


Figura 8. Diagramas de Nyquist obtenidos para los sistemas: a) Acero 1018 sin recubrir (■), b) RCTS (■), c) RSCTS (■), d) RCCTS (■) y e) RTCTS (■).

Por el contrario, las muestras recubiertas con CTS y NPs de MO, presentan los valores de impedancia más altos, observándose un comportamiento capacitivo en altas frecuencias, asociado con las propiedades anticorrosión de cada material; es decir, entre mayor sean las magnitudes de impedancia, se incrementa la protección del acero. De lo anterior, el recubrimiento RTCTS ofrece la mayor protección hacia el acero en contacto con el medio de NaCl 3.5 %.

Por otro lado, en todos los recubrimientos se presenta la contribución de otra constante de tiempo en la región de frecuencias intermedias a bajas, lo cual está asociado a diferentes fenómenos, como un proceso difusional a bajas frecuencias en la interface metal/recubrimiento (Grgur *et al*, 2006). Esta contribución podría deberse principalmente a la difusión del oxígeno y/o iones corrosivos, principalmente los iones cloruro.

Para analizar los diagramas de impedancia, se utilizaron los circuitos equivalentes mostrados en la figura 9, donde R_s, representa la resistencia de la solución, Q_{rec} y R_{poro} representan la capacitancia y la resistencia de poro del recubrimiento, excepto para el acero; en este caso, se podría considerar la formación de óxidos de hierro. El elemento de Q_{dl} es la capacitancia de la doble capa de la superficie del metal y R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga del metal.

También, en la figura 9-b se presenta un tercer arreglo de elemento de fase constante Q_{dif} y una resistencia R_{dif}, asociado a un proceso difusional a través de la interface metal/recubrimiento.

El elemento de fase constante (CPE) se utiliza para compensar la variación del comportamiento capacitivo no homogéneo y se expresa en función de la impedancia (ecuación 3):

$$Z(CPE) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \qquad (3)$$

donde Y_0 y n representan parámetros del CPE, ω es la frecuencia angular (in rad s^{-1}) y j es el número imaginario j^2 = -1.

De acuerdo a los valores de n, el CPE puede representar una resistencia ($Z(CPE) = R$, $n = 0$), una capacitancia ($Z(CPE) = R, n = 1$), inductancia ($Z(CPE) = R, n =$ -1) o impedancia Warburg para $n = 0.5$ (Mansfeld, 1981).

El valor de Y_0 puede relacionarse con la capacitancia del recubrimiento C_{rec} mediante la ecuación 4:

$$C_{rec} = Y_0(\omega^n \cdot m)^{n-1} \qquad (4)$$

donde $\omega^n \cdot m$ es la frecuencia angular a la cual la impedancia imaginaria Z'' es máxima.

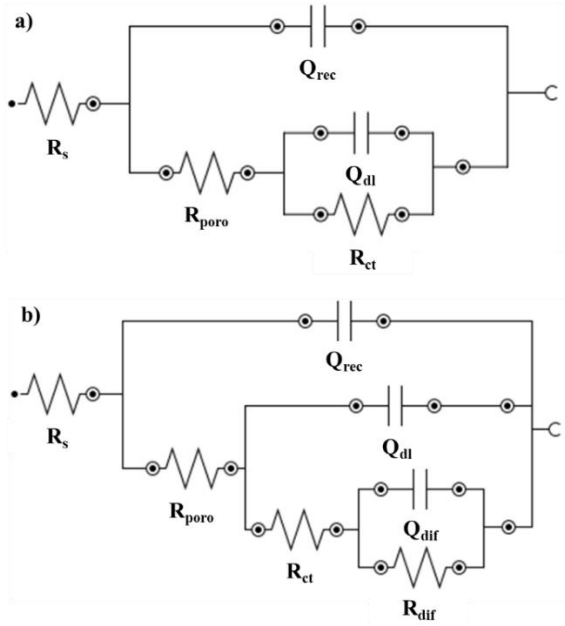


Figura 9. Circuitos equivalentes para los sistemas de: a) Acero 1018 sin recubrir y b) recubrimientos base CTS.

Los ajustes realizados a los diagramas de Nyquist para el acero sin recubrir y los recubrimientos base CTS, se representan por una línea continua roja en la Figura 8, mostrando un ajuste adecuado para todos los gráficos experimentales de impedancia, ya que los valores de χ^2 oscilan en el orden de 10^{-4} o menores. Los parámetros obtenidos del simulado, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parametros de EIS obtenidos para acero 1018 sin recubrir y recubrimientos anticorrosivos base CTS.

Muestras	Parámetros EIS										
	R_s (Ω cm^2)	Q_{rec} (F cm^{-2})	n	R_{poro} (Ω cm^2)	Q_{dl} (F cm^{-2})	n	R_{ct} (Ω cm^2)	Q_{dif} (F cm^{-2})	n_{dif}	R_{dif} (Ω cm^2)	η (%)
Acero 1018	0.01	1.34x10^{-3}	0.80	70.54	1.72 x10^{-3}	0.81	1143	-		-	-
RCTS	0.036	4.54 x10^{-8}	0.61	3.45 x10^4	7.20 x10^{-11}	1.00	5.95 x10^4	7.48 x10^{-6}	0.56	2.46 x10^5	98.08
RSCTS	0.01	2.54 x10^{-10}	1.00	4.68 x10^4	5.60 x10^{-8}	0.63	8.84 x10^4	2.33 x10^{-5}	0.66	1.03 x10^5	98.71
RCCTS	0.03	3.25 x10^{-10}	0.96	5.08 x10^4	2.53 x10^{-8}	0.62	3.62 x10^5	9.45 x10^{-6}	0.64	4.93 x10^5	99.68
RTCTS	0.06	3.44 x10^{-10}	1.00	2.13 x10^5	5.48 x10^{-7}	0.29	4.08 x10^5	2.15 x10^{-9}	0.76	7.19 x10^5	99.72

De los valores mostrados en la tabla 2, cabe mencionar, que la medición de los parámetros de R_{poro} y Q_{rec} es de suma importancia para cada sistema, ya que ambos están relacionados con las características superficiales del recubrimiento. Como se puede observar en los valores de R_{poro}, éste se incrementa en los recubrimientos base CTS en relación al acero sin recubrir, debido, a que los recubrimientos aplicados sobre las muestras metálicas representan una barrera que impide la libre corrosión del sustrato. En este caso, el recubrimiento RTCTS es el que exhibe una mayor resistencia de poro (2.13x10^5 Ω cm^2) seguido por los de RCCTS (5.08x10^4 Ω cm^2) y RSCTS (4.68x10^4 Ω cm^2), siendo el sistema RCTS el que presenta la menor R_{poro} de los recubrimientos evaluados con un valor de 3.45x10^4 Ω cm^2. Cabe mencionar que el acero sin recubrir es el que presenta una menor resistencia (70.54 Ω cm^2), debido a la formación de compuestos de hierro en su superficie, ya que no existe una barrera con el medio corrosivo.

La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) se asocia a la cinética de las reacciones electroquímicas en las interfases metal-recubrimiento-electrolito. Conforme a los resultados mostrados en la Tabla 2, todos los sistemas anticorrosión incrementan varios ordenes sus valores de R_{ct} en comparación con el acero sin recubrir (1143 Ω cm^2), lo cual, refleja las propiedades protectoras de los recubrimientos. De esta manera, el sistema RTCTS es el que presenta la mayor resistencia a la transferencia de carga (4.08x10^5 Ω cm^2), seguido de los sistemas RCCTS (3.62x10^5 Ω cm^2), RSCTS (8.84x10^4 Ω cm^2) y RCTS (5.95x10^4 Ω cm^2). Lo anterior se corrobora con los valores obtenidos para la capacitancia de la doble capa (Q_{dl}), ya que todos los sistemas anticorrosión presentan bajos valores de Q_{dl}, lo cual indica la baja transferencia de especies en la interfase. En otra instancia, los valores de Q_{rec} reflejan que el material sin recubrir muestra mayor tendencia a la absorción del electrolito (1.34 x10^{-3} F cm^{-2}) en comparación con los sistemas anticorrosivos, indicando ser materiales con baja tendencia a la absorción del electrolito.

Por otro lado, el parámetro difusional R_{dif}, se relaciona a la capacidad del recubrimiento para impedir la libre difusión de iones entre la superficie del metal y el electrolito, lo cual, del mismo modo que las otras resistencias (R_{poro} y R_{ct}), está relacionado a las propiedades barrera del material. De este modo, una vez más el recubrimiento RTCTS es el que presenta la mayor resistencia a la difusión (7.19x10^5 Ω cm^2), seguido de RCCTS (4.93x10^5 Ω cm^2), RCTS (2.46x10^5 Ω cm^2) y RSCTS (1.03x10^5 Ω cm^2).

También se determinó la eficiencia de inhibición η(%) de los recubrimientos con base en la ecuación (2). Las altas eficiencias obtenidas soportan un buen desempeño anticorrosión de los recubrimientos formulados, siendo el sistema RTCTS el más eficiente (99.72%) , precedido por RCCTS (99.68%), RSCTS (98.71%) y finalmente, RCTS (98.08%).

Mecanismo anticorrosivo de los recubrimientos

Con base en literatura (Hefni *et al*, 2016; Wonnie *et al*, 2021), el principal mecanismo de protección contra la corrosión de sistemas a base de moléculas orgánicas, como es el CTS, ocurre a través de la interacción de heteroátomos de oxígeno y nitrógeno, presentes en la estructura del polímero, con los orbitales vacantes del Fe, mediante la absorción de grupos hidroxilo en la superficie del sustrato metálico. Por otra parte, los grupos amino junto con los sitios activos de recubrimiento NPs-CTS, inducen una fuerte interacción en la interface metal-recubrimiento con los iones difusos del electrolito y la carga superficial del metal en los sitios catódicos, protegiendo los daños superficiales.

Así, las propiedades barrera de los recubrimientos estudiados, se deben al efecto sinérgico existente entre sus componentes, CTs / NPs / RA (Figura 10).

Ya que el CTS contribuye junto con la RA en la formación de una película barrera uniforme, fuertemente enlazada a la superficie del acero, debido a la elevada adhesión que presenta en superficies metálicas (Carneiro *et al*, 2015).

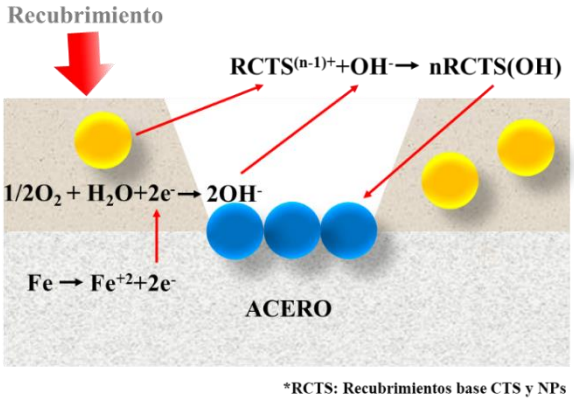


Figura 10. Representación esquemática del mecanismo anticorrosivo de los recubrimientos base CTS.

Por otra parte, la incorporación de NPs de MO en la matriz del polímero, inhibe la permeación del electrolito en la interface metal-recubrimiento, mejorando la eficiencia de protección contra la corrosión del material, así como su adhesión al sustrato, ya que se sabe, que el uso de aditivos a escala nanométrica mejoran las propiedades barrera de los polímeros al disminuir su porosidad (Sun *et al*, 2007).

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, puede afirmarse que los todos recubrimientos elaborados presentan buenas propiedades anticorrosión, aunque destaca el desempeño de los recubrimientos elaborados con NPs de TiO_2, ya que de acuerdo a los parámetros Tafel y EIS, el recubrimiento RTCTS presenta la menor cinética de corrosión, CR (0.011 mpy), así como la eficiencia de protección (η) más elevada (99.72%).

Por lo anterior, puede sugerirse el uso de nanopartículas de titania, fase anatasa (TiO_2), para la elaboración de recubrimientos, ya que el sistema RTCTS (TiO_2A-CTS/RA) presenta las mejores propiedades anticorrosión de todos los sistemas estudiados, ya que exhibe un comportamiento constante en las diferentes evaluaciones electroquímicas, mostrando resultados eficientes para todas las pruebas de corrosión realizadas.

Las propiedades anticorrosión exhibidas por los recubrimientos elaborados en este trabajo se atribuyen a los materiales empleados en su formulación y al método de síntesis utilizado.

Conclusiones

Se logró sintetizar nanocompositos base CTS con MO (SiO_2, CeO_2 y TiO_2) vía mezcla de soluciones. Los resultados obtenidos por DRX confirman cierto grado de cristalinidad en la estructura del CTS.

Los análisis por DRX y FTIR, confirmaron la incorporación de las NPs de MO en la matriz polimérica, debido a las interacciones de estas con las macromoléculas del polímero, lo cual se ve reflejado en los cambios observados en los espectros y difractogramas.

Las micrografías obtenidas por SEM y EDS confirmaron la incorporación de las NPs en el CTS, mostrando una distribución granular uniforme de los MO en la red polimérica, lo que contribuyó al desempeño homogéneo de las propiedades anticorrosión de los recubrimientos.

La caracterización electroquímica de los sistemas anticorrosivos base CTS mediante curvas de polarización Tafel y EIS, demostró que todos los recubrimientos presentan buenas propiedades anticorrosivas, sin embargo, el recubrimiento elaborado con NPs de TiO_2 (RTCTS) es el que presenta la menor cinética de corrosión y la eficiencia de protección más elevada.

Perspectivas

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se propone como estrategia para la formulación de recubrimientos anticorrosivos futuros, el uso de resinas alquidálicas como medio dispersante y como ruta de síntesis alternativa la polimerización por mezcla de soluciones para la elaboración de nanocompositos poliméricos base CTS, reforzados con óxidos metálicos, con la finalidad de obtener síntesis exitosas en menores tiempos y mejores eficiencias de protección contra la corrosión.

Agradecimientos

A. Ezeta-Mejía, R. Cabrera-Sierra y M. Corrales-Luna agradecen al SNI por la distinción de su membresía y el estipendio recibido. FR Rangel-Olivares al CONAHCyT (México) por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado. Todos los autores agradecen al IPN-ESIQIE el constante apoyo académico brindado.

Referencias

Aimoli C. G., Torres M. A., Beppu M. M. (2006). Investigations into the early stages of in vitro calcification on chitosan films. *Mater. Sci Eng.*, C 26, 78-86.

Alam A., Sherif S.M., and Al-Zahrani S.M. (2013). Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3121–3131.

Ashassi-Sorkhabi H., and Kazempour A. (2020). Chitosan, its derivatives and composites with superior potencials for the corrosion protection of steel alloys: A comprehensive review. *Carbohydr. Polym.*, 237, 116110.

Balaji J., and Sethuraman M.G. (2017). Chitosan-doped-hybrid/TiO2 nanocomposite based sol-gel coating forthe corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium. *Int. J. Biol. Macromol.*, 104(part B), 1730–1739.

Blayo A., Gandini A., and Le Nest J.F. (2001). Chemical and rheological characterizations of some vegetable Oils derivatives commonly used in printing inks. *Ind. Crops Prod.*, 14(2), 155–167.

Carneiro J., Tedim J., and Fe M. G. S. (2015). Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. *Prog. Org. Coat.*, 89, 348-356.

Cordero-Arias L., Cabanas-Polo S., Gao H., Gilabert J., Sanchez E., Roether J. A., Schubert D. W., Virtanen S., and Boccaccini A. R. (2013). Electrophoretic deposition of nanostructured-TiO_2/chitosan composite coatings on stainless steel. *RSC Adv.*, 3, 11247-11254.

Deshpande P. P., Jadhav N. G., Gelling V. J., and Sazou D. (2014). Conducting polymers for corrosion protection: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, 11, 473-494.

Eftekhari, A. (2010). Nanostructured Conductive Polymers. *Wiley,* Chichester.

Fayomi O. S. I., Akande I. G., and Odigie S. (2019). Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. *J. Phys.: Conf. Ser*., 1378 022037.

Fontana MG. (2005). Corrosion Engineering. *Tata McGraw-Hill Education Private Limited*, New Dlhi.

Gebhardt F., Seuss S., Turhan M. C., Hornberger H., Virtanen S., and Boccaccini A. R. (2012). Characterization of electrophoretic chitosan coatings on stainless steel. *Mater. Lett.*, 66, 302-304.

Grgur B.N., Gvozdenović M. M., Mišković-Stanković V.B., and Kačarević-Popović Z. (2006). Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution. *Prog. Org. Coat.*, 56(2-3), 214-219.

Guner F.S., Usta S., Erciyes A.T., and Yagci Y. (2000). Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique. *J. Coat. Technol.*, 72, 101-110.

Hefni H. H. H., Azzam E. M., Badr E. A., Hussein M. and, Tawfik S. M. (2016). Synthesis, characterization and anticorrosion potentials of chitosan-g-PEG assembled on silver nanoparticles. *J. Biol. Macromol.*, 83, 297-305.

Khatoon H., and Ahmed S. (2017). A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 1–22.

Kumirska J., Czewicka M., Kaczynski Z., Bychowska A., Brzozowski K., Th-ming J., and Stepnowski P. (2010). Review: Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Mar. Drugs.*, 8, 1567-1636.

Mansfelf F. (1981). Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. *J. Appl. Sci. Eng.*, 37(5), 301-307.

Marguerite R. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31(7), 603-632.

Mittal V. (2015). Polymer Techniques for Polymer Nanocomposites. *Wiley-VCH.* Germany.

Nazeri A., Trzaskoma-Paulette P. P., and Bauer D. (1997). Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 10, 317-331.

Pawlak A., and Mucha M. (2003). Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochim. Acta.*, 396(1-2), 153-166.

Radhakrishnan S., Siju C. R., Debajyoti Mahanta, Satish Patil, and Giridhar Madras. (2009). Conducting polyaniline-nano-TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings. *Electrochim. Acta.*, 54(4), 1249-1254.

Restrepo C., Simonoff J., and Zimmerman R. (2009). Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. *Int. J. Crit. Infrastruct. Prot.*, 2(1-2), 38-50.

Sorensen P. A., Kiil S., Dam-Johansen K., and Weinell C. E. (2009). Anticorrosive coatings: A review. *J. Coat. Technol. Res.*, 6, 135-176.

Sun Q., Schork F.J., and Deng Y. (2007). Water-based polymer/clay nanocomposite suspension for improving water and moisture barrier in coating. *Compos. Sci. Technol.*, 67(9), 1823-1829.

Tiu B. D. B., and Advincula R. C. (2015). Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. *Reac. Funct. Polym*., 95, 25–45.

Trimukhe K. D., and Varma A. J. (2008). A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. *Carbohydr. Polym.*, 71, 698-702.

Umoren S. A., Banera M. J., Garcia T. A., Gervasi C. A., and Mirıfico M. V. (2013). Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. *Cellulose*, 20, 2529–2545.

Umoren S. A., and Eduokb U. M. (2016). Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. *Carbohydr. Polym.*, 140, 314–341.

Vasconcelos D.C.L., Carvalho J.A.N., Mantel M., and Vasconcelos W.L. (2000). Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. *J. Non-Cryst. Solids.*, 273(1-3), 135-139.

Walter G. W. (1986). A critical-review of the protection of metals by paints. *Corros. Sci.*, 26, 27-38.

Wonnie Ma I. A., Ammar Sh, Shahid Bashir, Sachin A Kumar S. Ramesh K., and Ramesh S. (2021). Development of active barrier effect of hybrid chitosan/silica composite epoxy-based coating on mild steel surface. *Surf. Interfaces.*, 25, 101250.

Evaluación electroquímica del *Tamarindus Indica* como inhibidor de la corrosión para un acero AISI de bajo carbono en H_2SO_4

Ojeda Sampablo Abraham[1], Rodríguez-Clemente Edelmira[1]*, Aguilar Camacho César Adrián[1], Chávez Esquivel Gerardo[1], Cervantes-Cuevas Humberto[1], Valladares-Cisneros María Guadalupe[2]

[1]Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México
[2]Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Fac. Ciencias Químicas e Ingeniería, Cuernavaca, Morelos, México

*Autor para correspondencia: edelmira@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-7902-9460

Recibido:
08/mayo/2024

Aceptado:
18/octubre/2024

Palabras clave:
Tamarindus indica, inhibidor de la corrosión, acero AISI

Keywords:
Tamarindus indica, corrosion inhibitor, AISI steel

RESUMEN

En este trabajo se estudió la capacidad de inhibición de la corrosión sobre un acero AISI 1018 a temperatura ambiente en un medio ácido (H_2SO_4) del extracto del fruto de *Tamarindus indica* y de ácido tartárico, que es el componente activo del tamarindo. Para ello, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Adicionalmente, se caracterizó el extracto de *Tamarindus indica* y el ácido tartárico mediante espectroscopia FTIR y difracción de rayos X. Se encontró que a temperatura ambiente el extracto de tamarindo y el ácido tartárico presentaron una eficiencia de inhibición del 84% a una velocidad de corrosión de 3.68 mm/a. Con la caracterización se pudo corroborar que los grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) presentes en los dos compuestos, es el encargado de formar la capa pasivante inhibitoria sobre la superficie del acero.

ABSTRACT

In this work, the corrosion inhibition capacity of *Tamarindus indica* fruit extract and tartaric acid, the active component of tamarind, on AISI 1018 steel was studied at room temperature in an acidic medium (H_2SO_4). For this purpose, the Electrochemical Impedance Spectroscopy technique was used. Additionally, the *Tamarindus indica* extract and tartaric acid were characterized by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. It was found that at room temperature, the tamarind extract and tartaric acid presented an inhibition efficiency of 84% at a corrosion rate of 3.68 mm/a. With the characterization, it was possible to corroborate that the hydroxyl (-OH) and carboxyl (-COOH) groups present in the two compounds are responsible for forming the inhibitory passivating layer on the steel surface.

Introducción

En metales y aleaciones existe un fenómeno denominado corrosión, el cual se da a partir de la oxidación de la superficie, esto se da porque el material está expuesto en un ambiente oxidante como lo puede ser el propio aire, líquidos corrosivos u otros entornos, provocando un deterioro o desgaste eliminando las propiedades mecánicas originales (Salazar, 2015). Existen distintos tipos de corrosión que pueden presentar en las piezas metálicas, clasificadas por la escala, macroscópica y microscópica como lo muestra la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los tipos de corrosión

Tipos de Corrosion	
Macroscopica (localizada)	Microscopica (uniforme)
Galvanica	Intergranular
Grietas	
Erosion	Factura tensión
Picaduras	
Ataque selectivo	
Exfolacion	

En la mayoría de los metales tiende a oxidarse, ya que buscan estar en su estado de mínima energía (óxidos metálicos). Además, existen entornos o variables que aceleran el proceso de oxidación como presión, agua, aire, ácidos, gases y/o cualquier otro medio de interacción metal-medio. Los medios más agresivos que afectan de manera acelerada la superficie de metales y/o aleaciones son ácidos, bases, o algún entorno en donde se pueda filtrar la humedad, cabe mencionar que en zonas costeras o cerca del mar la corrosión se da de manera más acelerada (Vázquez, 2015)

El proceso de oxidación en piezas metálicas como contenedores, estructuras, tuberías, utensilios, tanques, maquinaria, piezas automotrices, entre otros generan pérdidas significativas en distintos sectores industriales como lo son la marítima, armamentista, aeroespacial, automotriz, entre otras (García, 2014).

Solo por mencionar un ejemplo las pérdidas directas e indirectas causadas por la corrosión en el sector del acero armado en la fabricación del hormigón presentan costos en su mantenimiento y continua reparación en las estructuras en las zonas costeras de Estados Unidos, se ha estimado en un aproximado de 276,000,000 de dólares, el cual es alarmante y representa un 3,1% del Producto Interno Bruto (PIB), esto durante los años 2000 (Castañeda y Rodríguez, 2014).

¿Que se usa para proteger los equipos metálicos?

A nivel industrial se emplean diferentes métodos para la protección y preservación de equipos metálicos, clasificados en tres grandes técnicas (i) recubrimientos, (ii) protectores catódicos y el uso de (iii) inhibidores que mitiguen la corrosión usados en las diversas industrias por su gran versatilidad (Ávila y Genescá, 2013).

Los recubrimientos suelen ser buena opción, sin embargo, dependen de la difusión del recubrimiento con la superficie representando un gasto extra para llevar a cabo un tratamiento termoquímico previo, mientras que los protectores catódicos solo resultan útiles en aplicaciones marítimas como barcos, anclas y plataformas. (Ávila y Genescá, 2013).

Una alternativa rentable, es el uso de inhibidores de la corrosión que son agregados sobre un medio corrosivo en pequeñas cantidades para prolongar la vida útil del equipo metálico y resulta relativamente fácil de implementar.

Existen diferentes clasificaciones de inhibidores de la corrosión clasificado por su comportamiento electroquímico u origen, mostrado en la tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los tipos de Inhibidores de la corrosión

Tipos de Inhibidores	
Por su comportamiento electroquímico	Por su tipo de origen
Inhibidores anódicos	Inhibidores Orgánicos o verdes
Inhibidores catódicos	Inhibidores volátiles
Inhibidores mixtos	Inhibidores polifosfatos

El uso de inhibidores tradicionales (volátiles y polifosfatos), son elaborados con distintos componentes pesados como el cromato o las aminas, resultando en inhibidores tóxicos para los seres vivos y no biodegradables. Además, este tipo de inhibidores pueden reaccionar con el medio generando subproductos y agentes tóxicos como los nitritos. (Flores, 2016).

Es por ello que en este trabajo se centrará primordialmente en abordar a los inhibidores de origen orgánico o también denominados inhibidores verdes de la corrosión como candidatos idóneos para poder sustituir a los inhibidores tradicionales.

En este sentido, los inhibidores orgánicos o verdes pueden ser una alternativa biodegradable ya que provienen de origen natural como productos agrícolas, maleza, hojas, ramas, semillas, residuos orgánicos entre otros (García, 2014).

Al momento de agregar un inhibidor verde se ha notado que, a una mayor concentración, la eficiencia de corrosión aumenta. Sin embargo, esto resulta ser crítico, ya que también se ha demostrado que una mayor adicción puede provocar una caída de la eficiencia inhibitoria. Es por ello que la cantidad óptima entre cada inhibidor verde es variable; esto puede repercutir desde el punto de vista económico, empleando menos del 0.1% m/m por inhibidor (García, 2014).

La eficiencia de inhibición es función de ciertas características (Flores, 2014):

No contener agentes tóxicos que puedan repercutir de manera negativa sobre el medio ambiente.
Contar con una buena solubilidad para su preparación de soluciones inhibidoras.

Tener una buena estabilidad para no deteriorarse al pasar del tiempo y por ende no perder sus propiedades.
No alterar de manera negativa los procesos del sistema
Ser capaz de contar con una alta eficiencia para proteger aceros o aleaciones.

En la tabla 3 se presentan trabajos que emplean inhibidores verdes para la protección de aceros AISI 1018 en distintos medios.

Tabla 3. Inhibidores orgánicos naturales (Valladares y Melgoza, 2020).

Planta o fruto	Nombre científico	Componentes	Medio acido	Eficiencia %
Mezquite	*Prosopis laevigata*	Fibra dietética	H_2SO_4	40
Ciruela pasa	*Grape pomace*	Fibra dietética, polifenoles	HCl	62
Manzanilla	*Chamomile*	Bisabolol, óxido de azuleno	HCl	67
Eucalipto	*Eucalyptus globulus*	Cineol	H_2SO_4	81

Metodología

Preparación del electrodo de trabajo acero 1018

Para la preparación del electrodo de trabajo se obtuvieron trozos a partir de una barra de acero 1018, y de las cuales tendrán que contar con al menos 1 cm de largo, y un área de superficie expuesta efectiva de 0.28 cm^2 en contacto con el electrolito. Para ayudar al manejo y uso de estas probetas se encapsularán en baquelita con ayuda de una montadora de muestras metalográficas XQ-2B. Una vez teniendo las muestras encapsuladas se perforarán por un costado utilizando un taladro y posteriormente se les introducirá un tornillo el cual cumplirá la función de establecer el contacto eléctrico.

Finalmente, se les realizará un desbaste de su área superficial con la implementación de papeles abrasivos con números de grano de 80 a 600,

Preparación del medio del electrolito

El electrolito o medio de trabajo fue ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una concentración de 0.5 M.

Preparación del inhibidor de *Tamarindus Indica*

Para la preparación del inhibidor a base de tamarindo, se pesarán 0.1 g del extracto en una balanza analítica Ohaus. Posteriormente, se ajustaró el volumen a 100 mL, añadiendo 10 mL de alcohol etílico para facilitar la disolución del extracto, completando luego el volumen con agua desionizada.

La concentración de ácido tartárico presente en el extracto de tamarindo fue aproximadamente del 8.0 % m/m. Para el caso del ácido tartárico puro, se utilizó una cantidad equivalente a la presente en el extracto de tamarindo con el fin de realizar una comparación adecuada.

Arreglo experimental de la celda electroquímica

Se utilizó una celda convencional con tres electrodos con 50 ml H_2SO_4 a 0.5 M como medio corrosivo, conformada por un electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl saturado, una barra de grafito como contraelectrodo (CE) y la probeta del acero AISI 1018 como electrodo de trabajo (WE).

Las concentraciones de *Tamarindus Indica* fueron añadidas al medio de trabajo de 100 a 800 ppm, en intervalos de 100 ppm, mientras que para el ácido tartárico las concentraciones fueron de 5 a 200 ppm. Cada evaluación se realizó por triplicado, renovando la superficie del electrodo de trabajo.

Evaluación de la prueba electroquímica

Para la evaluación de la capacidad de inhibición de corrosión de un acero AISI-18 usando extracto de *Tamarindus Indica* este fue contrastado con ácido tartárico mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en un medio ácido. Además, se realizaron pruebas en ausencia de inhibidor (blanco), siguiendo con la adición de las distintas concentraciones del inhibidor, (100-800 ppm), para ello se empleará un circuito de potencial abierto (OCP) sobre el electrolito.

Esta técnica se realizará con ayuda del Potenciostato-Galvanostato “Corrtest Electrochemical Workstation” y de su software con el mismo nombre.

Los parámetros electroquímicos obtenidos serán representados con los diagramas Nyquist. Con esto, se encontrará la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) la cual nos proporcionará la eficiencia de inhibición a la corrosión utilizando la Ecuación 1.

$$EI(\%) = \left[\frac{\frac{1}{R_{tc_{blanco}}} - \frac{1}{R_{tc_{inhibidor}}}}{\frac{1}{R_{tc_{blanco}}}}\right] * 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots Ec\ 1$$

Técnicas de caracterización

El extracto de tamarindo y el ácido tartárico fueron caracterizados por medio de espectroscopia FTIR y difracción de rayos X usando un equipo Perkin Elmer.

Resultados y discusión

Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Los estudios de corrosión hechos por (EIS) a temperatura ambiente, mostraron que ambos compuestos se comportan como buenos inhibidores a la corrosión.

Para los diagramas de Nyquist obtenidos para el sistema de 0.5M de ácido sulfúrico y el acero sometido al estudio (1018), se observa que el diámetro del semicírculo deprimido achatado va creciendo conforme se va adicionando el inhibidor de *Tamarindo Indica* (Figura 1), donde la mayor R_{ct} de 140 Ω/cm^2 y se tiene para la concentración de 500 ppm donde se tiene una concentración de 84% siendo esta eficiencia de inhibición aceptable, pero al incrementar la concentración de inhibidor este ya no ayuda a inhibir la corrosión para este sistema.

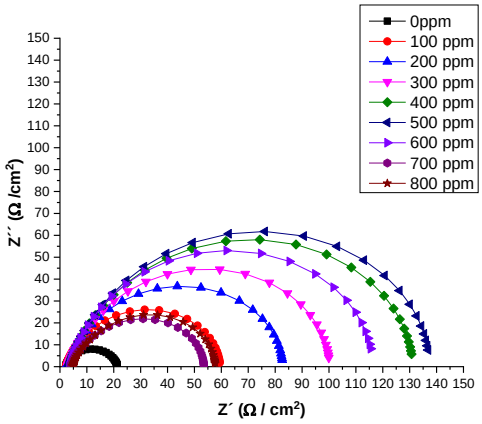


Figura 1. Diagramas de Nyquist obtendido para el extracto de *Tamarindus Indica* a 25°C en H_2SO_4 0.5M para el acero 1018.

Para el caso del acido tartarico se repite el mismo comportamiento de los semicirculos, deprimidos y achatados, lo que indica buen comportamiento del inhibidor, y se observa que a medida que aumenta la concentracion de acido tartarico, la inhibicion aumenta, teniedno la mayor R_{ct} de 160 Ω/cm^2 para una concentración de 200ppm y de donde se obtiene una eficiencia de 84% (Figura 2).

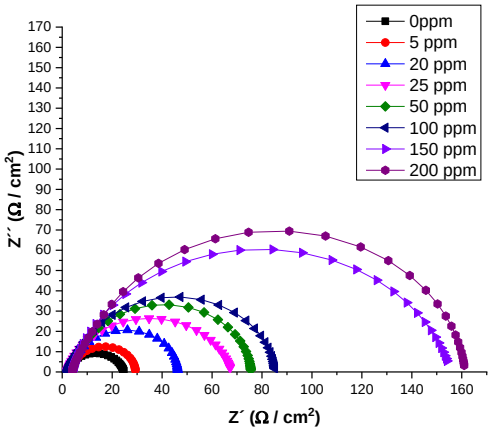


Figura 2. Diagramas de Nyquist obtendido para el Acido Tartarico a 25°C en H_2SO_4 0.5M para el acero 1018.

Con los valores obtenidos de los R_{tc}, del tamarindo y del ácido tartárico se presenta en la tabla 4, en donde se muestran los resultados de la inhibición para las 3 concentraciones que mostraron mejor eficiencia, además se encontró que para estas eficiencias la velocidad de corrosión es 3.68 mm/a. Lo cual indica que la velocidad con la que ocurre el proceso de corrosión es lenta y por ende se corroe menos.

Tabla 4. Mejores eficiencias de Inhibición.

Tamarindo		Acido tartarico	
Concentracion ppm	Eficiencia de inhibicion	Concentracion ppm	Eficiencia de inhibicion
300	78%	100	71 %
200	83%	150	84 %
500	84%	200	84%

Espectroscopia FTIR

Los resultados arrojados por el espectrograma Perkin Elmer para la espectroscopia FTIR del extracto de tamarindo y ácido tartárico (Figura 4), muestran los valores del porciento de transmitancia y el número de onda reflejada en los picos inversos dentro de una frecuencia de 500 a 4000 cm^{-1}.

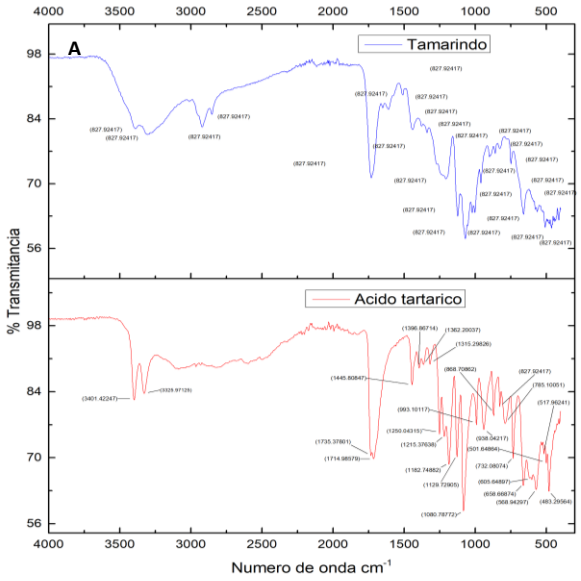


Figura 3. Espectros FTIR del **A.** extracto de tamarindo y **B**. ácido tartarico.

A partir de las tablas de espectroscopia FTIR (Callejas, 2000), se obtuvieron los grupos funcionales, asociados al numero de onda, los cuales se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Grupos funcionales para los numeros de onda obtenidos del tamarindo y el acido tartarico.

Longitud de onda encontrada (cm^{-1})		Grupo funcional	Asignacion
Tamarindo	A. Tartarico		
3393	3399	Acidos carboxilicos	O-H (a)
2924	*	Aldheidos	CH
1729	1735	Esteres	C=N, C=O
*	1182	Eteres	C-O-C
823	868	Aromaticos	C-C, C-H
750	*	Aromaticos	C-H
658	658	Alquino	C-H
1437	1445	Acidos Carboxilicos	O-H
1378	*	Alquenos	CH
1205	1215	Acidos Carboxilicos	C-O
1649	*	Amidas	NH
1121	1129	Aromaticos	C-H

(a) Cadena principal de glucano

Se pudo conocer que el tamarindo y el ácido tartárico cuentan en su mayoría con grupos funcionales semejantes, como lo son alcoholes, esteres, aromáticos, alquinos y ácidos carboxílicos, estos resultados fueron semejantes a los reportados en la literatura (Periathai, 2014).

Se encontró que para los picos amplios de longitud de onda de 3393 y 3399 cm^{-1}, son asociados a los grupos funcionales de ácidos carboxílicos y representan el estiramiento del hidroxilo (-OH) de la cadena principal del polisacárido glucano (Chawananorasest y Saengtongdee, 2016).

La presencia de compuestos orgánicos como los ácidos carboxílicos (O-H) expuestos sobre superficies metálicas han demostrado presentar una adsorción de carácter físico (fisisorción), mediante una atracción electroestática (Flores, 2014). Este tipo de enlace se da de manera exotérmica y debido a que el tipo interacción intermolecular se da mediante fuerzas de van dar Waals lo hace un enlace débil pero que existe (García, 2014).

Por espectroscopia de masas se ha encontrado que el extracto etanolito de *T. indica* incluye fenoles, flavonoides, alcaloides, quinonas, taninos, saponinas y terpenoides (Ghaly y Albalawi, 2023).

Por lo que se puede asimilar que existió la presencia de la formación de una (película) debido a la adsorción de la doble capa (multicapa), la cual ayudo a proteger la superficie metálica del acero AISI 1018, actuando como un inhibidor.

Difracción de rayos X

La figura 4A muestra un pico amplio de difracción en 2θ=19.4° asociado con la naturaleza amorfa del extracto de tamarindo, este patrón es muy similar a patrones de polisacárido de semilla de tamarindo puros (TSP) (Premalatha y Mathavan, 2017). Adicionalmente, en este patrón se observan picos de difracción sobre los picos primarios en 2θ=13.7, 14.5, 15.9, 16.7, 17.3, 18.9, 20.1, 21.1, 22.7, 23.9, 25.8, 26.7, 28.1, 30.9, 32.0, 33.0, 35.1, 36.1 y 39.4°. Estas señales de difracción pueden estar asociados con los demás elementos que componen al tamarindo como el calcio, magnesio, hierro, fosforo, potasio, zinc y sodio. (Ishaku y Ardo, 2016).

Los biopolímeros presentan un mayor grado de desorden debido a los monómeros que los constituyen, esto presenta un grado de micro cristalinidad. Es sabido que una cadena polimérica amorfa es mucho más flexible que en estado cristalino, lo que conduce a una mejora en la movilidad segmentaria de la cadena polimérica al proporcionar un mayor volumen libre (Kumar y Sharma, 2017).

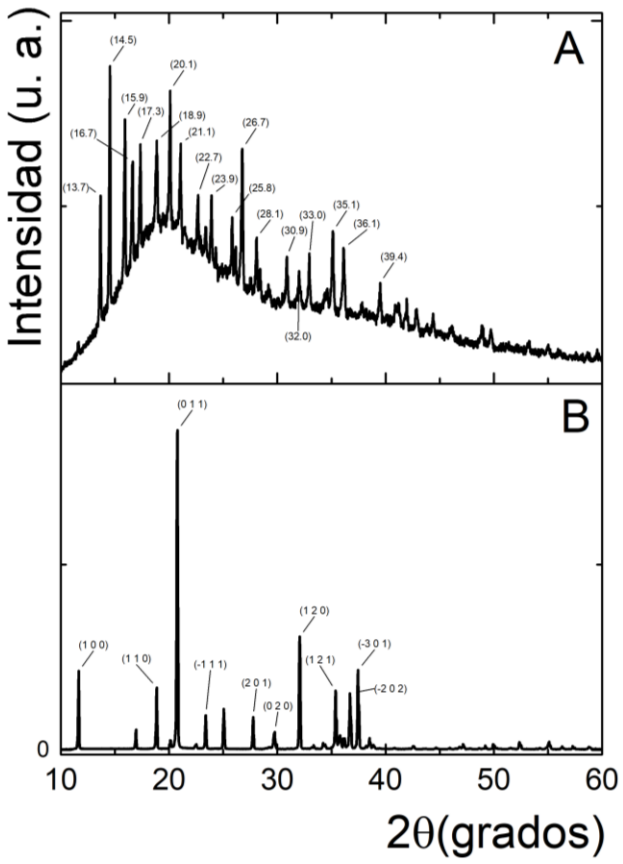


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X del **A.** extracto de tamarindo y **B**. ácido tartarico.

Por otra parte, el patrón de difracción de rayos X del ácido tartárico (Figura 4B) presento diez picos de difracción en 2θ=11.5, 18.8, 20.7, 23.4, 27.7, 29.7, 32.0, 35.3, 36.7 y 37.5° relacionados con los planos cristalográficos (100), (110), (011), (-111), (201), (020), (120), (121), (-202), y (-301) asociados con un sistema monoclínico del $C_4H_6O_6$ verificado con la ficha ICDD-004-0333. Los picos de difracción del ácido tartárico presentes en este trabajo son similares al patrón de difracción del isómero ácido tartárico tipo D, verificados por la ficha cristalográfica ICDD-020-1901, descrito por (Tang y Dang, 2017).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio indican que *Tamarindus indica* presenta una eficiencia de inhibición superior al 80 % a temperatura ambiente, con concentraciones de 400 y 500 ppm. Sin embargo, se observó que, a concentraciones más altas (600-800 ppm), la eficiencia de inhibición disminuye, lo que sugiere un comportamiento dependiente de la dosis.

El principal compuesto presente en el extracto de *Tamarindus indica*, el ácido tartárico, actúa como inhibidor catódico mediante la formación de una película pasiva en la superficie del acero. Esta película se forma debido a interacciones de van der Waals entre los compuestos orgánicos identificados en el extracto, tales como hidroxilo y carboxilo. En particular, la cadena de glucano, que facilita el proceso de fisisorción. Esta caracterización fue confirmada mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (XRD).

El extracto de tamarindo representa una alternativa prometedora como inhibidor de corrosión orgánico de origen natural. Sin embargo, es necesario llevar a cabo estudios adicionales para evaluar su viabilidad industrial y su potencial para reducir los costos asociados con la protección anticorrosiva.

Agradecimientos

Abraham Ojeda Sampablo agradece al Dr. Gerardo Chávez por el aporte y tiempo en la realización de este trabajo de investigación, así como a la Dra. Edelmira Rodríguez por su asesoramiento, en especial un enorme agradecimiento a esta casa abierta al tiempo (UAM), en especial a los departamentos de Materiales y de Química.

Referencias

Ávila, J., & Genescá, J. (2013). *Más allá de la herrumbre 1*. Fondo de cultura económica.

Callejas, F. R. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. *Departamento de Física y Química, UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México): Mexico City, Mexico*.

Castañeda-Valdéz, A., & Rodriguez-Rodriguez, M. (2014). Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, *45*, 52-59.

Chawananorasest, K., Saengtongdee, P., & Kaemchantuek, P. (2016). Extraction and characterization of tamarind (Tamarind indica L.) seed polysaccharides (TSP) from three difference sources. Molecules, 21(6), 775.

de los Ríos, J. P. F. (2016). Comportamiento de inhibidores "verdes" en la corrosión de acero 1018 en medios ácidos. Centro de investigación en materiales avanzados, SC Chihuahua, Chihuahua.

García Inzunza, R. (2014). Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales.

Ghaly, M. F., Albalawi, M. A., Bendary, M. M., Shahin, A., Shaheen, M. A., Abu Eleneen, A. F., ... & Abousaty, A. I. (2023). Tamarindus indica extract as a promising antimicrobial and antivirulence therapy. Antibiotics, 12(3), 464.

Ishaku, G. A., Ardo, B. P., Abubakar, H., & Peingurta, F. A. (2016). Nutritional Composition of Tamarindus indica fruit pulp. J. Chem. Sci, 6, 695-699.

Kumar, A., Sharma, R., Suresh, M., Das, M. K., & Kar, K. K. (2017). Structural and ion transport properties of lithium triflate/poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolytes: effect of lithium salt concentration. Journal of Elastomers & Plastics, 49(6), 513-526.

Lu, X., Tang, J., Dang, X., Jing, X., Xu, K., Li, H., & Liang, B. (2017). Chiral recognition and determination of enantiomeric excess of chiral compounds by UV-visible-shortwave near infrared diffuse reflectance spectroscopy with chemometrics. RSC advances, 7(22), 13552-13560.

M. Valladares, R. Melgoza y C. Cuevas, (2020). "Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos", *Inventio.* [Internet]. Vol. 11, n.°25, pp. 37-41. Disponible en Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos - Dialnet (unirioja.es)

Parrotta, J. A. (1990). Tamarindus Indica L., Tamarind: Leguminosae (Caesalpinioideae), Legume family. US Forest Service, Southern Forest Experiment Station, Institute of Tropical Forestry.

Periathai, R. S., & Rajagopal, K. (2014). FTIR and Raman vibrational investigations on the complex of pyridine with tartaric acid. *IOSR J. Appl. Phys*, *6*(4), 9-12.

Premalatha, M., Mathavan, T., Selvasekarapandian, S., Monisha, S., Selvalakshmi, S., & Vinoth Pandi, D. (2017). Tamarind seed polysaccharide (TSP)-based Li-ion conducting membranes. Ionics, 23, 2677-2684.

Vázquez Briseño, L. (2008). *Formado de metales*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Materiales.

Electroreducción de CO_2 con nanoestructuras de Ag@Sn y Ag@Bi obtenidas por nucleación y crecimiento de semilla

Tirado López Cindy Xanath[1], Soto Mendoza Miguel Ángel[1], Arce Estrada Elsa Miriam[1], Manzo Robledo Arturo[2], Sánchez Alvarado Ricardo Gerardo[1], Ezeta Mejía Araceli[1]*

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM. Edif. 7, 07830, CDMX, México
[2]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Electroquímica. Edif. Z5, 3er piso. 07830, CDMX, México

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com ORCID *: 0000-0001-6529-6592

Recibido:
09/mayo/2024

Aceptado:
30/septiembre/2024

Palabras clave:
Electroreducción de CO_2, electrocatalizador, biocombustibles

Keywords:
CO_2 electroreduction, electrocatalyst, biofuels

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de Ag@Sn y Ag@Bi mediante el método de nucleación y crecimiento de semilla. La morfología, composición, y el tamaño de las partículas se analizaron mediante las técnicas de MEB-EDS y DRX. La actividad electrocatalítica y estabilidad de los electrocatalizadores en la reacción de reducción de CO_2 ($RRCO_2$) se evaluó con la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (VC) en solución acuosa de $KHCO_3$ 0.1 M, mostrando resultados favorables con densidades de corriente de 15 y 24 $mAcm^{-2}$, respectivamente. Los productos obtenidos a partir de la $RRCO_2$ se identificaron por DEMS, mostrando una selectividad hacia hidrogeno y formaldehido.

ABSTRACT

In this work, Ag@Sn and Ag@Bi nanoparticles were synthesized by the seed nucleation and growth method. The morphology, composition and size of the particles were analyzed using SEM-EDS and XRD techniques. The electrocatalytic activity and stability of the electrocatalysts in the CO_2 reduction reaction (CO_2RR) was evaluated with the electrochemical technique of cyclic voltammetry (CV) in 0.1 M $KHCO_3$ aqueous solution, both electrocatalysts showing favorable results with current densities of 15 and 24 $mAcm^{-2}$, respectively. The products obtained from CO_2RR were identified by DEMS, showing high selectivity towards hydrogen and formaldehyde.

Introducción

A medida que las emisiones de gases de efecto invernadero cubren la Tierra, el calor del sol es atrapado en la atmósfera terrestre, contribuyendo al calentamiento global y potenciando los efectos del cambio climático. Se ha determinado que los combustibles fósiles son los principales contribuyentes de las emisiones globales con más del 75 por ciento de gases de efecto invernadero liberados a la atmosfera y casi el 90 por ciento de todas las emisiones de dióxido de carbono globales (Li et al., 2017). En los últimos años se han realizado múltiples esfuerzos en la investigación para acelerar la implementación de energías alternativas capaces de reemplazar los recursos energéticos provenientes del petróleo.

Se ha investigado ampliamente el almacenamiento de energía en forma de productos químicos y/o biocombustibles a base de carbono empleando diferentes métodos biológicos, termoquímicos, fotocatalíticos y electroquímicos (Lu et al., 2014), siendo este último, una estrategia con enfoque prometedor que permitiría hacer frente a la crisis energética actual.

La reducción electroquímica del dióxido de carbono ($RRCO_2$), es una ruta atractiva ya que se lleva a condiciones de presión y temperatura ambiente. Este proceso, permite la creación de recursos energéticos altamente sostenibles y renovables. El desarrollo de nuevos procesos de almacenamiento de energía en forma de combustibles, tales como, el ácido fórmico, formaldehído, metano, metanol, entre otros, permitirá aprovechar estas fuentes para mitigar la brecha energética (Ting & Yeo, 2018).

Sin embargo, la cinética lenta del CO_2 durante el proceso de ruptura de enlaces C-O, la recombinación para formar enlaces C-H, la transferencia de electrones enlazantes y la transferencia de múltiples protones, requiere analizar diferentes parámetros de operación, distintos tipos de catalizadores y electrolitos soporte debido a que afectan directamente a la selectividad de los productos de reducción.

Aunado a la reacción de evolución de hidrogeno (REH), la cual ocurre en el mismo rango potencial que la $RRCO_2$, la competencia entre ambas reacciones es la principal causa de la disminución en la eficiencia farádica durante la $RRCO_2$. (Lu & Jiao, 2016).

Para lograr que este procedimiento resulte atractivo económicamente, que sea eficiente y selectivo, se han enfocado los esfuerzos al desarrollo de materiales electrocatalíticos.

El desempeño de los catalizadores está influenciado por sus propiedades, las cuales pueden estar determinadas no solo por sus elementos constituyentes, sino también por su morfología, composición química, arreglo atómico, estados de oxidación, estructura cristalina, entre otros.

Se han estudiado diversos materiales electrocatalíticos entre los que se encuentran el Pt y el Pd que presentan bajos sobrepotenciales para la REH. Metales nobles como Ag y Au son conocidos por su alta selectividad hacia monóxido de carbono, como principal producto de reducción (Pérez-Rodríguez et al., 2017). Los electrocatalizadores de Cu han demostrado la producción de hidrocarburos de cadena corta, aldehídos y alcoholes, sin embargo, su selectividad se mantiene primordialmente hacia monóxido de carbono comprometiendo la estabilidad de la reacción debido al envenenamiento del electrocatalizador. Otros metales, como In, Sn, Cd, Hg y Pb son selectivos para la producción de ácido fórmico y formiatos, particularmente Sn y Bi han sido estudiados como electrocatalizadores para la $RRCO_2$ con una buena eficiencia dependiendo de su estructura, morfología y composición (Lv et al., 2017; Zhang et al., 2015).

Se ha demostrado que las nanoestructuras, permiten optimizar el rendimiento electroquímico de los catalizadores, aumentando el número de sitios activos. Dentro de la amplia gama de materiales nanoestructurados, las estructuras bimetálicas y polimetálicas como las nanoestructuras core-shell son prometedoras para alcanzar buena eficiencia en la $RRCO_2$ debido a que proporcionan una vía eficaz para modular la estructura electrónica de la superficie, influyendo directamente en la quimisorción de intermediarios durante el proceso electroquímico (Luc et al., 2017).

Debido a que la Ag es un candidato con un costo relativamente bajo, alto rendimiento electrocatalítico y estabilidad razonable, es posible mejorar el rendimiento de la reacción y modificar la selectividad de los productos generados, a través de la funcionalización de materiales como Sn y Bi.

Bajo este contexto, en el presente trabajo, se estudió la $RRCO_2$ con electrocatalizadores nanoestructurados de Ag@Sn y Ag@Bi obtenidos mediante síntesis química por el método de nucleación y crecimiento de semilla. Se analizó la morfología y tamaño de partícula empleando las técnicas de caracterización de MEB-EDS y DRX. La actividad electrocatalítica y estabilidad de los electrocatalizadores en la $RRCO_2$, se evaluó con la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (VC). Los productos obtenidos a partir de la $RRCO_2$ se monitorearon e identificaron in situ por DEMS.

Metodología

Síntesis química

La preparación de los electrocatalizadores se realizó a partir del método químico de nucleación y crecimiento de semilla. Se emplearon como precursores de cada uno de los metales, $AgNO_3$, $SnCl_2$ y $BiCl_3$. Se empleó el surfactante catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como medio para la generación de micelas que contribuyan en la formación de nanopartículas. Los agentes reductores empleados fueron borohidruro de sodio ($NaBH_4$), L-ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) y citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) cuya finalidad fue obtener nanopartículas metálicas y controlar su crecimiento.

A continuación, se presenta la figura representativa de la síntesis química de nucleación y crecimiento de semilla descrita a detalle por Tirado et al. (Tirado López et al., 2023).

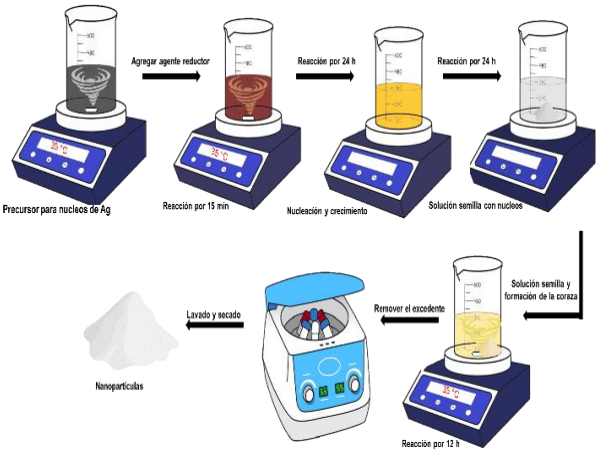


Figura 1. Síntesis química por nucleación y crecimiento de semilla.

Preparación de electrocatalizadores

Los electrocatalizadores se prepararon a partir de microemulsiones tipo tinta, adicionando las nanopartículas de Ag@Sn y/o Ag@Bi obtenidos por síntesis química. Se empleó carbón Vulcan como soporte, solución de Nafion® como aglutinante y acetona como solvente. Posteriormente, las tintas se sometieron a sonicación durante 25 minutos y se dejaron en reposo para enfriar a temperatura ambiente.

Finalmente, se depositó 1 µL de tinta sobre un sustrato de carbón vítreo y se permitió la evaporación del solvente durante 5 minutos.

Evaluación electroquímica

Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a condiciones de temperatura y presión atmosférica, en una celda de vidrio convencional de tres electrodos (50 mL) utilizando un potenciostato VERSAstat 4. El electrodo de trabajo empleado fue un carbón vítreo de 3mm de diámetro donde se realizó el depósito de las nanopartículas en forma de tintas, un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) el cual se colocó dentro de un capilar de Luggin y una barra de grafito como contraelectrodo.

Las mediciones se llevaron a cabo en solución acuosa de $KHCO_3$ 0.1M, el electrodo de trabajo fue sometido a un proceso de limpieza y activación a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} durante 20 ciclos y 50 mVs^{-1} por 10 ciclos respectivamente, después de este proceso se realizaron las mediciones en presencia y ausencia de CO_2 mediante la técnica de VC a 20 mVs^{-1}.

Resultados y discusión

La morfología de las nanopartículas de Ag@Sn y Ag@Bi se identificaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En la figura 2 (a) se muestra la micrografía de las nanopartículas de Ag@Sn con un tamaño de partícula de 145 nm ± 50 nm y de forma laminar con tamaño y distribución no homogéneos.

La figura 2 (b) muestra la micrografía obtenida para nanopartículas de Ag@Bi, observándose tamaños y distribución no homogénea con morfología en hojuelas con un tamaño promedio de 218 nm ± 52 nm.

Se realizó un análisis elemental de las nanopartículas de Ag@Sn y de Ag@Bi por Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) presentado para cada micrografía en la figura 2 (a) y (b) respectivamente, confirmando la presencia de Ag en cada material. Así mismo, se observó la presencia de oxígeno, indicando que los materiales se encuentran en su forma oxidada.

El Al mostrado por la cuantificación composicional corresponde a la probeta metálica donde se realizó el depósito de las nanopartículas mientras que Cl corresponde a los remanentes provenientes de la reacción con los precursores metálicos.

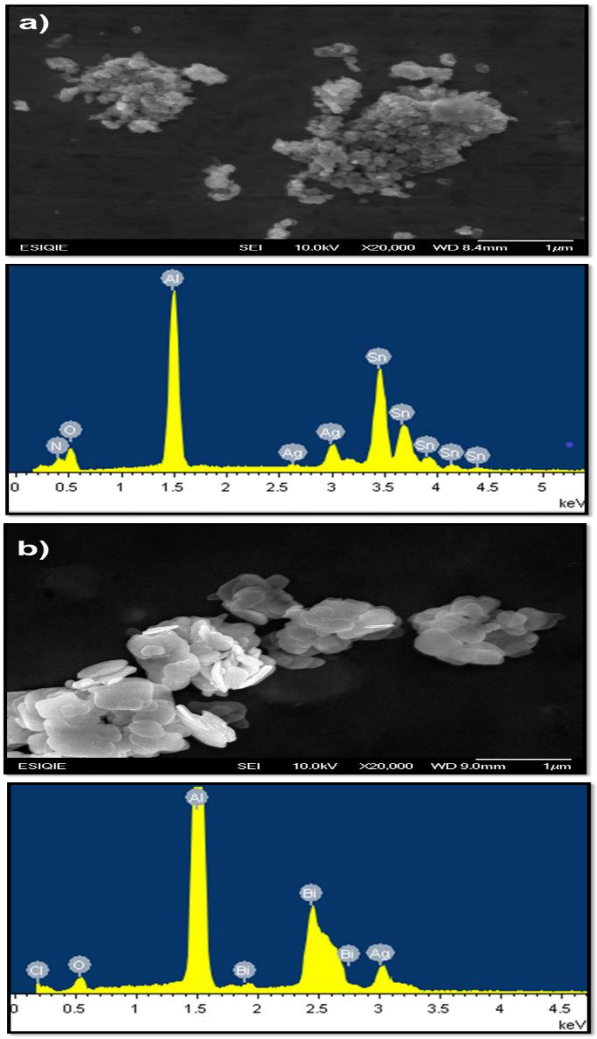


Figura 2. Imágenes de MEB-EDS para (**a)** Ag@Sn a 20,000X y (**b)** Ag@Bi a 20,000X.

Los difractogramas obtenidos por DRX para las nanopartículas de Ag@Sn y Ag@Bi se muestran en la figura 3 (a-b), respectivamente. La figura 3 (a) muestra los patrones de difracción, las fases y los planos cristalinos presentes en Ag@Sn.

Los picos de difracción coinciden con SnO_2 tetragonal, correspondientes a los planos (110), (101), (210), (211), (310), (321), (222) y (312) en las posiciones 2θ de 26.59°, 32.54°, 41.96°, 51.33°,61.62°, 78.01°, 83.76° y 89.72°, respectivamente. En la Figura 2 (b) se presenta el difractograma de Ag@Bi identificando los picos característicos asociados con Ag, AgO_2 y Bi_2O_3, donde los planos de Bi_2O_3 son (102), (002), (111), (121), (222), (131), (311), (113), (113), (321) y (222) en las posiciones en 2θ 24.45°, 25.98°, 32.60°, 33.81°, 36.85°, 41.28°, 46.80°, 49.99°, 58.77° y 75.36°, respectivamente.

El tamaño de cristal se calculó a partir de la ecuación de Scherrer (1). Donde, D es el tamaño del cristalito en nm, K es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de CuKα (1.5417 Å), β es el FWHM del pico y θ es la posición del pico.

$$D=K\lambda/\beta\cos\theta \qquad (1)$$

El tamaño de cristal para las nanopartículas de Ag@Sn y Ag@Bi fue de 10 y 18 nm, respectivamente.

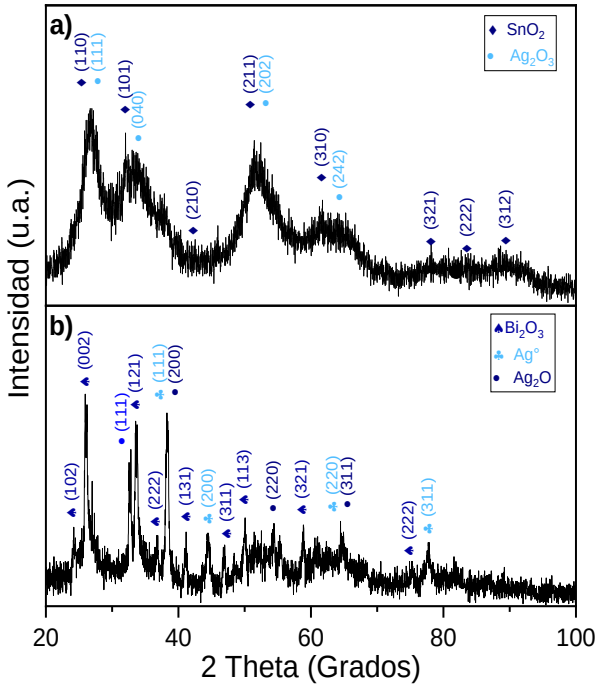


Figura 3. Análisis por DRX para (**a)** Ag@Sn y (**b)** Ag@Bi.

Las mediciones electroquímicas de Ag@Sn y Ag@Bi fueron analizadas y comparadas por voltamperometría cíclica. La figura 4 (a) muestra el voltamperograma de nanoláminas de Ag@Sn soportados sobre carbono en un rango de 0.2 V a -1.6 V/RHE en presencia de N_2, donde Ag@Sn muestra un pico catódico que corresponden a la reducción de SnO_2 a SnO (-0.78 V) y dos picos anódicos que corresponden a la oxidación de Sn a SnO (-0.39V) y a SnO_2 (-0.16 V), que concuerdan con los informes de la literatura (Lv et al., 2014).

En la región catódica se presenta un aumento de la corriente después de -1.38 V/RHE asociada a la Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH). En presencia de CO_2 se observa a partir de -1.07 V/RHE un incremento asociado a las reacciones $RRCO_2$ y REH, las cuales ocurren simultáneamente. Por otra parte, existe un desplazamiento hacia potenciales más electropositivos asociado al cambio de pH del electrolito soporte.

En la figura 4 (b) se muestra la respuesta electrocatalítica de las nanohojuelas de Ag@Bi, que corresponde a las reacciones redox asociadas a la formación de Bi_2O_3. En ausencia y presencia de CO_2, el pico de oxidación característico se encuentra a 0 V/RHE y su reducción a -0.32 V/RHE. A potenciales más negativos, en -1.28 V/RHE se produce un aumento en la corriente asociada con la REH en ausencia de CO_2. Sin embargo, en presencia de CO_2 la corriente aumenta a partir de -1.13 V/RHE, debido a que se producen ambas reacciones simultáneamente.

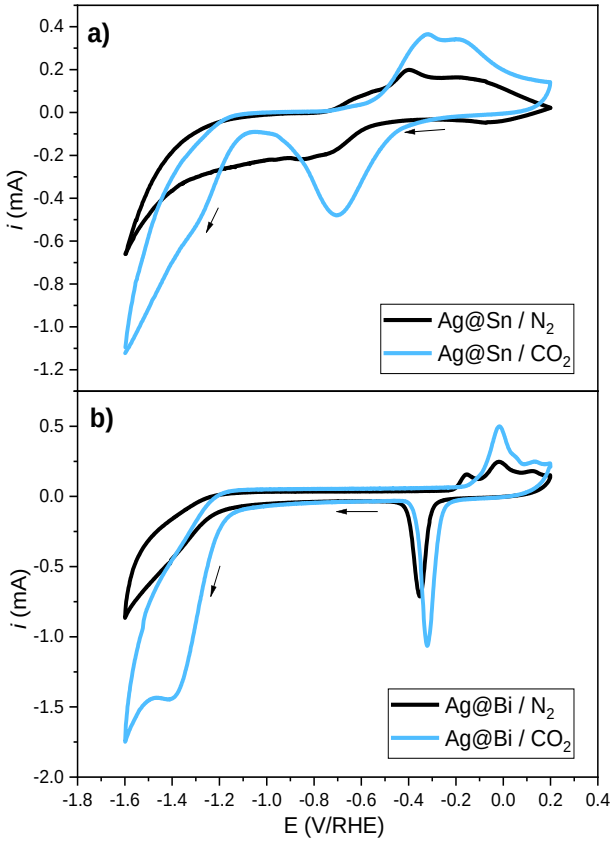


Figura 4. Voltamperogramas para (**a)** Ag@Sn y (**b)** Ag@Bi en electrolito 0.1 M $KHCO_3$ a 20 mVs^{-1}.

A partir del área geométrica se obtuvo la densidad de corriente para cada material mostrándose estos resultados en la tabla 1 en presencia y ausencia de CO_2.

Se observa que Ag@Bi es más electroactivo para REH y $RRCO_2$ obteniendo una densidad de corriente de 24 $mAcm^{-2}$ en tanto que Ag@Sn alcanza una densidad de corriente de 15 $mAcm^{-2}$.

Tabla 1. Determinación de la densidad de corriente por área geometrica.

Material	j N_2 ($mAcm^{-2}$)	j CO_2 ($mAcm^{-2}$)
Ag@Sn	8	15
Ag@Bi	12	24

Con la finalidad de identificar los productos de reducción obtenidos a partir de la $RRCO_2$, se realizó un estudio voltamperométrico por Espectroscopía Electroquímica Diferencial de Masas (DEMS) a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1}, en condiciones de alto vacío. Se monitorearon simultáneamente la corriente iónica (i_i) y farádica (i_f) generadas y la identificación de los productos formados se realizó in situ a través de su masa.

En la figura 5, se muestra una de las señales monitoreadas por DEMS para Ag@Sn (a) y Ag@Bi (b) asociadas a hidrogeno (m/z=2) así como sus perfiles voltamperométricos. Así mismo, se detectaron señales asociadas para ácido fórmico y formiatos.

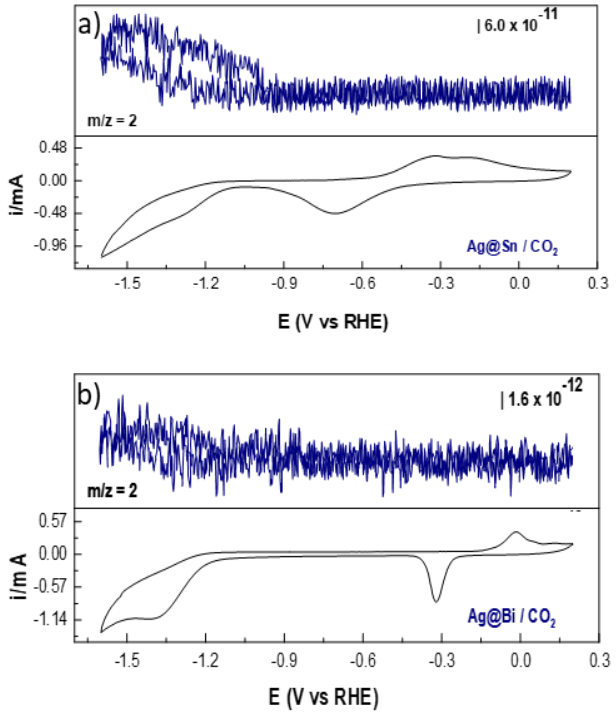


Figura 5. Perfiles i_i/i_f para (**a)** Ag@Sn y (**b)** Ag@Bi en electrolito 0.1 M $KHCO_3$ a 1 mVs^{-1}.

Conclusiones

La síntesis química mediante el método de nucleación y crecimiento de semilla permitió la formación de nanoestructuras de Ag@Sn y Ag@Bi (nanolaminas y nanohojuelas), el rendimiento electroquímico de los electrocatalizadores Ag@Sn y Ag@Bi mostró un efecto sinérgico entre Ag y Sn/Bi, además de una mayor eficiencia para la $RRCO_2$ debido al incremento en el área electroquímicamente activa y el cambio en el mecanismo de reacción, donde la Ag se limita a la produccion de H_2 y CO. Se alcazaron densidades de corriente de 15 y 24 $mAcm^{-2}$ para Ag@Sn y Ag@Bi respectivamente en la $RRCO_2$. La técnica DEMS permitió la identificación in situ de productos de reducción de CO_2 producidos durante la polarización con una selectividad hacia hidrógeno, ácido fórmico y formiatos.

Referencias

Li, F., Chen, L., Xue, M., Williams, T., Zhang, Y., MacFarlane, D. R., & Zhang, J. (2017). Towards a better Sn: Efficient electrocatalytic reduction of CO_2 to formate by Sn/SnS_2 derived from SnS_2 nanosheets. *Nano Energy*, *31*, 270–277. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN. 2016. 11.004

Luc, W., Collins, C., Wang, S., Xin, H., He, K., Kang, Y., & Jiao, F. (2017). Ag-Sn Bimetallic Catalyst with a Core-Shell Structure for CO_2 Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(5), 1885–1893. https://doi.org/10.1021/JACS.6B10435

Lu, Q., & Jiao, F. (2016). Electrochemical CO_2 reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy*, *29*, 439–456. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.04.009

Lu, Q., Rosen, J., Zhou, Y., Hutchings, G. S., Kimmel, Y. C., Chen, J. G., & Jiao, F. (2014). A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nature Communications*, *5*. https://doi.org/10.1038/NCOMMS4242

Lv, W., Zhou, J., Bei, J., Zhang, R., Wang, L., Xu, Q., & Wang, W. (2017). Electrodeposition of nano-sized bismuth on copper foil as electrocatalyst for reduction of CO_2 to formate. *Applied Surface Science*, *393*, 191–196. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.10.017

Pérez-Rodríguez, S., Pastor, E., & Lázaro, M. J. (2017). Noble metal-free catalysts supported on carbon for CO_2 electrochemical reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, *18*, 41–52. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2017.01.010

Ting, L. R.L., & Yeo, B. S. (2018). Recent advances in understaning mechanisms for the electrochemical reductionof carbon dioxide. *Current Opinion in Electrochemistry*, *8*, 126–134. https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2018.04.011

Tirado Lóez, C. X., Romero Hernandez, A., Arce Estrada, E. M., Sáncez Alvarado, R. G., & Ezeta Mejía, A. (2023). Ag, AgSn, and AgBi nanoparticles synthesized by the seed-mediated growth method. *MRS Advances*, *8*(23), 1369–1376. https://doi.org/10.1557/S43580-023-00719-7

Zhang, R., Lv, W., & Lei, L. (2015). Role of the oxide layer on Sn electrode in electrochemical reduction of CO_2 to formate. *Applied Surface Science*, *356*, 24–29. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.006

Efecto del catalizador $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C en la reducción electroquímica de CO_2

Soto Mendoza Miguel Ángel[1], Tirado López Cindy Xanath[1], Arce Estrada Elsa Miriam[1], Manzo Robledo Arturo[2], Sánchez Alvarado Ricardo Gerardo[1], Ezeta Mejía Araceli[1]*

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM. Edif. 7, 07830, CDMX, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Electroquímica. Edif. Z5, 3er piso. 07830, CDMX, México.

*Autor con respondencia: araceliezeta@gmail.com ORCID *: 0000-0001-6529-6592

Recibido:
30/mayo/2024

Aceptado:
26/agosto/2024

Palabras clave:
Electrocatálisis, conversión de CO_2, alcohol

Keywords:
Electrocatalysis, CO_2 conversion, alcohol

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó una matriz catalítica de Cu_2O-ZnO a la cual se le depositaron nanopartículas de Ni por vía hidrotermal. La morfología, composición, tamaño de partícula e identificación de fases cristalinas fueron analizados a través de microscopía electrónica de barrido, espectrometría de energía dispersiva (MEB-EDS) y difracción de rayos X (DRX). La actividad electrocatalítica, área electroactiva y estabilidad de los electrocatalizadores en la reducción electroquímica de CO_2 ($RRCO_2$) fueron evaluadas con las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) en un electrolito soporte de $KHCO_3$ 0.1 M, mostrando resultados favorables en estabilidad y alcanzando densidades de corriente catódicas de -11.47 y -11.24 $mAcm^{-2}$ para la REH y la $RRCO_2$, respectivamente. Los productos obtenidos a partir de la $RRCO_2$ se identificaron *in situ* por espectroscopía electroquímica diferencial de masas (DEMS), demostrando alta selectividad hacia hidrógeno, metano y metanol.

ABSTRACT

In the present work, a Cu_2O-ZnO catalytic matrix was synthesized to which Ni nanoparticles were deposited by the hydrothermal route. The morphology, composition, particle size and identification of crystalline phases were analyzed through scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD). The electrocatalytic activity, electroactive area and stability of the electrocatalysts in the CO_2 reduction reaction (CO_2RR) were evaluated with the electrochemical techniques of cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in a supporting electrolyte of 0.1 M $KHCO_3$, showing favourable results. in stability and with current densities of -11.24 and -11.47 $mAcm^{-2}$, respectively. The products obtained from CO_2RR were identified in situ by differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS), demonstrating high selectivity towards hydrogen, methane and methanol.

Introducción

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (GEI) están produciendo elevadas concentraciones de CO_2 en la atmósfera de hasta 426 ppm, siendo la quema de combustibles fósiles y los procesos industriales los principales participes con alrededor del 78% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero (Florides & Christodoulides, 2008). Las emisiones de CO_2 representan un desafío significativo en América Latina debido a que contribuyen enormemente al cambio climático global. Aunque esta región sólo representa el 10% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, se encuentra en una posición clave para liderar los esfuerzos hacia las emisiones cero (Jeffry et al., 2021). En 2020, las emisiones de CO_2 en la región variaron en gran medida entre países, reflejando diferentes niveles de desarrollo económico y uso de energía, países como Brasil y México han avanzado en la expansión de energías renovables, mientras que otros continúan dependiendo en gran medida de los combustibles fósiles. Las estadísticas de 2021 mostraron que las principales emisiones en México fueron dióxido de carbono (63.9%), metano (27.7%) y óxido nitroso (5.1%), lo cual lo posicionaron como el segundo lugar de las economías más contaminantes en América Latina (Yoro & Daramola, 2020). Por lo tanto, es de gran importancia crear estrategias de mitigación y reutilización del CO_2 mediante la conversión química, bioquímica, fotoquímica o electroquímica hacia materias primas o productos químicos de valor agregado, además de aumentar la producción de energía renovable para reemplazar las fuentes energéticas actuales basadas en hidrocarburos fósiles. Algunas de las estrategias implementadas actualmente consisten en la captura y aprovechamiento de CO_2, como la captura post-combustión, pre-combustión y la oxicombustión. La post-combustión es la más común y se implementa en plantas de energía existentes, utilizando solventes químicos para separar el CO_2 de otros gases de combustión. La pre-combustión, por otro lado, involucra la gasificación de combustibles fósiles antes de la combustión, permitiendo la eliminación del CO_2 antes de que se queme el combustible. La oxicombustión usa oxígeno puro en lugar de aire para la combustión, produciendo una corriente de gases constituidos principalmente por CO_2 y agua, que facilita la captura y aprovechamiento del CO_2. (Chen et al., 2022; Florides & Christodoulides, 2009; Lamberts-Van Assche & Compernolle, 2022). Existen estrategias alternas como la reducción fotocatalítica, este método implica el uso de fotocatalizadores para reducir el CO_2 hacia biocombustibles. La reducción electroquímica del CO_2 emplea un potencial para impulsar la reacción, convirtiendo el CO_2 en productos de valor agregado como monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) o metanol (CH_3OH).

Este proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica que consta de un ánodo y un cátodo. En el cátodo, el CO_2 se reduce mediante la ganancia de electrones, mientras que en el ánodo se produce una reacción de oxidación complementaria. Este método es prometedor debido a su capacidad para utilizar fuentes de energía renovable para proporcionar la electricidad necesaria para este proceso. La reducción electroquímica del CO_2 generalmente se produce a temperatura y presión atmosférica en un medio acuoso con un pH cercano al neutro, en el cátodo, el CO_2 se reduce electroquímicamente para formar diversos productos dependiendo de los protones y electrones intercambiados en la reacción.

El proceso de $RRCO_2$ engloba tres pasos fundamentales, la quimisorción de CO_2 en la superficie del cátodo, la transferencia de electrones y protones para la ruptura los enlaces de C-O y la formación de enlaces C-H, finalmente la reestructuración de la molécula y posterior desorción de especies de la superficie del electrodo y su difusión hacia el electrolito (Rahmah et al., 2021). Para la optimización de la $RRCO_2$, es deseable desarrollar electrocatalizadores que generen selectivamente especies deseadas y supriman las reacciones secundarias. Para este fin, se han investigado múltiples tipos de electrocatalizadores para lograr una cinética favorable, selectividad especifica hacia la conversión de CO_2 sobre la reacción en competencia (Reacción de Evolución de Hidrógeno, REH) y alta estabilidad.

Se han analizado diferentes electrocatalizadores como metales nobles (Pt, Ru, Ir), sin embargo, estos favorecen principalmente a la REH, otros metales nobles como Ag y Au son conocidos por su selectividad hacia monóxido de carbono (CO) (Kortlever et al., 2016; Ma et al., 2017; Rahmah et al., 2021). Para lograr que la $RRCO_2$ resulte económicamente atractiva, eficiente y selectiva se han desarrollado estudios enfocados en metales no nobles y óxidos. La aplicación de distintos tipos de óxidos metálicos, como el óxido de zinc (ZnO), el óxido de cobre (Cu_2O) y el óxido de cobalto (Co_3O_4), se utilizan ampliamente debido a su capacidad para adsorber CO_2 y promover la reducción de CO_2 en productos como CO, CH_4 y otros hidrocarburos, estos óxidos metálicos presentan generalmente buenas propiedades catalíticas, como alta estabilidad y buena conductividad eléctrica, que mejoran la eficiencia del proceso entre la superficie del electrocatalizador y el electrolito soporte (Albo et al., 2015; Azenha et al., 2023a, 2023b).

Actualmente, los electrocatalizadores basados en nanomateriales de Cu_2O son de gran interés para la conversión de CO_2 en productos de valor agregado debido a que poseen una mayor área superficial, influenciando directamente en su actividad electrocatalítica, eficiencia y selectividad.

Bajo este contexto, el presente trabajo explora un electrocatalizador basado en $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO para la $RRCO_2$, describiendo la síntesis del electrocatalizador mediante vía hidrotermal, la caracterización morfológica se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) revelando la morfología del material. El análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD) confirmaron las fases cristalinas y la composición química de los electrocatalizadores. La evaluación electroquímica del electrocatalizador durante la $RRCO_2$ se llevó a cabo utilizando Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA) en una solución de $KHCO_3$ 0.1 M. Se determinó el área electroquímicamente activa (ECSA), para calcular la densidad de corriente de acuerdo con los sitios activos del electrocatalizador. Se realizó un análisis *in situ* utilizando Espectrometría Electroquímica Diferencial de Masas (DEMS) para monitorear los productos generados durante la $RRCO_2$.

Metodología

Síntesis hidrotermal

Se agregaron cantidades estequiométricas (1:1) de cloruro de zinc monohidratado ($ZnCl_2{\cdot}H_2O$) y cloruro de cobre ($CuCl_2$) para la obtención de Cu_2O-ZnO, adicionalmente se añadió citrato de sodio dihidratado ($C_6H_5Na_3O_7{\cdot}2H_2O$) como agente estabilizante y reductor en una solución de NaOH 0.02 M bajo agitación magnética. La solución resultante fue transferida a un contenedor de teflón que fue asegurado dentro de un reactor hidrotermal de acero inoxidable, el cual se llevó a una mufla a 140 °C por cuatro horas. Trascurrido el tiempo de reacción, se retiró el reactor hidrotermal de la mufla y se enfrió bajo una corriente de agua por 15 minutos. El material resultante se filtró y lavó con agua desionizada, etanol y acetona, posteriormente fue secado a 60 °C por una hora.

Impregnación convencional

El método de impregnación convencional se empleó para incorporar partículas metálicas de níquel (Ni) a la matriz catalítica. Se utilizó nitrato de níquel hexahidratado ($NiNO_3{\cdot}6H_2O$) como precursor; adicionalmente, se empleó citrato de sodio dihidratado ($C_6H_5Na_3O_7{\cdot}2H_2O$) como agente reductor y estabilizante. Se preparó una solución alcohólica 1:1 de agua desionizada y etanol, que se mantuvo bajo agitación magnética y calentamiento constante a 50 °C, en seguida, se agregó la matriz catalítica (Cu_2O-ZnO) para obtener una solución homogénea, se adicionó la sal precursora de interés ($NiNO_3$) en una relación $10\%_{wt}$. Finalmente, se añadió citrato de sodio con el propósito de reducir partículas metálicas sobre la matriz catalítica.

La reacción se mantuvo por una hora, posteriormente, el material resultante fue filtrado y lavado con agua desionizada, etanol y acetona, finalmente fue secado a 60°C por 1 hora.

Tinta electroquímica

Para realizar las pruebas electroquímicas, el electrocatalizador se preparó a partir de una microemulsión tipo tinta, adicionando $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO obtenido en la síntesis, se empleó carbón Vulcan como soporte, solución de Nafion® como aglutinante y acetona como solvente. Posteriormente, la tinta se sometió a sonicación durante 25 minutos y se mantuvo en reposo para enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, se depositó 1 µL de tinta sobre un sustrato de carbón vítreo de 3 mm de diámetro y se permitió la evaporación del solvente durante 5 minutos.

Caracterización electroquímica

La evaluación electroquímica se realizó en condiciones atmosféricas de presión y temperatura, en una celda convencional de 50 mL con 3 electrodos empleando un carbón vitreo de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) como electrodo de referencia. El electrolito soporte empleado fue 0.1 M de $KHCO_3$ saturado con N_2 por 10 minutos para las pruebas en ausencia de CO_2 y saturado con CO_2 por 10 minutos para la evaluación de la $RRCO_2$.

La voltametría cíclica se realizó a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en una ventana de potencial de 0.2 a -1.6 V/ERH. La técnica de cronoamperometría fue realizada a diferentes potenciales aplicados (-0.7, -1.2 y -1.6 V/ERH) durante 500, 500 y 3,600 s, respectivamente.

Resultados y discusión

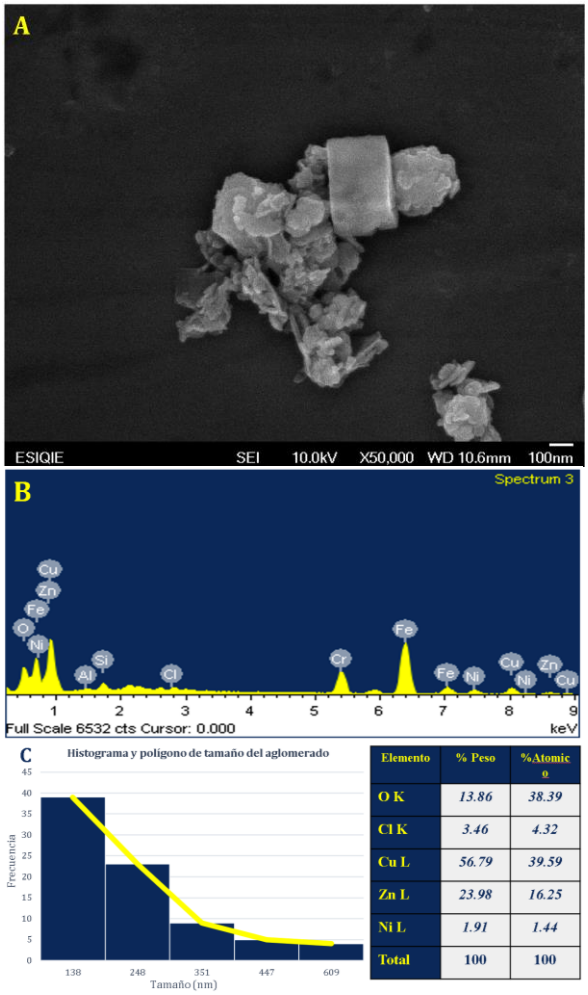
Caracterización morfológica

MEB-EDS

En la micrografía de la figura 1 (A) se pueden observar partículas de $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO con morfología tetragonal y en hojuelas correspondientes al Cu_2O y ZnO. En la figura 1 (B), el análisis EDS confirmó la presencia de los elementos deseados Cu, Zn, O y Ni, adicionalmente se obtuvieron las señales de otros elementos provenientes de la probeta metálica donde fue dispersada la muestra.

La tabla de composición elemental permitió obtener el porcentaje atómico y en peso de los elementos presentes en la muestra que varían dependiendo del tipo de análisis, ya sea puntual o global, la dispersión de la matriz y las magnificaciones empleadas para el mapeo.

En la figura 1 (C) se muestra el histograma con la distribución del tamaño de partícula, obteniendo la mayor dispersión de partículas en ca. 138 nm, el análisis fue realizado con una muestra global de 100 partículas.



Elemento	% Peso	%Atomic o
O K	13.86	38.39
Cl K	3.46	4.32
Cu L	56.79	39.59
Zn L	23.98	16.25
Ni L	1.91	1.44
Total	100	100

Figura 1. A. Imagen de MEB a 50,000X, **B.** Espectro EDS, **C.** Histograma de tamaño del aglomerado y tabla de composición elemental para el $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO.

DRX

En la figura 2 se muestra el difractograma del $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO, el cual presenta 3 fases cristalinas correspondientes a la matriz catalítica: Cu_2O, CuO y ZnO según las cartas del ICDD 00-005-0667, 01-078-0428 y 03-065-0523. Los planos cristalinos indexados fueron (110), (111), (200), (220), (311), (222) y (400), que corresponden a los ángulos de Bragg en 29.5°, 36.4°, 42.5°, 61.5°, 73.5°, 77.3° y 92.5°, respectivamente. Adicionalmente, se presentan las fases cristalinas correspondientes a Ni de acuerdo con la carta 45-1027 del JCPDS. Identificando los planos (200) y (311), correspondientes a los ángulos de Bragg en 52.6° y 92.7°, respectivamente.

El tamaño de cristalito fue determinado en 23±0.1 nm a través de la ecuación modificada de Scherrer (1).

$$e^{ln\frac{K\lambda}{L}} = \frac{K\lambda}{L} \quad (1)$$

Donde, K es el factor de forma (0.9), λ es la radiación empelada (CuKα=1.54 Å) y L es el tamaño de cristalito.

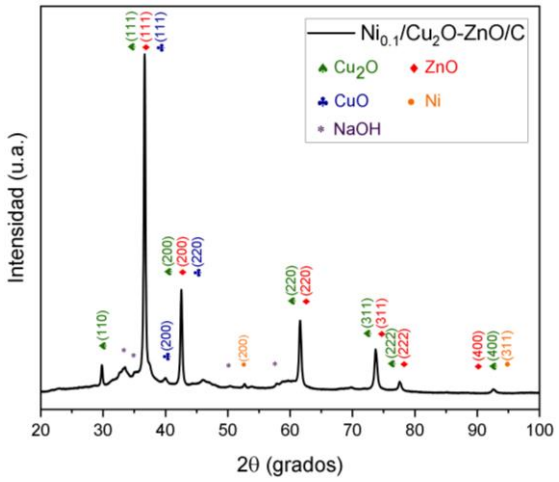


Figura 2. Patrón de difracción indexado para el $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO.

Voltametría cíclica

En la figura 3 se muestra el voltamperograma para el electrocatalizador $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C, se observan dos procesos REDOX, el primer pico se encuentra en la rama catódica en -0.95 V/ERH asociado a la reducción de Cu^{1+} a Cu^0 ($Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cu^0 + H_2O$), el segundo pico se presenta en la rama anódica a -0.58 V/ERH y corresponde a la oxidación de Cu^0 a Cu^{1+} ($2Cu^0 + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^-$). Durante la polarización en presencia de CO_2, se aprecia el desplazamiento de ambos picos hacia valores electropositivos, ubicándose en -0.84 y -0.42 V/ERH, para el pico C_1 y A_1, respectivamente. Se obtuvieron corrientes catódicas de -2.49 (negro) y -2.44 (rojo) mA correspondientes a la reacción de evolución de hidrógeno y a la REH+RRCO₂, respectivamente. Es importante destacar que la REH es una reacción en concomitancia que ocurre en la misma ventana de potencial que la RRCO₂, la corriente catódica alcanzada durante la RRCO₂ es similar a la REH debido a la saturación de gases en la interfase electrocatalizador-electrolito, si bien este proceso se da a través de diferentes etapas lo cual limita la densidad de corriente generada, se ha demostrado que se lleva a cabo la electroreducción de CO_2 teniendo en cuenta diferentes variaciones en el comportamiento electrocatalítico, inicialmente la concentración de CO_2 en el electrolito afecta directamente el pH disminuyendo de 8 a 7, lo cual se refleja en el desplazamiento de la respuesta voltamperométrica.

Así como el inicio de los procesos de adsorción en potenciales más electropositivos además de la generación de diferentes productos donde se demuestra la electroreducción del analito a metano y metanol (ver Figura 6).

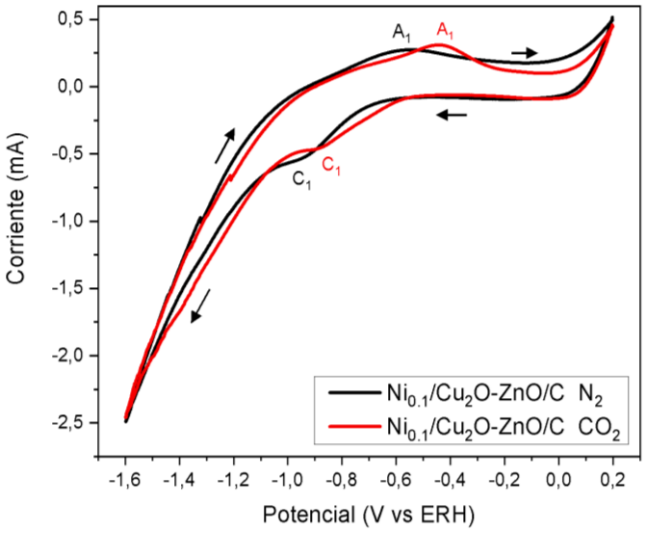


Figura 3. Voltamperograma cíclico en ausencia y presencia de CO_2 en 0.1 M $KHCO_3$ a 20mVs^{-1}.

Área electroquímicamente activa (ECSA)

La determinación del ECSA es un parámetro relevante en electrocatálisis que permite relacionar la cantidad de sitios activos en el electrocatalizador que interaccionan con el analito disuelto en el electrolito soporte para los procesos de transferencia de carga durante la polarización. Se utilizó el par REDOX Fe^{2+}/Fe^{3+} en un electrolito soporte de KCl 1 M y $K_4Fe(CN)_6$ 10 mM y el modelo de Randles-Sevick a través de la ecuación (2) para el cálculo del área.

$$i_p = 2.69 \times 10^{-5} A C D^{\frac{1}{2}} n^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

Donde, i_p es la corriente máxima; 2.69x10^{-5} es una constante física del modelo de Randles-Sevick; A, el área de superficie electroquímica; C, la concentración de especies redox; D, el coeficiente de difusión; n, el número de electrones transferidos; y v, la velocidad de barrido.

En la Figura 4 se muestran la evaluación del par REDOX Fe^{2+}/Fe^{3+} a distintas velocidades de barrido (150, 130, 100, 80, 60, 50, 40, 20 y 10 mVs^{-1}) y el ajuste lineal (inserto de la imagen) determinó el área electroactiva en 4.61 cm^{2}mg^{-1}. Las corrientes catódicas de la VC se afectaron por el valor de ECSA y se alcanzaron densidades de corriente de -11.47 y -11.24 mAcm^{-2} en ausencia y presencia de CO_2, respectivamente.

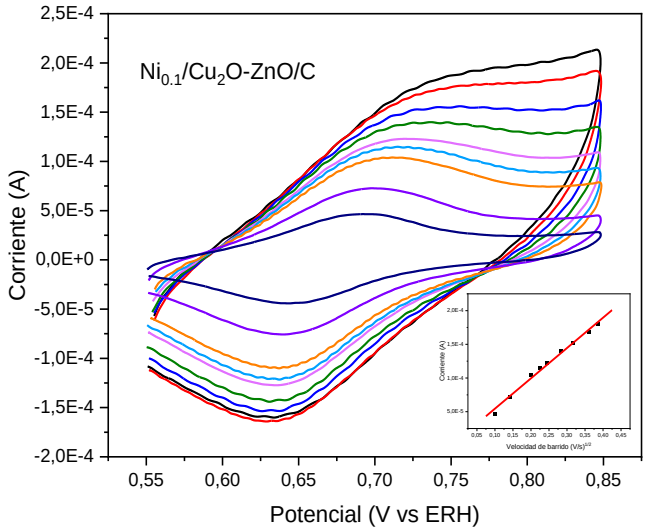


Figura 4. Determinación del ECSA y ajuste lineal del modelo Randles-Sevick.

Cronoamperometría

La técnica de cronoamperometría fue realizada para evaluar la estabilidad del electrocatalizador en función del tiempo, además de determinar la actividad electroquímica en diferentes etapas de la reacción de interés, ya que ambos parámetros son de gran importancia en electrocatálisis.

En la figura 5 se puede observar alta estabilidad del $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C para la REH, que mantuvo una corriente catódica estacionaria de ca. -1.8 mA durante el potencial máximo aplicado, cuando se evaluó la $RRCO_2$, se observó un aumento de la corriente debido a la desorción espontanea de gases en la superficie del electrocatalizador, después de 500 s se alcanzó una corriente estacionaria de ca. -1.66 mA, los resultados no muestran indicios de la desactivación del electrocatalizador para ambas reacciones durante el tiempo de análisis.

La morfología y la afinidad de la superficie con la molécula de CO_2 facilitó una mayor densidad de sitios activos lo que influyó directamente en su desempeño como electrocatalizador, el cambio en la cinética de reacción está determinado por la adsorción preferencial de CO_2 en la superficie activa sobre los H^+, lo cual se refleja en una inhibición parcial de la REH y resultó en una corriente catódica similar para ambas reacciones, cabe destacar que esta disminución de la corriente no implica que la $RRCO_2$ no se esté llevando a cabo durante la polarización catódica.

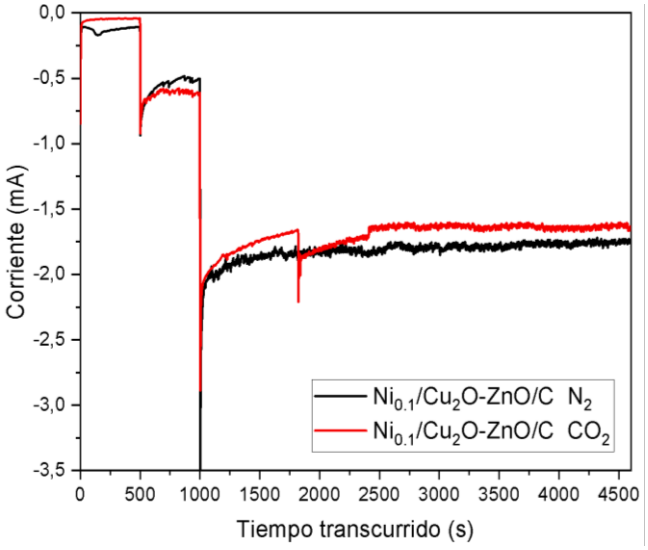


Figura 5. Cronoamperograma en ausencia y presencia de CO_2 en $KHCO_3$ 0.1 M.

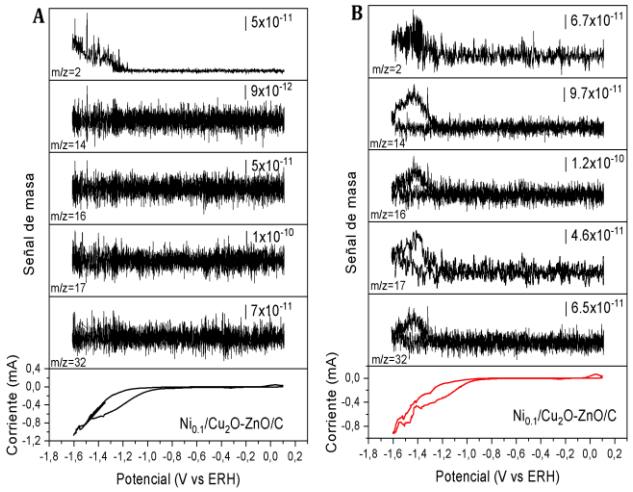


Figura 6. Identificación de productos por DEMS del electrocatalizador $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C en **A.** ausencia (negro) y **B.** presencia (rojo) de CO_2 en electrolito 0.1 M $KHCO_3$ a 1 mVs^{-1}.

DEMS

A través de la técnica de DEMS se identificaron los productos gaseosos, iónicos y volátiles producidos durante la polarización catódica, además de registrar las señales de corriente iónica (i_i) y corriente farádica (i_f) *in situ*. Las señales fueron obtenidas en una microcelda con 5 mL de $KHCO_3$ 0.1 M mediante la técnica de VC a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1}.

En la figura 6 (A) se muestran los resultados de la polarización en ausencia de CO_2, evidenciando únicamente la REH, como lo muestra el incremento de la corriente iónica para m/z=2, la ausencia de pendientes en las señales subsecuentes demuestra que no se generan especies relacionadas a la reducción de CO_2. En la figura 6 (B) se muestran los resultados de la polarización en presencia de CO_2, los cuales revelan la generación de hidrógeno (reacción en competencia), así como la producción de metano y dos de sus fragmentos (m/z= 16, 14 y 17) y metanol (m/z=32), la secuencia de reacción propuesta se muestra en las ecuaciones (3-5). Por lo tanto, DEMS demostró que el electrocatalizador $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C es selectivo hacia hidrógeno, metano y metanol.

Adicionalmente, las respuestas voltamperométricas de la figura 6 (A-B) muestran las corrientes catódicas alcanzadas en ca. -1.09 y -0.89 mA en ausencia y presencia de CO_2, demostrando que el catalizador es efectivo para la $RRCO_2$.

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \quad (3)$$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (4)$$

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad (5)$$

Conclusiones

La síntesis por el método hidrotermal y la impregnación convencional permitió la formación de $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C. El análisis de MEB-EDS demostró la presencia de los elementos constituyentes con una morfología tetragonal y en hojuelas del Cu_2O y ZnO, respectivamente.

Por otra parte, los patrones de difracción confirmaron las fases cristalinas Cu_2O, CuO, ZnO y Ni presentes en el catalizador, adicionalmente se obtuvo un tamaño de cristalita de 23±0.1 nm.

A partir de la evaluación electroquímica se demostró que la sinergia entre los óxidos metálicos del $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C para la $RRCO_2$ favorecieron preferencialmente la adsorción de CO_2 facilitando la protonación (H^+) de los intermediarios de CO_2^{*-}, obteniéndose diferentes especies reducidas. Así mismo, los resultados evidenciaron densidades de corriente de -11.47 y -11.24 $mAcm^{-2}$ para la REH y para la $RRCO_2$ respectivamente, además de presentar estabilidad durante ambas reacciones.

Finalmente, la técnica de DEMS permitió la identificación *in situ* de las especies reducidas en la polarización catódica en presencia de CO_2 y demostró selectividad del $Ni_{0.1}/Cu_2O$-ZnO/C hacia hidrógeno, metano y metanol.

Agradecimientos

Los autores externan su reconocimiento al Instituto Politécnico Nacional a través del SIP-20240528. De igual manera, a Gerardo Gonzales Arenas y el CNMN-IPN por la caracterización fisicoquímica de los materiales.

Los autores Soto Mendoza y Tirado López agradecen a CONAHCYT por el apoyo otorgado para los estudios de doctorado.

Referencias

Albo, J., Sáez, A., Solla-Gullón, J., Montiel, V., & Irabien, A. (2015). Production of methanol from CO_2 electroreduction at Cu_2O and Cu_2O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, *176–177*, 709–717. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.04.055

Azenha, C., Mateos-Pedrero, C., Lagarteira, T., & Mendes, A. M. (2023a). Tuning the selectivity of Cu_2O/ZnO catalyst for CO_2 electrochemical reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, *68*, 102368. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102368

Azenha, C., Mateos-Pedrero, C., Lagarteira, T., & Mendes, A. M. (2023). Tuning the selectivity of Cu_2O/ZnO catalyst for CO_2 electrochemical reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, *68*, 102368. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.102368

Chen, S., Liu, J., Zhang, Q., Teng, F., & McLellan, B. C. (2022). A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *167*, 112537. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112537

Florides, G. A., & Christodoulides, P. (2008). Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment International*, *35*, 390–401. https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.007

Florides, G. A., & Christodoulides, P. (2009). Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment International*, *35*(2), 390–401. https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2008.07.007

Jeffry, L., Ong, M. Y., Nomanbhay, S., Mofijur, M., Mubashir, M., & Loke Show, P. (2021). Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel*, *301*, 121017. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121017

Kortlever, R., Peters, I., Balemans, C., Kas, R., Kwon, Y., Mul, G., & Koper, M. T. M. (2016). Palladium-gold catalyst for the electrochemical reduction of CO_2 to C 1-C 5 hydrocarbons †. *Chem. Commun*, *52*, 10229. https://doi.org/10.1039/c6cc03717h

Lamberts-Van Assche, H., & Compernolle, T. (2022). Economic feasibility studies for Carbon Capture and Utilization technologies: a tutorial review. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *24*(2), 467–491. https://doi.org/10.1007/S10098-021-02128-6/TABLES/11

Ma, M., Hansen, H. A., Valenti, M., Wang, Z., Cao, A., Dong, M., & Smith, W. A. (2017). *Electrochemical reduction of CO_2 on compositionally variant Au-Pt bimetallic thin films*. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.043

Rahmah, D. R., Rohendi, D., Syarif, N., Rachmat, A., Sya'baniah, N. F., & Yulianti, D. H. (2021). Characterization of Electrode with Cu_2O-ZnO/C and Pt-Ru/C Catalyst for Electrochemical Reduction CO_2 to CH_3OH. *IJFAC (Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry)*, *6*(1), 8–13. https://doi.org/10.24845/IJFAC.V6.I1.08

Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO_2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. *Advances in Carbon Capture: Methods, Technologies and Applications*, 3–28. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3

Evaluación electroquímica de una lactona bicíclica para la inhibición de la corrosión de un acero API 5L X52 en medio salino

Acosta Gordillo Yordhi[1], Vázquez Romero-Anzueto Gustavo[2], Cortezano Arellano Omar[2], Orozco Cruz Ricardo[1], Galván Martínez Ricardo[1], Espinoza Vázquez Araceli[1*]

[1]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No.3000, Boca del Río Veracruz 94292, México.
[2]Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana. Calle Luis Castelazo, Ayala s/n Col. Industrial Ánimas CP 91190 Xalapa, Veracruz, México

*Autor para correspondencia: araespinoza@uv.mx ORCID *: 0000-0002-2408-6027

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
19/octubre/2024

Palabras clave:
Inhibidor,
lactona,
corrosión

Keywords:
Inhibitor,
lactone,
corrosion

RESUMEN

En el presente proyecto se utilizaron pruebas electroquímicas en acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% (p/v) para observar el efecto en el proceso de corrosión del material con la adición de un inhibidor orgánico conocido como lactona biciclica. Las piezas de acero fueron expuestas a pruebas de potencial a circuito abierto (PCA), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con distintas concentraciones de inhibidor (5, 10, 20, 30 y 50 ppm), a partir de estas pruebas se observó la acción del inhibidor, su eficiencia, un análisis termodinámico para determinar el mecanismo de acción del inhibidor en condiciones estáticas y la persistencia de la película.

ABSTRACT

In the present project, electrochemical tests were applied on API 5L X52 steel in a 3% NaCl (w/v) solution to observe the effect on the corrosion process of the material with the addition of an organic inhibitor known as bicyclic lactone. The steel parts were exposed to open circuit potential tests (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with different inhibitor concentrations (5, 10, 20, 30 and 50 ppm), from these tests the action of the inhibitor was observed, its efficiency and a thermodynamic analysis to determine the action mechanism of the inhibitor in static conditions and the film persistence.

Introducción

El proceso de corrosión se define como la degradación que sufre un material, comúnmente metálico, debido a las interacciones químicas o electroquímicas con el medio (Frank, 1993). La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo donde persiste una zona anódica, una zona catódica, un conductor iónico y un conductor eléctrico. Es imprescindible la existencia de estas partes.

El acero al carbono es ampliamente utilizado en la industria del petróleo, incluyendo producción transportación y almacenamiento (Li, 2024). Dado que el acero API 5L X52 es uno de los materiales más empleados para la construcción de tuberías, dada su resistencia global, mecánica y de lo contrario, está expuesta a los diferentes entornos agresivos encontrados en la industria del petróleo, tales como los medios de comunicación de ácido, incluyendo las concentraciones de cloruros variables, por lo tanto, es obligatorio proteger el ataque corrosivo (Api 5L X70 Line Pipe , s.f).

Los inhibidores de corrosión son sustancias o mezclas en bajas concentraciones que al contacto con un ambiente agresivo inhibe, previene o minimiza la corrosión incluida la protección temporal durante el almacenamiento o el transporte, así como la protección localizada necesaria (Aniszewski, 2015). Los inhibidores orgánicos protegen al metal mediante una película hidrofóbica en la superficie del metal por adsorción según la carga iónica del inhibidor y la carga en la superficie (Alharbi, 2024).

Un método no destructivo para monitorear la actividad de corrosión es la técnica de potencial de circuito abierto (PCA), es el potencial en el que no hay corriente. Se monitorea la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, durante un periodo de tiempo específico, se pretende que el sistema alcance el estado estacionario y registrar el periodo de tiempo en el que este ocurre (Gachuz M. & Espinoza, 2018).

Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se aplica a la evaluación del comportamiento electroquímico de interfaces de electrodo y electrolito, siendo útil en la interpretación de fenómenos como la corrosión (Ikani, 2024). La EIE se basa en la aplicación a la interfaz cuya amplitud es de algunos milivoltios y cuya frecuencia se hace varias desde unos pocos miliHertz, se detecta la corriente y se despliegan los siguientes diagramas de impedancia Z: el plano complejo de la impedancia, es decir, su parte imaginaria Z en función de la parte real Z (diagramas de Nyquist) o el módulo de la impedancia Z y la diferencia de fase en función del logaritmo de la frecuencia f (diagrama de bode).

Para la interpretación de los diagramas o para el análisis cuantitativo de procesos en la interfaz, estos diagramas son ajustados a la función de transferencia (impedancia), de algunos circuitos equivalente (Macdonald, 2005). Por lo que el objetivo del trabajo es la evaluación electroquímica de una lactona como inhibidor de corrosión empleando como medio agresivo un medio de cloruros, la cual es obtenida a partir de la D- glucosa y el ácido de Meldrum (Figura 1) en un proceso one-pot.

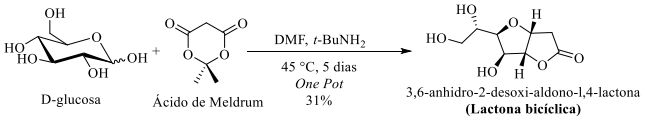


Figura 1. Estructura química del inhibidor utilizado.

Metodología

Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos: donde el electrodo de trabajo fue el acero API 5L X52, como un electrodo auxiliar una barra de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado. Las soluciones de trabajo: solución de NaCl al 3% (p/v), como inhibidor Lactona, las cuales fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico con agua destilada.

Preparación de inhibidor

La síntesis se inició con la D-glucosa y el ácido de Meldrum empleando un proceso “one pot”. De acuerdo con la literatura se utilizó t-BuNH2 como base y la DMF como disolvente calentando a 45 °C por 5 días (Xochicale-Santana, 2023).

Secuencia de la prueba

El montaje del equipo consiste en colocar 40 mL de la solución de NaCl al 3% como medio corrosivo y en presencia del inhibidor de la figura 1 se utilizaron las concentraciones de: 5, 10, 20, 30 y 50 partiendo de una solución 0.01 M el cual fue disuelto en etanol.

La medición de PCA se realizó en un equipo Gill AC durante 30 minutos con lecturas cada segundo. Las condiciones para realizar la prueba de EIE fue: amplitud de la señal de ±10 mV con un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz en un equipo Gill AC.

Para realizar el análisis termodinámico se utilizó la ecuación de la isoterma de Langmuir que describe los procesos de adsorción a partir del grado de recubrimiento (θ).

Obtención de resultados

Las pruebas se hicieron por duplicado, para la respuesta electroquímica se montó el sistema electroquímico, la secuencia y el equipo de trabajo; un CPU con monitor conectado a un potenciostato Gill AC, al encender el equipo se abre el programa Grammy Framework, ya que, nos arrojaría los valores y curvas correspondientes a las pruebas a realizar. De acuerdo con el estudio del efecto de la concentración, se elegirá la mejor concentración para estudiar el comportamiento del inhibidor a diferentes tiempos de exposición desde 1 hasta 7 días de inmersión.

Resultados y discusión

En la figura 2, se muestran los PCA a diferentes concentraciones, no hay un tiempo de estabilización del acero sin inhibidor (0 ppm), se presenta una constante caída, con la adición del inhibidor en cualquier concentración de trabajo hay una estabilización que ronda entre una centésima en milivolts entre concentraciones, para las concentraciones de 10 y 30 ppm presentan picos cuyos valores se pueden deber a interferencia en el paso de la prueba, hay una clara evidencia de la modificación superficial siendo esta ya casi de una décima en milivolts con respecto al acero sin inhibidor (Alcantara, 2023).

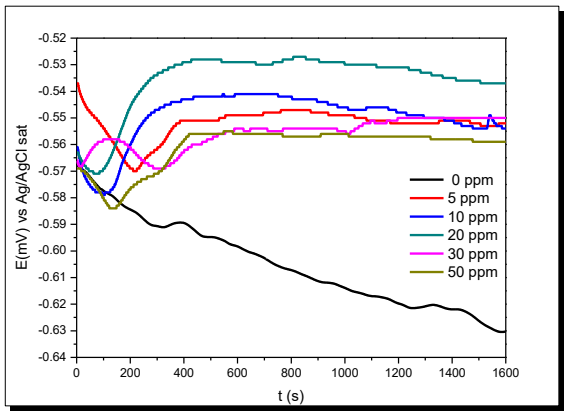


Figura 2. Se presenta los PCA del acero API 5L X52 inmerso en una solución salina a diferentes concentraciones.

En las figuras 3 y 4 se presentan los diagramas de Nyquist referentes a la prueba de EIE en condiciones estáticas. El comportamiento de alta frecuencia está asociado con la penetración de electrolito, incluida la absorción y la intrusión del electrolito en los poros, por lo tanto, a altas frecuencias se pueden determinar propiedades de los productos de corrosión y de las modificaciones superficiales que se encuentren sobre el electrodo. Mientras que, la segunda constante de tiempo capacitiva da información sobre el proceso de corrosión sobre el electrodo que se produce cuando el electrolito toma contacto con el metal a través de lo que se forme en el óxido.

El diagrama de Nyquist del sistema sin inhibidor (figura 3) muestra una constante de tiempo relacionada a la resistencia a la transferencia de carga (Rodriguez, 2022). En comparación con el sistema que se agregan las diferentes concentraciones del inhibidor (figura 4), los semicírculos están más alargados e incompletos que reflejan dos constantes de tiempo relacionadas con la transferencia de carga y la película del inhibidor (Macdonald, 2005). Haciendo un comparativo con la figura 3, el diagrama de Nyquist para el blanco (acero 5L X52), se nota un desplazamiento aproximado de tres veces al valor de Zreal.

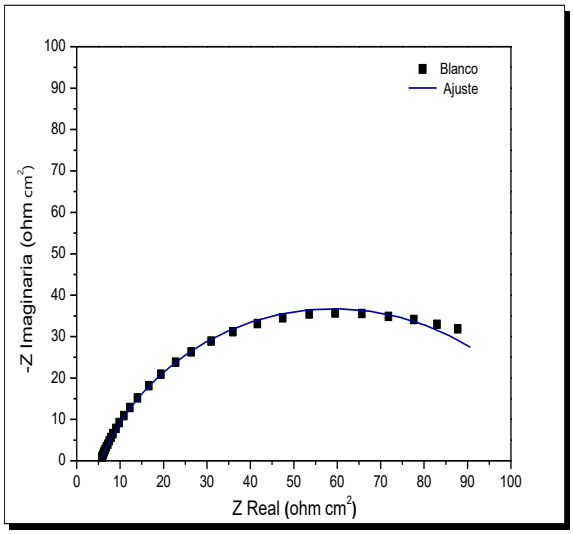


Figura 3. Diagrama de Nyquist de la corrosión en el acero API 5L X52 inmerso en una solución salina.

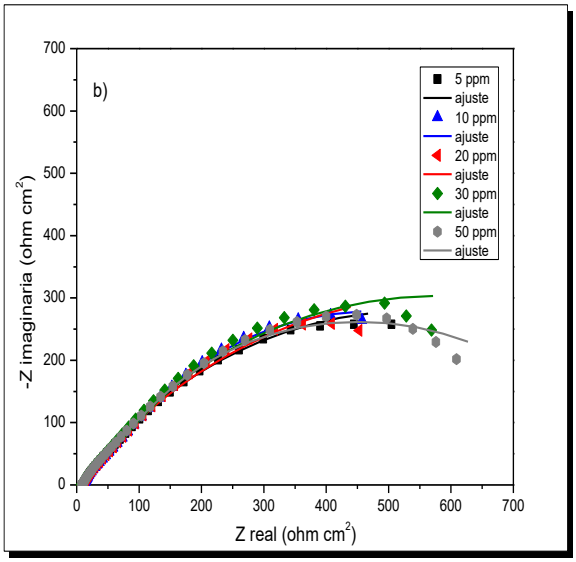


Figura 4. Diagrama de Nyquist de la lactona bicíclica como inhibidor de corrosión en acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl 3% (p/v).

Basado en las gráficas de impedancia se propuso un circuito eléctrico equivalentes mostrado en la figura 5, para el ajuste de los datos obtenidos de los espectros de impedancia, para la muestra sin inhibidor se utilizó un arreglo en serie entre la resistencia a la solución y la resistencia a la película como de un arreglo en paralelo entre la resistencia de la película y el elemento de fase capacitiva (circuito superior en la figura 5), en el caso de los espectros de impedancia para las muestras con inhibidor fueron tratadas con un arreglo en serie de tres resistencias; solución, de la película y a la transferencia de carga, la resistencia de la película como de la transferencia de carga tienen un arreglo en paralelo con un elemento de fase (circuito inferior en la figura 5).

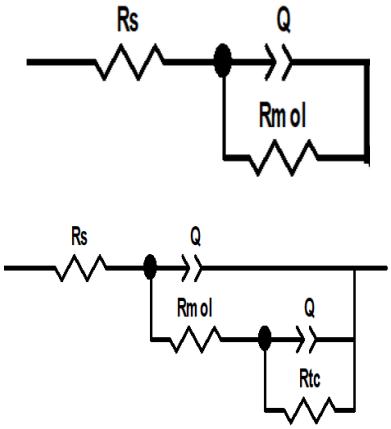


Figura 5. Circuitos electricos equivalentes utilizados para el ajuste de parámetros.

A partir de los parámetros obtenidos mostrados en la tabla 1, se calculó la eficiencia 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 ecuación , permite conocer si el inhibidor tiene o no un buen desempeño, en la disminución de la corrosión. (Cortés, 2006)

$$\mathbf{EI\ (\%)} = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc}blanco} - \frac{1}{R_{tc}inh}}{\frac{1}{R_{tc}blanco}} \right) * \mathbf{100} \quad (1)$$

A partir de los valores obtenidos de la tabla 1 de acuerdo a los parámetros, en el caso Rtc, la teoría nos dice que debe ir aumentando puesto que debe ser mayor ya que la adición del inhibidor hace mas resistente al metal siendo el valor mas alto 1204 Ωcm^2, las eficiencias a diferentes concentraciones del inhibidor se puede confirmar la protección que la lactona ofrece como inhibidor de corrosión arrojando valores de eficiencia del 91% a 20 ppm y esta comparación se puede visualizar mejor en la figura 6.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de lactona en la protección del acero API 5L X52 inmerso en una solución NaCl al 3%.

C (ppm)	Rs (Ωcm^2)	n	$R_{tc}(\Omega cm^2)$	$R_{mol}(\Omega cm^2)$	n_2	$R_{total}(\Omega cm^2)$	Ef (%)
0	6.46	0.83	107.60	5.15	0.73	119.213	-
5	9.09	1	1058	20.29	0.61	1087.38	89.83
10	10.09	1	812.3	6.14	0.51	818.97	86.75
20	8.39	1	1204	21.88	0.59	1234.27	91.06
30	7.652	1	1139	17.87	0.61	1164.52	90.55
50	8.639	0.8	620	28.19	0.8	629.44	82.64

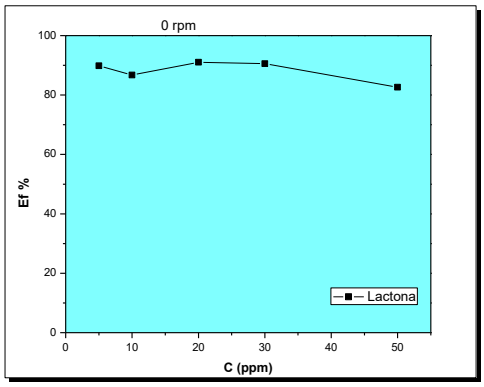


Figura 6. Variación de la eficiencia de inhibición de lactona inmerso en un medio salino.

Al tener resultados significativos a 20 ppm, se tomo dicha concentración para realizar pruebas de la cinetica de inhibición (figura 7). Los diagramas de Nyquist muestran un aumento notorio en el valor de Zreal que confirma que el incremento el tiempo de exposición se mantiene practicamente constante. Además, de que la forma del semicírculo presentó dos constantes de tiempo relacionadas a la transferencia de carga y a la pelicula del inhibidor (Morales).

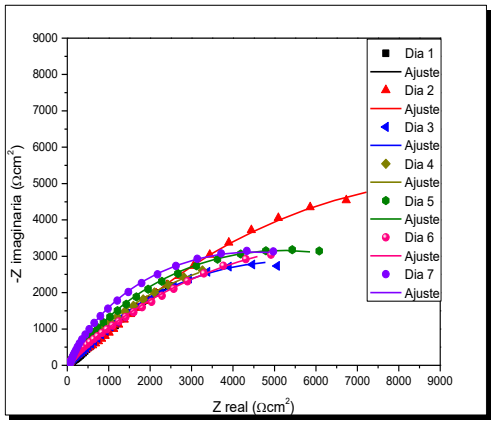


Figura 7. Diagrama de Nyquist a concentración de 20 ppm de lactona biciclica a diferentes tiempos de inmersión en acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl 3% (p/v).

En la tabla 2, se puede observar el comportamiento que tiene el acero al paso de los días, se tomaron en cuenta una semana en la cual se hacian lecturas al paso de 5 horas y se hacian las respectivas pruebas de EIE como de PCA mostrando una respuesta constante en todos los parametros esto es las interaciones de la solución con la pieza y como de la pelicula formada por la misma e incluso en el transporte de iones mostrando una eficiencia del 98% siendo un valor demasiado alto pero favorable para el proceso, ya que, si se hace el analisis de horas en exposición del medio con el material puede presentar resultados buenos ya aplicados en la industria.

Un próximo avanza seria conocer el manejo del inhibidor en flujo turbulento esperando tener los mismos resultados. Con ello tener ya una mejor visión para futuros inhibidores o conocer las cadenas o grupos funcionales de diferentes lactonas para conocer si esto ayuda en el proceso al igual que otras que nos ralenticen el tratamiento.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos medidos días consecutivos tomando lecturas cada 5 horas de lactona a la concentración de 20 ppm inmerso en una solución NaCl 3% (p/v).

Tiempo (5H)	$R_s(\Omega cm^2)$	n	$R_{tc}(\Omega cm^2)$	$R_{mol}(\Omega cm^2)$	n_2	$R_{total}(\Omega cm^2)$	Ef (%)
Día 1	32.17	0.8	1460	253.3	0.8	14295.47	99.26
Día 2	33.76	0.8	1940	73.1	0.8	19510.40	99.44
Día 3	32.89	0.8	9869	5676	0.8	15577.89	98.91
Día 4	31.77	0.8	1000	1428	0.8	11479.77	98.93
Día 5	32.86	0.8	8305	189.2	0.8	8527.06	98.70
Día 6	32.53	0.8	1420	583.4	0.8	14810.72	99.24
Día 7	32.25	0.9	8847	1.245	0.7	8880.49	98.78

Posteriomente, se realizó el análisis termodinámico para describir el proceso de adsorción en donde se utilizó la isoterma de Langmuir (Atares Huerta L., 2020).

$$C/\theta = 1/\ Kads + C \qquad (2)$$

Donde C es la concentración, θ es el grado de recubrimiento y K_{ads} es la constante de adsorción.

La energía libre de Gibss se calculó mediante la ecuación 3 (Sandoval-Ibarra F. D., Lopez-Cervantes J. , 2015):

$$\Delta G°_{ads} = -RTln(55.5\ x\ K_{ads}) \qquad (3)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y 55.5 es la concentración del agua en mol/L.

En la figura 8, se muestra el ajuste del inhibidor utilizado con la isoterma de Langmuir, le cual demuestra un buen ajuste linea.

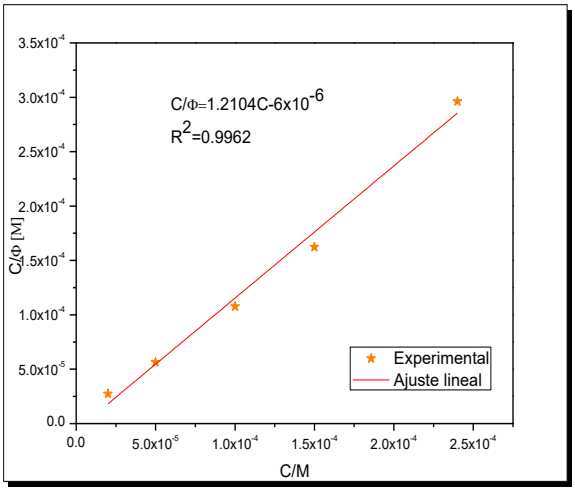


Figura 8. Isoterma de Langmuir en 0 rpm.

En donde la relación de las ecuaciones se obtuvo el valor correspondiente al ΔG°ads de adsorción del inhibidor (Eqn 3), siendo -39.09 kJ/mol reflejando un mecanismo combinado entre quimisorción y fisisorción, sin embargo, se apega más a quimisorción por su proximidad a un valor de -40 kJ/mol.

Conclusiones

En este trabajo se ha presentado la acción del inhibidor de un acero API 5L X52 en una solución corrosiva alcalina destacando que a 20 ppm de inhibidor Lactona bicíclica muestra mayor protección a la corrosión con 91.06% de eficiencia de inhibición, de acuerdo con esta eficiencia se refleja la quimisorción como el mecanismo de adsorción del inhibidor.

La cinética de inhibición mostró que el inhibidor forma una película protectora y que es estable para tiempos largos de inmersión manteniéndose hasta un 98% durante 7 días.

Agradecimientos

El autor externa su gratitud y confianza a la Dra. Araceli Espinoza Vázquez por el apoyo en la realización de dicho proyecto, en cuestión a la supervisión y manejo en el laboratorio desde el material, equipo, tratamiento de datos e interpretación de estos. Los autores agradecen al SNII por el nombramiento otorgado.

Referencias

Alcantara, C. P. (2023). Evaluación del ácido tióctico como inhibidor de corrosión en acero al carbono en medio ácido. Tesis, 21-22.

Alharbi, B. A. (2024). Synthesis and investigation of two new compounds (2-(methoxymethyl)-1- phenyl-2-propen-1-one and 2-(methoxymethyl)-1-(4-methoxyphenyl) - 2-Propen-1-one) as corrosion inhibitors for mild steel in acidic solutions at elevated temperature. International Journal of Electrochemical Science, 100508.

Aniszewski, T. (2015). Definition, topology and occurence of alkaloids. En Chemistry and Applications (págs. 1-97).

Api 5L X70 Line Pipe . (s.f. de s.f. de s.f). Obtenido de Piush Steel.

Atares Huerta L. (2020). La isoterma de Langmuir. ETSIAMN (Universidad Politecnica de Valencia), 1-8.

Cortés, J. O. (2006). Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 33 digital.

Frank, D. W. (1993). Industrial Electrochemistry. Champman and Hall.

Gachuz M. & Espinoza. (2018). Estudio de la estrictosamida como inhibidor de corrosión inducida por cloruros en acero al carbono. Universidad Nacional Autnóma de México, 19-21.

Ikani, N. P. (2024). Analytical modelling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate influence of corrosion product on solution resistance. Powder Technology, 119252.

Li, B. G. (2024). Experimental and theoretical investigation of 1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl environment. International Journal of Electrochemical Science, 100580.

Macdonald, J. J. (2005). Fundamentals of impedance spectroscopy. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.

Morales, U. (s.f.). Aspectos Básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquimica. Aspectos Básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquimica. Escuela de Fisica, Universidad Pedagogica y Tecnologica de Colombia, Bogota, Colombia. Obtenido de http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v77n162/a02v77n162.pdf

Rodriguez, J. A. (2022). Determinación de la eficiencia de las pilas de combustible de energía limpia a partir de hidrogeno mediante diagramas de Nyquist y Bode. Determinación de la eficiencia de las pilas de combustible de energía limpia a partir de hidrogeno mediante diagramas de Nyquist y Bode. Universidad Militar Nueva Granada, Bogota, Colombia.

Sandoval-Ibarra F. D., Lopez-Cervantes J.. (2015). Ecuación de Langmuir en liquidos simples y tensoactivos. Educación Química, 1-7.

Xochicale-Santana, L. C.-A.-U.-P.-P. (2023). The Stereoselective Total Synthesis of the Elusive Cephalosporolide F. he Journal of Organic Chemistry.

Inhibición de la corrosión de un acero API 5L X70 de bases púricas en medio dulce

Espinoza Vázquez Araceli[1*], Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Orozco Cruz Ricardo[1], Galván Martínez Ricardo[1]

[1]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No.3000, Boca del Río Veracruz 94292, México
[2]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México

*Autor para correspondencia: araespinoza@uv.mx ORCID *:0000-0002-2408-6027

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
19/agosto/2024

Palabras clave:
Inhibidor,
Xantina,
EIS

Keywords:
Inhibitior,
Xanthine,
EIS

RESUMEN

Se realizaron evaluaciones electroquímicas de tres inhibidores de origen comercial como la teofilina, teobromina y la xantina en condiciones estáticas para el acero API 5L X70 inmerso en medio acuoso de 3% NaCl + CO_2 mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), obteniéndose la mejor eficiencia del 83% en condiciones estáticas a una concentración de 50 ppm para la teofilina. Además de que el proceso de adsorción que sigue esta molécula es del tipo combinado para proteger la superficie metálica.

ABSTRACT

Electrochemical evaluations of three commercially available inhibitors such as theophylline, theobromine and xanthine were carried out under static conditions for API 5L X70 steel immersed in 3% NaCl + CO_2 aqueous medium using the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique, obtaining the best efficiency of 83% under static conditions at a concentration of 50 ppm for theophylline. In addition to the fact that the adsorption process followed by this molecule is of the combined type to protect the metallic surface

Introducción

En la industria petrolera el acero API 5L X70 ha sido empleado durante muchos años para el transporte de hidrocarburos. Vale la pena investigar la corrosión en aplicaciones de campos petroleros como el medio dulce (cloruro de sodio saturado con CO_2), porque los problemas de corrosión representan una gran parte de los costos totales para las compañías productoras de petróleo y gas cada año en todo el mundo (Alamiery, A., 2021). Además, el control adecuado de la corrosión puede ayudar a evitar muchos desastres potenciales que pueden causar problemas graves, como la pérdida de vidas, los impactos sociales negativos y la contaminación ambiental y de los recursos hídricos.

La corrosión en los campos petroleros ocurre en todas las etapas, desde el fondo del pozo hasta el equipo de superficie y las instalaciones de procesamiento. Por otro lado, el tratamiento ácido a pozos de petróleo es uno de los procesos tecnológicos más corrosivos para instalaciones metálicas, pues involucra ácidos concentrados, elevada temperatura y tiempo prolongado, entre otros (Chauhan, D. S., 2021).

El uso de métodos de protección contra la corrosión es imprescindible, donde el más adecuado y difundido en la práctica mundial es la adición de inhibidores de corrosión. Una familia interesante de compuestos orgánicos que podrían tener actividad en la inhibición de la corrosión están las bases púricas o purinas que son compuestos cíclicos con al menos 2 átomos de nitrógeno, tienen actividad en procesos biológicos como la replicación de material genético, transcripción, síntesis de proteínas y metabolismo celular, que los hace de interés además de ser de bajo costo.

Por otro lado, un compuesto que ha resultado disminuir el proceso de corrosión es la cafeína que a tan solo 20 ppm alcanzó un 90% de eficiencia de inhibición (Espinoza et al. 2018). En aras de probar otros compuestos que puedan proteger la superficie del acero el objetivo del trabajo es evaluar: a) teofilina, b) Teobromina y c) xantina (Figura 1) utilizando un acero grado tubería como X70 y un medio de cloruro de sodio saturado con CO_2 (pH=4).

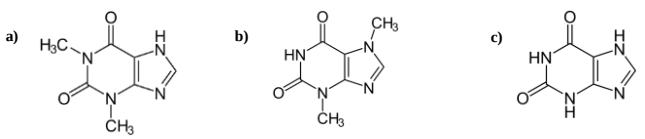


Figura 1. Estructura química de los inhibidores empleados

Metodología

Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos: donde el electrodo de trabajo fue el acero API 5L X70, como un electrodo auxiliar una barra de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado.

Preparación de inhibidor y medio corrosivo

Se preparó una solución 0.01M de los inhibidores de teofilina, teobromina y xantina los cuales fueron disueltos en metanol. Posteriormente, se hicieron disoluciones de concentraciones desde 5, 10, 20 y 50 ppm los cuales fueron agregados a una solución de 3% NaCl + CO_2 (pH=4).

Evaluación electroquímica

La medición de OCP se realizó contra electrodo de plata/cloruro de plata saturado (Ag/AgCl sat) en un equipo Gill AC durante 30 minutos. EIS. La amplitud de la señal será de ± 10 mV y el intervalo de frecuencias será de 10 kHz a 10 MHz, empleando potenciostato Gill AC y una celda electroquimica de tres electrodos: un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo el acero API 5L X70. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Resultados y discusión

Efecto de la concentración en el sistema electroquímico

El diagrama de Nyquist del sistema sin inhibidor (Figura 2) muestra una constante de tiempo relacionada a la resistencia a la transferencia de carga. (Rodriguez, 2022)

En comparación con el sistema que se le agregaron las diferentes concentraciones del inhibidor (Figura 4), los semicírculos están alargados e incompletos que reflejan dos constantes de tiempo relacionadas con la transferencia de carga y la película del inhibidor (Macdonald, 2005).

Haciendo un comparativo con la figura 3, el diagrama de Nyquist para el blanco (acero 5L X52), se nota un desplazamiento aproximado de tres veces al valor de Zreal.

Los circuitos eléctricos equivalentes empleados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist de la figura 4 se muestran en la figura 3.

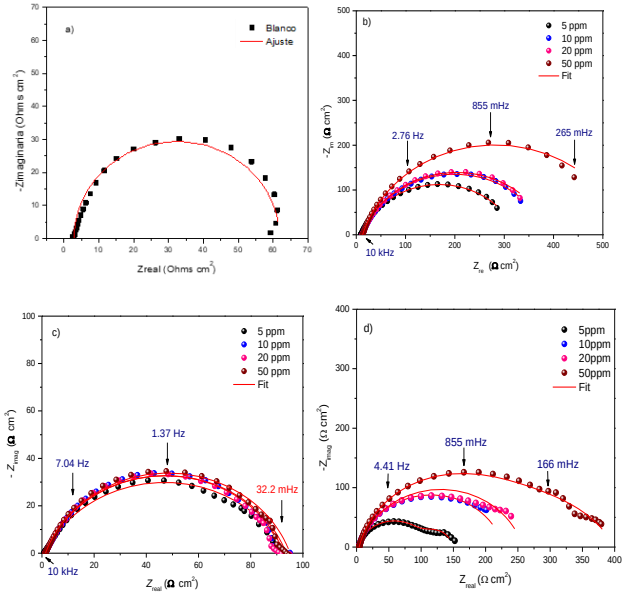


Figura 2. Diagrama de Nyquist de (a) Blanco, (b) Teofilina, (c) teobromina y (d) xantina como inhibidor de corrosión en acero API 5L X70 inmerso en una solución de NaCl + CO_2.

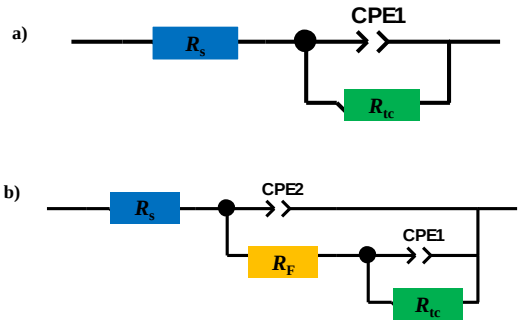


Figura 3. Circuitos eléctricos equivalentes

Para obtener la eficiencia del inhibidor mediante EIS se utilizó la ecuación (1) (Edison,2018)

$$EI\ (\%) = \frac{\left(\frac{1}{Rtc}\right)\text{blanco} - \left(\frac{1}{Rtc}\right)\text{inhibidor}}{\left(\frac{1}{Rtc}\right)\text{blanco}}\ x\ 100 \qquad (1)$$

La capacitancia de la doble capa electroquimica fue calculada con la ecuación (2) (El Ibrahimi, B., 2022)

$$C_{dl} = Y_0^{\frac{1}{n}} * \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{tc}}\right]^{\frac{n-1}{n}} \qquad (2)$$

Dónde: Y_0 es Elemento de fase constante, Rs es la resistencia a la solución y Rtc es la resistencia a la transferencia de carga.

En la tabla 1 se observa como los valores de Rtc incrementan y la C_{dl} disminuye conforme se incrementa la concentración del inhibidor en la solución para el caso de la teofilina o xantina evaluadas.

Caso contrario presenta la teobromina al presentar los valores de Rtc muy bajos y por lo tanto una pobre protección contra la corrosión.

Todos estos fenómenos se asocian a la adsorción del inhibidor en la superficie, desplazando así las moléculas de agua y demás iones formando una película protectora que evita la disolución del metal.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la xantina y sus derivados metilxantinas en la protección del acero API 5L X70 inmerso en una solución NaCl + CO_2.

Compuesto	C/ppm	Rs (Ω cm²)	n	Cdl (μF/cm²)	Rtc (Ω cm²)	Rmol (Ω cm²)	Rtotal (Ω cm²)	EI (%)
Blanco	0	3.4	0.8	373.0	83.0			-
Teofilina	5	9.6	0.8	86.9	291.3	-	291.3	71.5
	10	12.6	0.8	116.4	361.7	-	361.7	77.0
	20	12.7	0.8	133.8	355.2	-	355.2	76.6
	50	13.0	0.8	158.9	491.8	-	491.8	83.1
Teobromina	5	0.8	0.7	307.1	92.97	-	93.0	10.7
	10	1.4	0.8	393.9	91.73	-	91.7	9.5
	20	1.4	0.8	407.6	90.66	-	90.7	8.4
	50	1.4	0.8	454.5	93.32	-	93.3	11.0
Xantina	5	1.5	1.0	113.9	114.6	8.5	123.1	32.6
	10	1.5	1.0	100.9	269.6	47.1	316.7	73.8
	20	1.6	1.0	92.4	328.6	72.8	401.4	79.3
	50	1.6	1.0	87.6	337.6	73.3	410.9	79.8

Proceso de adsorción

Para describir el proceso de adsorción de un inhibidor de corrosión se utilizó el modelo de Langmuir (Ecuación 3) donde se puede observar que presenta un ajuste lineal (línea roja), utilizando la siguiente ecuación [26]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \qquad (3)$$

Donde C es la concentración, Θ grado de recubrimiento, K_{ads} es la constante de adsorción

Se ha reportado que la inhibición de la corrosión consiste en desplazar las moléculas de agua y sustituirlas por moléculas de inhibidor en la superficie del metal. Sin embargo, el grado de cobertura superficial (θ) para las diferentes concentraciones del inhibidor para el acero se ha evaluado utilizando la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{EI\ (\%)}{100} \qquad (4)$$

Donde C es la concentración, θ es el grado de recubrimiento y K_{ads} es la constante de adsorción.

La energía libre de Gibss se calculó mediante la ecuación 3 (Federico D. Sandoval-Ibarra, 2015):

$$\Delta G°_{ads} = -RT ln(55.5\ x\ K_{ads}) \qquad (5)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura.y 55.5 es la concentración del agua en mol/L.

Cuando la ΔG°ads se encuentra entre el rango de 20< $\Delta G°_{ads}$<40 KJ mol^{-1}, se determina que el mecanismo de adsorción del inhibidor es combinado (Espinoza-Vázquez, 2019), es decir, actúan tanto los mecanismos de fisisorción y quimisorción.

Debido a que los valores de ΔG°ads están muy cercanos al límite de 40 KJ/mol se puede señalar que el proceso está controlado en mayor medida por la quimisorción, es decir por la formación de enlaces químicos entre las moléculas del inhibidor y los sitios activos del metal, donde principalmente los átomos de nitrógeno y los anillos de benceno son los que pueden formar los enlaces.

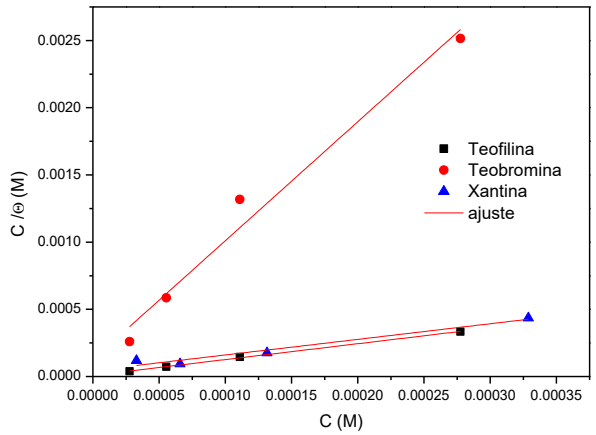


Figura 4. Isoterma de Langmuir de la xantina y la metil xantina para el acero API 5L X70

Tabla 2. Energía libre de Gibbs y mecanismo de adsorción para la xantina y la metil xantina en el acero API 5L X70 inmerso en NaCl + CO_2.

Inhibidor	$\Delta G°_{ads}$ [KJ mol^{-1}]	Mecanismo de adsorción	Coeficiente de correlación (R^2)
Teofilina	-38.4	Combinado	0.9992
Teobromina	-16.8	fisisorción	0.9793
Xantina	-38.1	Combinado	0.9998

Conclusiones

Los resultados de la evaluación electroquímica demostraron el comportamiento de tres compuestos derivados de metilxantinas. En el caso de la teofilina y la xantina mostraron similitud en los valores de eficiencia de inhibición tanto en 10 como 20 ppm (>70 % de EI). Por otro lado, para una concentración de 50 ppm la mejor fue la teofilina con una EI del 83%, por lo que la presencia del grupo CH_3 en ambos nitrogenos estan ejerciendo un efecto de mayor en sitios activos para que la interacción del inhibidor con la superficie metalica sea más fuerte.

Por lo tanto se formó una pelicula protectora. En tanto, la teobromina llevó a cabo un proceso de adsorción-desorción más rapido y por lo tanto bajos valores de eficiencia de inhibición.

Los inhibidores teofilina y xantina presentaron un mecanismo combinado de quimisorción/fisisorción en el proceso de adsorción, mientras que la teobromina un proceso de fisisorción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al SNII por el nombramiento otorgado.

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

Espinoza A., Rodríguez F.J., Martínez I. K., Negrón G. E., Palomar M., (2018). Determination of Inhibition Properties of Caffeine, Theophylline and their Allylic and Propargylic Derivatives on API 5L X70 Steel Immerse in 1M HCl. ECS transactions, 84(1): 165-171

Inhibición de la corrosión con tierras raras de un acero API 5L X70 en medio salino

Hernández García Salvador[1], Palacios Grijalva Laura Nadxieli[1], Espinoza Vázquez Araceli[2*], Rodríguez Gómez Francisco Javier[3], Orozco Cruz Ricardo[2], Martínez Jiménez Anatolio[4]

[1]Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070.
[2]Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No.3000, Boca del Río Veracruz 94292, México
[3]Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Física Atómica Molecular Aplicada, 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:
14/mayo/2024

Aceptado:
20/octubre/2024

Palabras clave:
Tierras raras,
inhibición NaCl,
EIS

Keywords:
Rare earth,
NaCl Inhibition,
EIS

RESUMEN

Este trabajo presenta el estudio comparativo de tres tierras raras como el nitrato de erbio (III) pentahidratado, nitrato de neodimio (III) hexahidratado y el nitrato de praseodimio (III) hexahidratado en la protección contra la corrosión del acero API 5L X70 y medio salino utilizando a la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a diferentes concentraciones y en modo estático. Los resultados demuestran que el Erbio es el mejor inhibidor de la corrosión desde 50 ppm alcanzando un 89% de eficiencia de inhibición. Por otro lado, con el modelo de Langmuir se describió que el proceso de adsorción de las tres tierras raras sigue un proceso combinado (fisisorción-quimisorción) para proteger la superficie metálica, ya que se obtuvieron valores de la $\Delta G°_{ads}$ para el Er = -35.17, Nd =-37.84 y del Pr =-34.47 kJ/mol.

ABSTRACT

This work presents the comparative study of three rare earths such as erbium (III) nitrate pentahydrate, neodymium (III) nitrate hexahydrate and praseodymium (III) nitrate hexahydrate in corrosion protection of API 5L X70 steel and saline medium using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different concentrations and in static mode. The results show that erbium is the best corrosion inhibitor from 50 ppm reaching 89% inhibition efficiency. On the other hand, with the Langmuir model it was possible to describe that the adsorption process of the three rare earths follows a combined process (physisorption-chemisorption) to protect the metal surface, since the values obtained for $\Delta G°_{ads}$ for Er =-35.17, for Nd = -37.84 and for Pr =-34.47 kJ/mol.

Introducción

En la industria petrolera el fenómeno de la corrosión es un problema relevante, que de no ser controlado puede dañar instalaciones, ductos, equipo, (Liu, (2022)) y causar fugas, disminución de flujo, perdida del producto. También pueden causar daños al medio ambiente y pérdidas humanas (Jiang, 2022).

La corrosión es un problema costoso y se estima que la corrosión cuesta a la industria del petróleo y el gas alrededor de 100 mil millones de dólares al año (Patel, 2022). Una medida de control de la corrosión son los inhibidores de corrosión (Zhu, 2021) que son sustancias que agregadas en pequeñas concentraciones disminuyen la velocidad de corrosión.

Por otro lado, se ha reportado que las tierras raras son un grupo de 17 elementos químicos que se encuentran en la corteza terrestre como óxidos (De Coster, 2022) y tienen propiedades únicas que los hacen atractivos para ser usados como inhibidores de corrosión. Estos pueden actuar de varias maneras para prevenir la corrosión, pueden formar una capa protectora sobre la superficie del metal y pueden reaccionar con los iones que causan la corrosión o pueden alterar las condiciones químicas del medio ambiente.

Por lo que el objetivo del trabajo es estudiar el efecto de la concentración en condiciones estáticas de tres tierras raras como: a) nitrato de erbio (III) pentahidratado, b) nitrato de neodimio (III) hexahidratado y c) nitrato de praseodimio (III) hexahidratado empleando un medio salino en el acero API 5L X70, el aspecto granular y el color de los reactivos se puede observar en la figura 1.



(a) $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$



(b) $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



(c) $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Figura 1. Aspecto granular y color de los reactivos de las tierras raras como inhibidores de corrosión.

Metodología

Medio corrosivo y el inhibidor

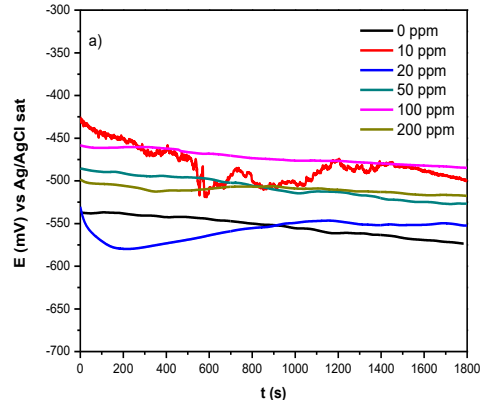
Se utiliza como medio corrosivo una solución de cloruro de sodio al 3% p/v del cual se ocupan 40 ml y se coloca en un vaso de precipitados. Para cada uno de los inhibidores de la Figura 2 se parte de una solución a 0.01M disueltos en metanol y después se realizan diluciones para obtener concentraciones de 10, 20, 50, 100 y 200 ppm.

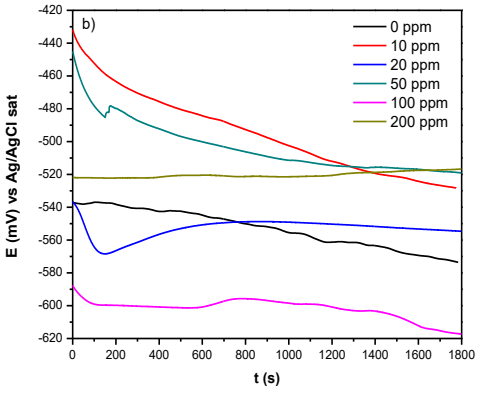
Pruebas electroquímicas

La medición del potencial a circuito abierto se realizará contra un electrodo de plata/cloruro de plata en un equipo Gill AC durante 30 minutos. En la prueba de impedancia electroquímica la amplitud de la señal será de 10 mV y el intervalo de frecuencias de 10kHz a 10mHz, empleando un potenciostato Gillac, se usará un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un contraelectrodo de grafito. Cada una de las pruebas se realizaron por triplicado.

Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) para las tres tierras raras empleadas como inhibidores de corrosión.





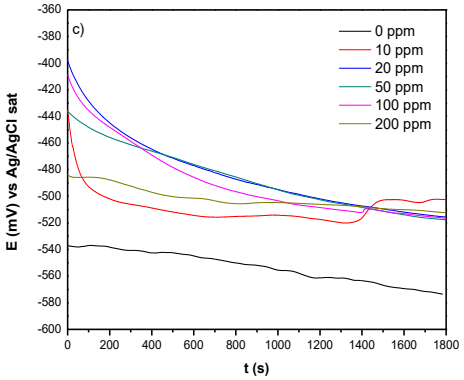


Figura 2. Variación del potencial a circuito abierto de las tierras raras (a) Er, (b) Nd y (c) Pr como inhibidores de corrosión en acero API 5L X70 inmerso en una solución de NaCl 3% p/v.

Se observa que alcanzó el estado estacionario alrededor de los 1800 segundos. Para los inhibidores Er y Pr de acuerdo al potencial de corrosión se comporta como un inhibidor del tipo anódico, ya que se mueve a valores más positivos (Sun, 2024), mientras que para el Nd es del tipo catódico a 100 ppm y anódico para las demás concentraciones

Para el sistema que no tiene inhibidor, el diámetro del semicírculo en la figura 3 alcanzó un valor de Zreal de aproximadamente 21 Ω cm^2, mostrando una constante de tiempo relacionada a la resistencia a la transferencia de carga (Chen, 2024).

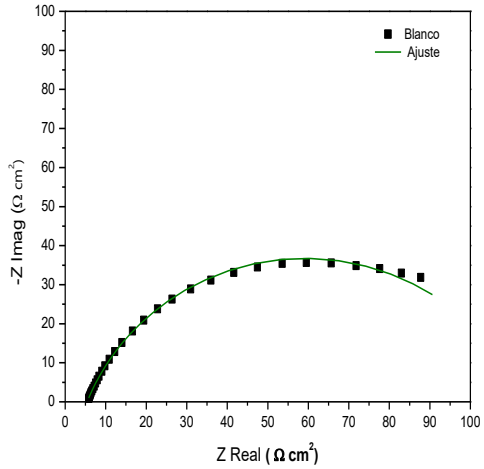


Figura 3. Diagramas de Nyquist del acero sin inhibidor.

Los diagramas de Nyquist en la figura 4 muestran el efecto de la concentración de los inhibidores estudiados. De manera general, en la figura 4a se observa el valor de Zreal (Z´) donde se determina que la mejor concentración es 100 ppm alcanzando un valor máximo de Zreal, lo que indica que a esta condición es la mejor para proteger la superficie metálica en presencia del Er.

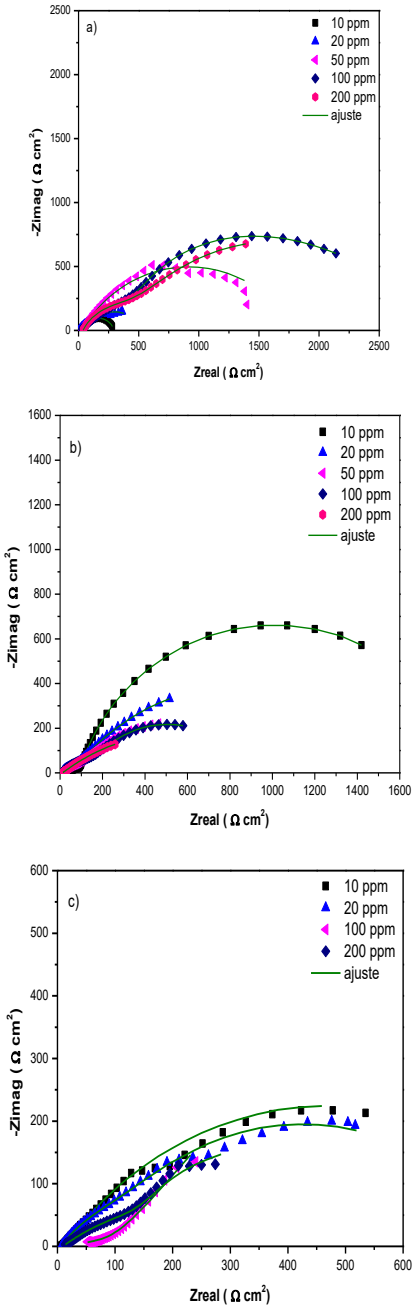


Figura 4. Diagramas de Nyquist de las tierras raras (a) Er, (b) Nd y (c) Pr como inhibidores de corrosión en acero API 5L X70 inmerso en una solución de NaCl 3% p/v.

Sin embargo, cuando fue evaluado el Nd (Figura 4b) 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 tan solo 10 ppm, alcanzando un valor aproximado de 1600 ohm cm^2, lo cual se puede atribuir a que este compuesto se adsorbe con mayor facilidad en este valor de concentración.

No obstante, con el Pr (figura 4c), se observó que tanto para 10 como para 20 ppm el diámetro del semicírculo es muy parecido, y con el incremento de la concentración disminuye, lo que se puede asociar a que hay un proceso de desorción a mayor concentración.

Finalmente, 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 adsorbido (Song, 2024).

Los circuitos eléctricos equivalentes que se emplearon para obtener los parámetros electroquímicos de los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 5. Los cuales involucran la resistencia a la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia de las moléculas orgánicas adsorbidas (R_{mol}) con sus respectivos elementos de fase constante (CPE).

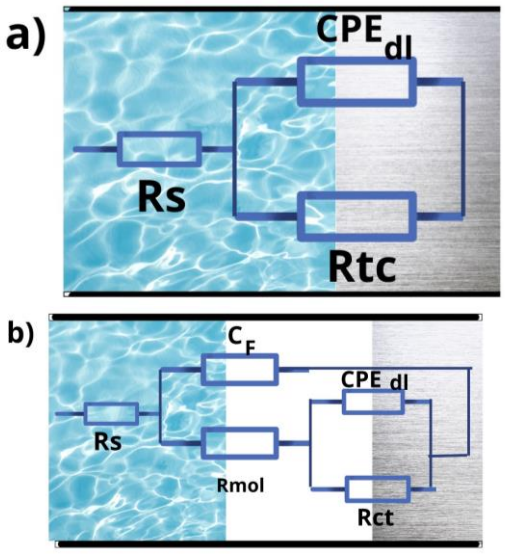


Figura 5. Circuitos eléctricos equivalentes.

Para el calculó la eficiencia de inhibición (EI) del sistema se utilizó la ecuación 1

$$EI\ (\%) = \left(1 - \frac{R_{tc}\ blanco}{R_{tc}\ inhibidor}\right) \times 100 \qquad (1)$$

La capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) se utilizó la ecuación 2

$$C_{dl} = Y_0^{\frac{1}{n}} \left[\left(\frac{1}{R_S}\right) + \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)\right]^{\frac{n-1}{n}} \qquad (2)$$

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las tres diferentes tierras raras se enlistan en la tabla 1. En este sistema indican un aumento en la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) de la $Rtotal$ es asociado a la disminución de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl), dicho decremento es provocado por la adsorción del inhibidor, indicando que el área superficial expuesta al medio corrosivo está disminuyendo, formando una película protectora (Danaee et al., 2016).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de las tierras raras en la protección del acero API 5L X52 inmerso en una solución NaCl al 3%.

Inhibidor	C (ppm)	R_s (Ω cm²)	n	C_{dl} (μF/cm²)	R_{tc} (Ω cm²)	R_{mol} (Ω cm²)	R_{total} (Ω cm²)	EI (%)
blanco	0	12.73	0.66	2971.6	191.4	-	191.4	-
Er	10	34.39	0.81	27.6	193.3	67.7	261.0	26.7
	20	5.207	0.86	20.3	343.8	195.7	539.5	64.5
	50	22.3	0.7	129.0	1784	27.33	1811.3	89.4
	100	18.68	0.8	50.0	1805	1219.0	3024.0	93.7
	200	37.11	0.69	151.8	2213	567.4	2780.4	93.1
Nd	10	42.82	0.84	33.7	1866	67.13	1933.13	90.1
	20	10.39	0.7	123.5	1554	74.58	1628.58	88.2
	50	15.06	0.64	170.1	836.1	105	941.1	79.7
	100	10.08	0.69	103.1	672.2	214	886.2	78.4
	200	13.56	0.7	90.7	587	172.5	759.5	74.8
Pr	10	6.762	0.6	245.5	884.5	34.56	919.06	79.2
	20	37.62	0.66	143.4	838.6		838.6	77.2
	50	7.137	0.61	187.2	558.7	218.1	776.8	75.4
	100	54.23	0.87	21.1	735.6		735.6	74.0
	200	9.624	0.9	14.8	522.9	373	895.9	78.6

A partir de los valores obtenidos de la tabla 1 de acuerdo a los parámetros y eficiencias a las diferentes concentraciones de las tierras raras del inhibidor se puede confirmar la protección ofrecen como inhibidores de corrosión siendo el mejor el Er a 50 ppm y esta comparación se puede visualizar mejor en la figura 6.

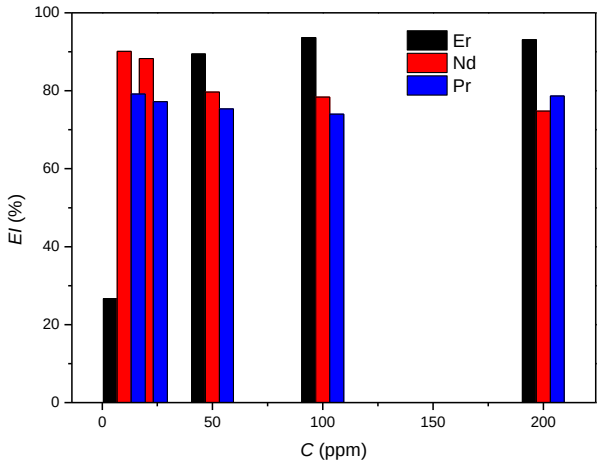


Figura 6. Variación de la eficiencia de inhibición de las tierras raras para el acero API 5L X52 inmerso en un medio salino.

Después de determinar la efectividad de las tierras raras como inhibidores de corrosión se llevó a cabo el análisis del proceso de adsorción de los compuestos propuestos.

En la literatura se menciona que la adsorción física se puede lograr a partir de la energía libre de Gibbs de adsorción ($\Delta G_{ads}°$) y es calculada con la ecuación 3.

$$\Delta G°_{ads} = -RTln(55.5\ x\ K_{ads}) \qquad (3)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura en Kelvin y 55.5 es la concentración del agua en mol/L.

Cabe mencionar que los valores de hasta -20 kJ/mol indica que se lleva a cabo un proceso de fisisorción, mientras que en valores superiores a -40 kJ/mol, la adsorción se produce químicamente (Tan, 2024).

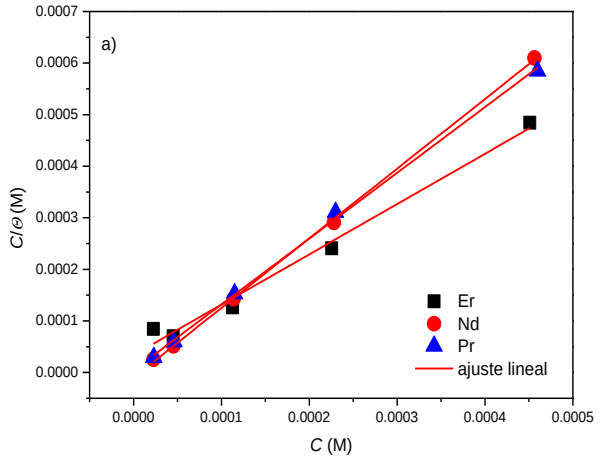


Figura 7. Análisis termodinámico de las tierras raras empleando el modelo de Langmuir.

El hallazgo obtenido reveló que $\Delta G°_{ads}$ del Er es -35.17, de Nd es -37.84 y del Pr es -34.47 kJ/mol, lo que indica que la adsorción de las tierras raras en la superficie estudiada en medio NaCl al 3% se produjo con una adsorción del tipo combinada.

Conclusiones

Se investigaron las propiedades de inhibición de la corrosión de tres tierras raras en donde cabe resaltar que siguen el comportamiento en orden decreciente para una concentración de 50 ppm: Er>Nd>Pr, del cual Er es el único que cumpliría con la norma de PEMEX para emplearlo como inhibidor de corrosión aplicado a la industria petrolera.

Por otro lado, el mecanismo de adsorción empleando el modelo de Langmuir que siguen los tres compuestos en la superficie del acero API 5L X70 es del tipo combinado (fisisorción-quimisorción).

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Instituto Tecnológico de Tlalnepantla-División de estudios de posgrado e investigación, a la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área de Física Atómica Molecular Aplicada, a la Unidad Anticorrosión del Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo brindado para presentar el trabajo. Finalmente, al Sistema Nacional de Investigadores por el nombramiento otorgado y al CONACYT por la beca otorgada CVU:1280393

Referencias

Chen, M. C. (2024). An investigation of modified dialdehyde starch as a highly efficient green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl medium: Synthesis, experimental and theoretical studies. Industrial Crops and Products, 118534.

De Coster, G. (2022). The lanthanides: A review of their properties, applications, and challenges. Journal of Chemical Education, 100-106.

Jiang, Y. W. (2022). Rare earth-based corrosion inhibitors for oil and gas pipelines: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 105614.

Liu, Y. L.-b. ((2022)). Liu, Y., Li, Z., Zhang, Rare earth-based corrosion inhibitors for oil and gas production equipment: A review. Corrosion Science, 108966.

Patel, N. &. (2022). Corrosion in the oil and gas industry: A review of the current state of the art. Journal of Materials Science and Engineering A, 222252.

Song, Z. L.-Z. (2024). Song, Z., Liu, L., Guo, Inhibition performance of extract reinforcement corrosion inhibitor from waste Platanus acerifolia leaves in simulated concrete pore solution. Case Studies in Construction Mat. Case Studies in Construction Materials, e02992.

Sun, Q. F. (2024). Sun, Q., Fu, S., Peng, Y., Li, P., Ma, H., Fang, Z., Isoindigo derivatives as some potential corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution: synthesis, experimental and theoretical studies. Journal of Molecular Structure, 138480.

Tan, B. L. (2024). Tan, B., Liu, Y., Gong, Z., Zhang, X., Chen, J., Guo, L., Xiong, J., Pyracantha fortuneana alcohol extracts as biodegradable corrosion inhibitors for copper in H2SO4 media. . Journal of Molecular Liquids, 124117.

Zhu, Y. W. (2021). Rare earth-based corrosion inhibitors for oil and gas wells: A review. . Petroleum Science, 1573-1588.

Síntesis y electrocatálisis de la nanoestructura core-shell Au-Rh con núcleo trisoctaédrico de Au en la reacción de reducción de oxígeno

Romero Hernández Adrián[1,3]*, Ramírez Gutiérrez Araceli[3], Cuéllar Herrera Lorena Guadalupe[3], Manríquez Ramírez María Elena[2], Arce Estrada Elsa Miriam[3], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de los Materiales, Departamento de Materiales, CDMX, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, UPALM, Edif. Z, Sección 5, 2do. Piso, CDMX, 07738, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM, Ed. 7, Zacatenco, CDMX, 07738, México.

*Autor para correspondencia: aromerohe@ipn.mx ORCID *: 0000-0002-3364-5476

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
14/octubre/2024

Palabras clave:
Nanoestructuras core-shell, electrocatalizador, RRO

Keywords:
Core-shell nanoestructures, electrocatalyst, ORR

RESUMEN

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (*proton exchange membrane fuel cells*, PEMFCs) son de gran interés científico y tecnológico, debido a que la energía química es convertida a energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas. Sin embargo, una de las limitantes del uso de estas celdas es la cinética lenta de la reacción de reducción del oxígeno (RRO) presentada en el cátodo. La síntesis de materiales tipo *core-shell* Au-Rh (composición másica 0.1/0.9) es una opción para aumentar la velocidad de reacción de la RRO a través de la incorporación de un núcleo de Au en una coraza activa como Rh. El método de crecimiento por semilla (*seed-mediated growth*) fue usado para la síntesis de nanoestructuras con núcleos de Au trisoctaédrico y coraza de Rh. Por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se corroboró que, controlando los parámetros de síntesis, fue factible obtener nanoestructuras de Au con forma trisoctaédrica. La técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR) fue usada para evaluar los materiales en la RRO, se encontró que Au y una mezcla física de Au-Rh no presentaron actividad en tanto que el Rh y el *core-shell* Au-Rh mostraron actividad electrocatalítica, con valores de densidades de corriente de intercambio de 1.033×10^{-7} y 2.028×10^{-5} mA cm^{-2} mg^{-1}, respectivamente. Este incremento en la velocidad de reacción de dos órdenes de magnitud para la nanoestructura *core-shell* Au-Rh es debido a las interacciones electrónicas entre el núcleo de Au y la coraza de Rh.

ABSTRACT

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are of great scientific and technological interest because chemical energy is converted to electrical energy through electrochemical reactions. However, one of the limitations of the use of these cells is the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) presented at the cathode. The synthesis of Au-Rh *core-shell* materials (mass composition 0.1/0.9) is an option to increase the RRO reaction rate through the incorporation of an Au core in an active shell such as Rh. The seed-mediated growth method was used for the synthesis of nanostructures with trisoctahedral Au cores and Rh shell. Scanning Electron Microscopy (SEM) confirmed that by controlling the synthesis parameters, it was feasible to obtain Au nanostructures with a trisoctahedral shape. The Rotating Disc Electrode (RDE) technique was used to evaluate the materials in the RRO, it was found that Au and a physical mixture of Au-Rh did not present activity while Rh and the Au-Rh *core-shell* showed electrocatalytic activity with values of exchange current densities of 1.033×10^{-7} and 2.028×10^{-5} mA cm^{-2} mg^{-1}, respectively. This increase in the reaction rate of two orders of magnitude for the Au-Rh *core-shell* nanostructure is due to the electronic interactions between the Au core and the Rh shell.

Introducción

La demanda global de energía se ha incrementado notablemente y se ha anticipado que en los próximos 10 años ésta se duplicará. Hasta ahora, la mayor parte de consumo total de energía proviene de los combustibles fósiles, fuente no sostenible debido a que sus reservas son finitas (Tahir, y otros). La Agencia Internacional de Energía ha proyectado que la demanda anual de energía será de 18 mil millones de toneladas de petróleo lo que equivale a la producción de 43 gigatoneladas de CO2 para el año 2035, lo cual agravará la crisis energética, incrementando la temperatura y acidificando los océanos (Wang, y otros, 2019). La contaminación ambiental ha causado también deterioro ecológico y un sinnúmero de desastres, lo que ha provocado conducido a que se tomen medidas regulatorias internacionales en cuanto a la emisión de gases de efecto invernadero y al desarrollo de tecnologías, que no solo disminuyan el consumo de energía, sino que proporcionen energía limpia. Entre las diversas alternativas tecnológicas están las celdas de combustible de membrana polimérica, PEMFC y las celdas de combustible de metanol directo, DMFC, entre otras, que convierten la energía química en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas entre un combustible y el oxígeno, dando como resultado la formación de agua y nulas o bajas emisiones de gases nocivos para el ambiente. Además, son altamente eficientes, de fácil operación y de bajo costo (Shubin, 2017).

En las PEMFC alimentadas con hidrógeno como combustible, éste es oxidado en el ánodo, y el oxígeno es reducido en el cátodo, liberando energía eléctrica y como subproductos agua pura y calor. El material de electrodo del ánodo generalmente es un electrocatalizador base Pt dado que con este tipo de electrodos la cinética de la reacción de oxidación del hidrógeno es rápida y se lleva a cabo a sobrepotenciales de oxidación bajos. Sin embargo, la reacción de reducción del oxígeno (ORR) presenta una cinética lenta y un alto sobrepotencial. La cinética lenta de la ORR sobre catalizadores de Pt es uno de los factores limitantes en la eficiencia de conversión de las PEMFC. El desempeño de las PEMFC también está limitado por el alto costo y escases del platino, y que se envenena fácilmente, reduciendo el tiempo de funcionamiento óptimo (Stacy, Regmi, Leonard, & Fan, 2017) La problemática en el proceso de activación del O2 es el rompimiento del enlace O-O y la remoción del óxido y para incrementarla se requiere de desarrollar materiales con actividad electrocatalítica específica para esta reacción (Nie, Li, & Wei, 2015).

Se han desarrollado numerosos estudios sobre esta reacción y se ha establecido que los mejores electrocatalizadores son el Pt y catalizadores base Pt. Por ejemplo, en las PEMFC que operan a bajas temperaturas se emplean nanopartículas de Pt u otros materiales ricos en Pt, sin embargo, el alto costo del Pt dificulta el uso de este tipo de celdas a gran escala (Chang, Cheng-Yu, & Min-Hsing, 2022) Diversos estudios se han enfocado en dos áreas principales, alear el metal precioso con otro metal de manera que se incremente la actividad másica con respecto al Pt (A mg-1 Pt) y eliminar el uso del Pt utilizando metales no preciosos que logren tener al menos la misma actividad catalítica del Pt.

Estas investigaciones están enfocadas en desarrollar materiales electrocatalíticos para la ORR, involucrando varios aspectos, tales como, reducir la carga de Pt, incrementar el área electroquímicamente activa soportando el material catalítico o utilizar aleaciones base o no de Pt. Particularmente en los últimos años, se ha dado énfasis al desarrollo de nanoestructuras que permitan mejorar las propiedades de transporte y la eficiencia electrocatalítica buscando interacciones sinérgicas en la geometría y en efectos electrónicos, los cuales surgen debido a la contracción de la red y en el descenso de los centros de la banda-d del Pt, en la estructura de la aleación bimetálica. Dado ello, la fuerza del enlace entre el Pt y las diversas especies de oxígeno pudieran debilitarse y, por lo tanto, generar sitios efectivos para que se lleve a cabo la ORR, permitiendo el incremento de la cinética de la reacción a través y generando mayores densidades de corriente de intercambio (Tian, Lu, Yu Xia, & Lou, 2020).

En diversos estudios se ha demostrado que la interacción entre uno o más metales tiene un efecto favorable en la actividad electrocatalítica de los catalizadores, la introducción de un segundo metal altera la estructura electrónica del catalizador (efecto ligando) y la estructura atómica de la superficie (efecto ensamble) por lo que se modifica la energía de adsorción y la barrera energética de la reacción (Du, Li, Huan, & Qiang, 2023).

Estos cambios permiten mejorar las propiedades catalíticas, tales como la actividad, selectividad y estabilidad, por lo que el diseño de nanoestructuras tipo *core-shell* resulta ser una estrategia viable para modificar la geometría y establecer efectos electrónicos que faciliten la transferencia de carga en la superficie de los electrodos y se incremente la cinética de la reacción debido a que los arreglos *core-shell* desplazan el centro de la banda (Yury, Pavel, Marat, Evgenia, & Sergey, 2017).

Uno de los metales que ha atraído interés es el rodio, el cual presenta un desempeño óptimo en reacciones tales como la reducción de los NOx (Yury, Pavel, Marat, Evgenia, & Sergey, 2017), por lo que resulta de interés evaluar su desempeño en una estructura *core-shell* Au-Rh.

Por lo que el objetivo de la investigación fue sintetizar el *core-shell* Au-Rh (Au es el núcleo y Rh la coraza) mediante el método de crecimiento mediado por semilla, con diferentes formas geométricas, caracterizar físicamente los materiales por microscopía electrónica de barrido (MEB) y evaluar su actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) mediante la técnica de voltamperometría cíclica de manera tal de establecer su desempeño como electrocatalizador para la RRO.

Metodología

Primeramente, se obtuvo una nanoestructura de Au con forma trisoctaédrica y fue caracterizado por MEB. A partir de estos, se sintetizaron nanoestructuras *core-shell* Au-Rh (0.1/0.9) recubriendo los núcleos de Au con Rh. Las partículas de Rh fueron sintetizadas de la misma forma que las nanopartículas *core-shell* Au-Rh, pero sin agregar los núcleos de Au. El material bimetálico fue formado por la mezcla de Au y Rh bajo la misma proporción que el *core-shell* Au-Rh (0.1/0.9). Al final, las nanoestructuras Au-Rh y las nanoestructuras Rh fueron caracterizadas electrocatalíticamente a partir de voltamperometrías cíclicas y se evaluaron en la RRO con la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio EDR.

Formación de núcleos de Au

Se preparó una solución acuosa 0.015 M de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), 0.25 mM de $HAuCl_4$ manteniendo un volumen de 10 ml. Después fue agregado lentamente 0.45 ml de una solución 0.02 M de $NaBH_4$, manteniendo una agitación constante en donde se observó un cambio de color, de amarillo a café oscuro. A esta solución final se le denominó solución semilla de Au. La morfología de núcleos de Au Trisoctaedros fue obtenida a partir de dos soluciones acuosas preparadas idénticamente de 10 ml con 0.015 M de CTAB. Después, se agregó 250 µL de una solución 0.01 M de $HAuCl_4$, y luego se adicionaron 2 µL de una solución 0.01 M de KI. Finalmente se agregó 220 µL de ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ 0.04 M. A las dos soluciones preparadas se les asigno la letra A y B, respectivamente.

Primero fue adicionado 80 µl de la solución semilla de Au a la solución A bajo agitación y temperatura de 35 °C constante. Después esta misma solución A se adicionaron 80 µl a la solución B para comenzar con el proceso de crecimiento de los núcleos de Au. Se observó un cambio de coloración, obteniendo un rosa claro. Finalmente, a esta solución se le nombró soluciones de núcleos de Au trisoctaédrico (Figura 1).

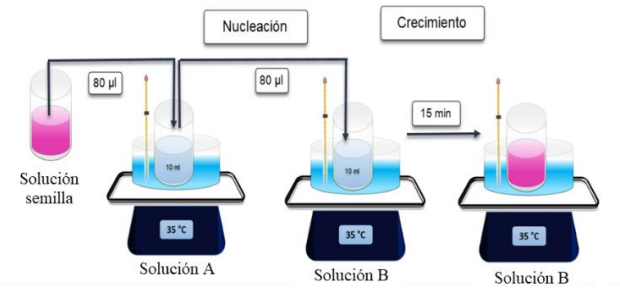


Figura1. Proceso de nucleación y crecimiento de núcleos de Au.

Al finalizar la etapa de crecimiento de las diferentes nanoestructuras, se procedió a centrifugar las nanopartículas durante una hora con una velocidad de 3600 rpm. Por último, las nanoestructuras fueron dispersadas en 1.5 ml de la solución residual.

Formación de nanoestructuras *core-shell* Au-Rh

Para obtener las nanoestructuras *core-shell* Au-Rh se partió de una solución 0.015 M de CTAB, a la que se le agregaron 220 µL de la solución de núcleos de Au trisoctaédricos previamente preparada. Después, se agregaron 750 µL de una solución 0.1 M de $RhCl_3$. La solución se quedó en agitación magnética constante por 20 minutos. Finalmente, se agregó 1 mL de una solución 0.1 M de ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ bajo agitación constante a 35 °C por 12 horas. Se siguió el mismo procedimiento de la preparación de Rh, pero sin agregar la solución de núcleos de Au trisoctaédricos.

Caracterización física

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, el cual utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Previamente al uso del equipo, se prepararon las muestras a analizar; lavándolas como anteriormente se describió y depositándolas en un cupón de acero previamente lijado para ser llevado a secar en una estufa por dos horas. Posteriormente de la preparación de las muestras, se llevó a cabo el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, este análisis se realizó en un Microscopio Quanta 3D FEG, Marca FEI.

Caracterización electroquímica

Para la preparación de las microemulsiones se utilizó Carbón Vulcan como conductor eléctrico y como soporte, además un monómero al 5 % en peso de etanol, comercialmente conocido como Nafion como aglutinante y, por último, acetona de alta pureza, como diluyente. Para todos los materiales, se agregaron 3 mg de carbón Vulcan, 50 µL de acetona y 5 µL de Nafion a los materiales ya lavados y secos.

Posteriormente, el material se sometió a un baño ultrasónico durante 40 minutos. Al finalizar el baño ultrasónico, se depositaron 2 µL de la suspensión con una micropipeta sobre el electrodo de trabajo, teniendo cuidado que cubriera toda la superficie del carbón vulcán y evitando la formación de burbujas, posteriormente se dejó secar durante 20 minutos, hasta que se observó que estuviera completamente seco y que la capa homogénea cubierta la totalidad de la superficie del carbón vítreo.

Los estudios electroquímicos que se realizaron por voltamperometría cíclica y lineal, con una celda de vidrio de tres vías, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl dentro de un capilar de Luggin, y una malla de Pt como contraelectrodo. Posteriormente, para la RRO, la solución electrocatalítica fue saturada con O_2 de alta pureza durante 40 minutos; todos estos procedimientos electroquímicos se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato 273A (EG&G Princeton Applied Research) conectado a una PC para el control y obtención de datos.

Como primer paso, se realizó la limpieza de la superficie del electrodo por medio de la técnica de voltamperometría cíclica. En la solución electrolítica 0.1 M de $HClO_4$ previamente desoxigenada con nitrógeno durante 10 minutos, se llevó a cabo un barrido cíclico del potencial en un intervalo de -0.297 a 1.503 V/ Ag/AgCl, a una velocidad de 500 mVs^{-1}, durante 20 ciclos. Después, se procedió a disminuir la velocidad de barrido a 50 mV s^{-1}, para todos los materiales. A esta velocidad se corrieron 10 ciclos manteniendo la atmósfera de N_2 en la celda arriba de la solución electrolítica.

La actividad de los electrocatalizadores depende, en parte, de la extensión de su área real ya que es un parámetro al que se le atribuye la dispersión de la fase activa. El método utilizado fue el de CO stripping, el cual consistió en imponer un potencial de -0.147 V/Ag/AgCl al electrodo de trabajo en un electrolito saturado de CO por 15 min para su adsorción sobre la superficie del electrodo. Posteriormente, la solución se burbujeó con N_2 para eliminar el CO restante del electrolito. Finalmente, el CO fue oxidado por VC. Se realizaron dos ciclos en VC, el primero para oxidar el CO adsorbido, y el segundo para confirmar su desorción. De las voltamperometrías generadas, se obtuvo el valor de la carga de oxidación de CO sobre Rh (Q_{Rh}) para obtener el área real con la siguiente fórmula:

$$A = \frac{Q_{Rh}}{v \cdot Q_{teo_{Rh}}}$$

En donde v es la velocidad de barrido en V s^{-1}, Q_{Rh} es la carga de oxidación de CO en µC cm^{-2}, y Q_{teoRh} es la carga de oxidación de CO teórica sobre Rh (420 µC cm^{-2}) y A el área real de Rh en cm^2.

Actividad electrocatalítica de la RRO

La evaluación electrocatalítica de la RRO fue llevada a cabo en una solución 0.1 M de $HClO_4$ previamente saturada con O_2 durante 40 minutos. Después, se realizaron polarizaciones lineales a diferentes velocidades de rotación para evaluar la actividad en la RRO. Al colocar el electrolito en el sistema electroquímico, se esperó a que el potencial a circuito abierto (OCP) fuera constante, al lograr esto, se procede a iniciar con las mediciones. Usando un electrodo de disco rotatorio, EDR, con rotor EDI 101 conectado a una unidad controladora de velocidad CTV 101 (Radiometer Analitical), se realizaron pruebas a diversas velocidades de rotación; 3600, 2500, 1600, 900, 600, 400 y 200 rpm. Una vez alcanzado el OCP, se polarizó el electrodo por 1 minuto antes de iniciar el barrido de potencial a una velocidad de 5 mV s^{-1}.

Con los datos de potencial contra corriente a diferentes velocidades, se logró obtener la actividad electrocatalítica para la RRO de cada uno de los materiales sintetizados. Los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel (β), densidad de corriente de intercambio (i_0) y coeficiente de transferencia de carga (α) fueron analizados de las polarizaciones obtenidas.

Resultados y discusión

Nanopartículas de Au con forma trisoctaédrica

En la figura 2 se muestran las micrografías correspondientes a las nanopartículas de Au trisoctaédrico, en las cuales a1 y a2 corresponden a vistas de diversos núcleos a 1 µm y 100 nm correspondientemente. En la imagen a2 se puede observar uno de los núcleos circulado en color rojo, ejemplificando la estructura trisoctaédrica que se logra observar en diversos núcleos de la muestra.

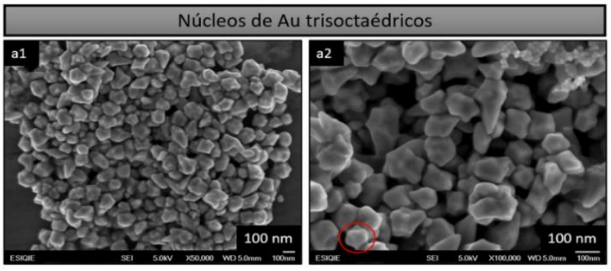


Figura 2. Micrografías de nanopartículas de Au trisoctaédrico.

En la imagen a1 de la figura 3 se muestra un ejemplo de un núcleo con estructura trisoctaédrica. En la figura 3 a2 se muestra el histograma correspondiente a las mediciones del tamaño de las nanopartículas de Au. El tamaño promedio es de 52.07±3.73 nm.

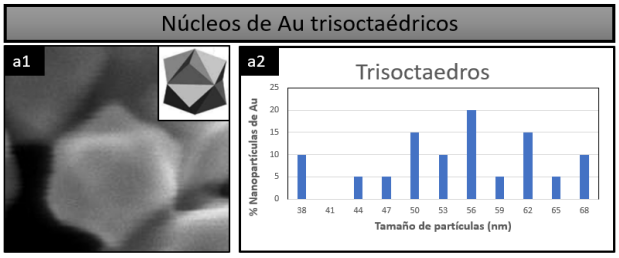


Figura 3. Histograma de tamaño de nanopartículas de Au trisoctaédrico.

Con las micrografías obtenidas y la medición de las caras mediante el software ImageJ, se obtuvo la dimensión de 52.07± 3.73 para el borde de la nanoestructura. Los núcleos trisoctaédricos se recubrieron con Rh, debido a su tamaño más pequeño y un mayor número de caras, con el propósito de tener una mayor interfase entre Au y Rh a la hora de recubrir, aumentando su actividad en la RRO.

Determinación del área real por CO *stripping*

Para obtener el área real de los materiales se utilizó la técnica de CO *stripping*, con lo cual se obtuvieron las gráficas de la figura 4. Se puede observar claramente que las nanoestructuras Au-Rh y Rh son las que presentan mayor actividad, mientras que las nanopartículas Au y Au-Rh (mezcla) no sobrepasan los 0.02 mA.

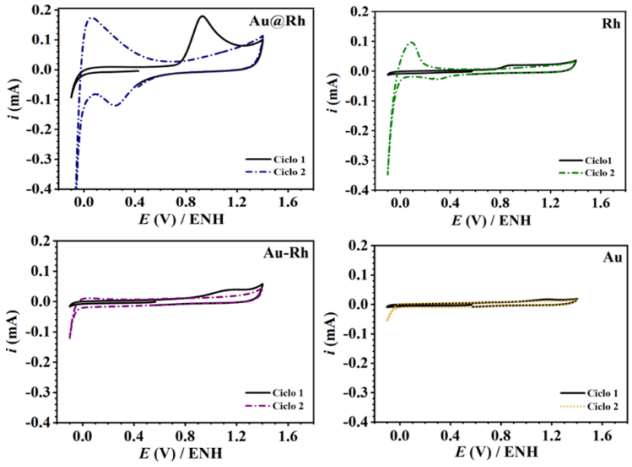


Figura 4. Voltamperogramas de los electrocatalizadores a 50mV s^{-1} en una solución de $HClO_4$ 0.5 M.

Para el *core-shell* Au-Rh se obtuvo un potencial de pico de 1 V, intensidad de corriente de pico de 0.16 mA, área real de 2.05 cm^2, ECSA de 7.8 m^2 g^{-1} y un factor de rugosidad de 29. Por otro lado, para las nanoestructuras Rh se obtuvieron los siguientes valores; un potencial de pico de 1.1 V, intensidad de corriente pico de 0.02 mA, área real de 0.046 cm^2, ECSA de 0.185 m^2 g^{-1} y un factor de rugosidad de 0.65.

En la figura 5 se muestran las curvas voltamperométricas obtenidas para cada uno de los electrocatalizadores estudiados.

Al comparar las respuestas voltamperométricas se ven diferencias notables, primero el rodio no presenta en el intervalo de potencial estudiado ninguna señal asociada a procesos redox.

Para el oro es evidente una señal de reducción de los óxidos de Au formados en el barrido directo. Para la mezcla Au-Rh tampoco es poco evidente procesos de óxido de reducción.

En el *core-shell* Au-Rh se observan procesos de oxidación en el barrido directo y una señal asociada al proceso de adsorción de hidrógeno. A potenciales más negativos se presenta un incremento en el corriente asociado a la reacción de evolución de H_2. Al invertir el barrido de potencial se observa el proceso de desorción del H_2. Las voltamperometrías características de electrocatalizadores sintetizados a 50 mVs-1 en una solución de $HClO_4$ 0.5 M se muestran en la figura 5.

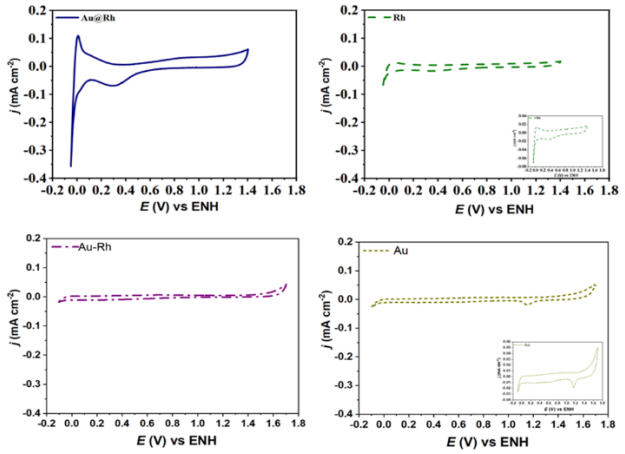


Figura 5. Voltamperometrías características de electrocatalizadores sintetizados a 50 mVs^{-1} en una solución de $HClO_4$ 0.5 M.

Actividad electrocatalítica en la RRO de Au-Rh con núcleos de Au trisoctaédricos

Después se realizó el estudio de la actividad electrocatalítica de los materiales en la RRO llevando a cabo la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR). Estas curvas fueron obtenidas en las mediciones con el EDR a diferentes velocidades de rotación. Todas las polarizaciones de Au-Rh se muestran en la figura 6, en donde se muestra la contribución de las densidades de corriente normalizadas por área real y masa. En todas las polarizaciones se presenta una densidad de corriente límite definida.

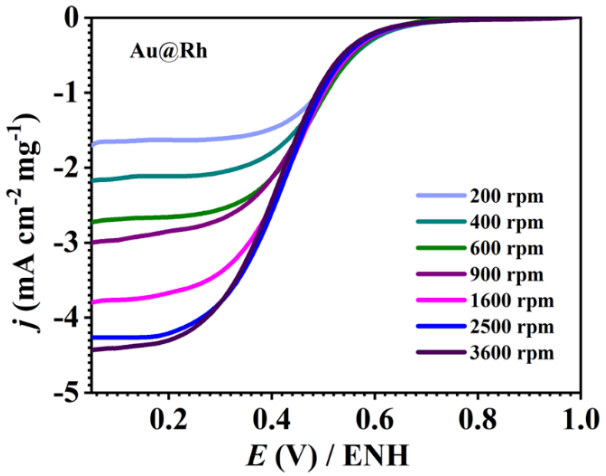


Figura 6. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación en la RRO de las nanoestructuras Au-Rh a 5 mV s^{-1} en una solución 0.5 M de $HClO_4$ saturada con O_2.

En la figura 7 se muestran las curvas de polarización correspondientes a Rh, en donde se observa que a altas velocidades de rotación existe una densidad de corriente cuasi límite, mientras que a menos de 600 rpm la densidad de corriente tiende a ser constante.

Las gráficas de Tafel se obtienen de la región a bajos sobrepotenciales, a través de un ajuste lineal de una ecuación. A partir de estas pendientes de Tafel se obtienen parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia, α; pendiente de Tafel, β; y la densidad de corriente de intercambio, j_0.

El análisis de Tafel de las anoestructuras de Au-Rh y Rh en la RRO se muestran en la figura 8.

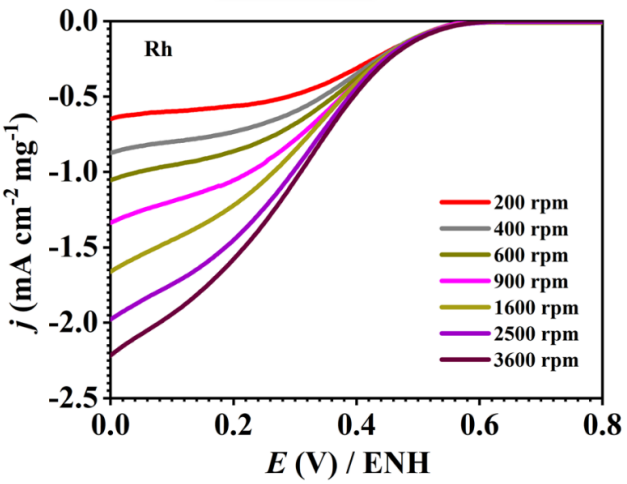


Figura 7. Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación en la RRO de Rh a 5 mV s^{-1} en una solución 0.5 M de $HClO_4$ saturada con O_2.

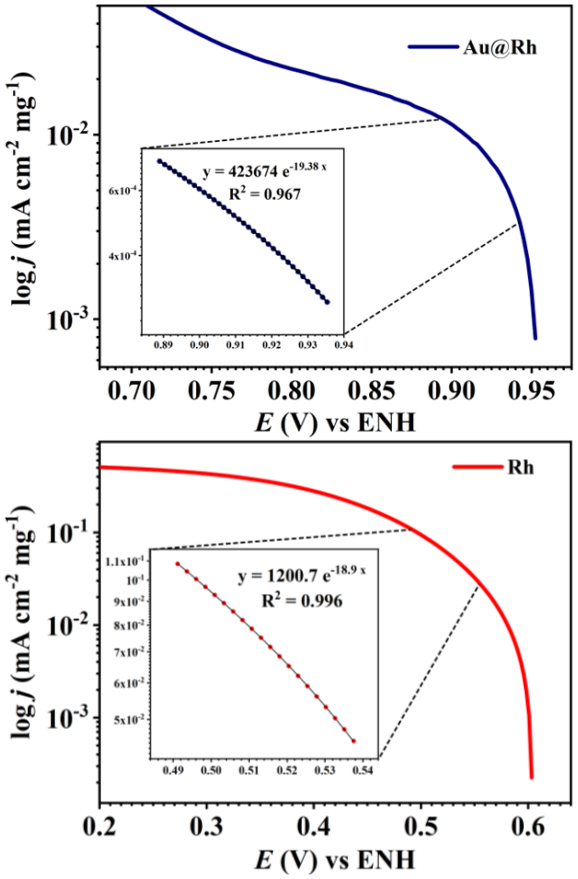


Figura 8. Análisis de Tafel para Au-Rh y Rh.

En la tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos por análisis de Tafel para las nanoestructuras de Au-Rh y Rh. El sobrepotencial η es menor para Au-Rh que, para Rh, por lo tanto, la nanoestructura Au-Rh necesita menos energía para iniciar la reacción, la cual se produce a un potencial estándar de 1.2263 V/ENH. Con respecto al coeficiente de transferencia de masa α y pendiente β se ajustaron aproximadamente a valores típicos de 0.5 y 120 m V dec^{-1}, respectivamente. Finalmente, la densidad de corriente de intercambio mayor con un orden de 10^{-5} mA cm^{-2} mg^{-1} fue para Au-Rh, mientras que para Rh fue de 10^{-7} mA cm^{-2} mg^{-1}. Por lo tanto, la inclusión de un núcleo de Au dentro de la coraza de Rh aumenta la velocidad de reacción en la electrocatálisis de la RRO debido a que es directamente proporcional a la densidad de corriente de intercambio.

Tabla 1. Parámetros cinéticos en la RRO.

Material	η V/ENH	α	-β mV dec^{-1}	j_0 mA	j_0 mA$cm^{-2}mg^{-1}$
Rh	0.623	0.486	121.857	$1.598x10^{-8}$	$1.033x10^{-7}$
Au@Rh	0.274	0.498	118.850	$1.089x10^{-6}$	$2.028x10^{-5}$

Conclusiones

Mediante la técnica de crecimiento por semilla fue posible sintetizar núcleos de Au trisoctaedricos. La técnica de voltametría cíclica permitió establecer todos los núcleos de Au trisoctaédricos fueron recubiertos por una coraza de Rh, debido a la ausencia del pico de reducción de los óxidos de oro a 1.2 V/ENH. Mediante el estudio voltamperométrico se determinó que el Au y la mezcla física Au-Rh no presentan actividad electrocatalítica para la RRO, en tanto que las nanopartículasw de Rh y las nanoestructuras *core-shell* Au-Rh si la tienen.

Mediante EDR se determinó que el Au-Rh alcanzó un control difusional para la RRO, mientras que con Rh el control fue cuasidifusional. Así mismo, se determinaron densidades de corriente de 1.033 x 10-7 mA cm^{-2} y de 2.028 x 10-5 mA cm^{-2} para el Rh y el Au-Rh, respectivamente, lo que corresponde a un incremento del 40% debido a la nanoestructura tipo *core-shell*.

El incremento en la actividad electrocatalítica es debido al efecto sinérgico de la interfase Au trisoctaédrico y Rh, propiciando una mejor transferencia electrónica y por ende, una mayor velocidad de reacción en la RRO.

Referencias

Chang, Y.-F., Cheng-Yu, W., & Min-Hsing, C. (2022). Fabrication of platinum-cobalt nanowires by centrifugal electrospinning as oxygen reduction catalyst for PEMFC.

Du, M., Li, X., Huan, P., & Qiang, X. (2023). Alloy electrocatalysts. 5(2).

Nie, L., Li, L., & Wei, Z. (2015). Recent advancements in Pt and Pt-free catalyst for oxygen reduction reaction.

Shubin, Y. (2017). Sucessful synthesis and thermal stability of immiscible metal Au-Rh, Au-Ir and Au-Ir-Rh nanoalloys.

Stacy, J., Regmi, Y., Leonard, B., & Fan, M. (2017). The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. 69.

Tahir, M., Pan, L., Idrees, F., Zhang, X., Wang, L., Zou, J.-J., & Lin Wang, Z. (s.d.). Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review.

Tian, X., Lu, X., Yu Xia, B., & Lou, D. (2020). Advanced Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Energy Conversion Technologies.

Wang, X., Zhijun, L., Yunteng, Q., Tongwei, Y., Wenyu, W., & Yuen, W. (2019). Review of Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. 5.

Yury, S., Pavel, P., Marat, S., Evgenia, M., & Sergey, K. (2017). Successful synthesis and thermal stability of immscible metal Au-Rh, Au-Ir and Au-Ir-Rh nanoalloys. 28.

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Efecto del crecimiento de nanopartículas de Co en nanoestructuras core-shell Co-Pd en la reacción de oxidación de ácido fórmico

Romero Hernández Adrián[1,3]*, Ramírez Gutiérrez Araceli[3], Cuéllar Herrera Lorena Guadalupe[3], Manríquez Ramírez María Elena[2], Arce Estrada Elsa Miriam[3], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de los Materiales, Departamento de Materiales, CDMX, México
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, UPALM, Edif. Z, Sección 5, 2do. Piso, CDMX, 07738, México
[3]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM, Ed. 7, Zacatenco, CDMX, 07738, México

*Autor para correspondencia: aromerohe@ipn.mx ORCID *: 0000-0002-3364-5476

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
14/octubre/2024

Palabras clave:
Nanoestructuras core-shell, electrocatalizador, ROAF

Keywords:
Core-shell nanoestructures, electrocatalyst, FAOR

RESUMEN

El método de crecimiento por semilla (*seed-mediated growth*) fue usado para la síntesis de nanoestructuras con núcleos de Au trisoctaédrico y coraza de Rh. Por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se corroboró que, controlando los parámetros de síntesis, fue factible obtener nanoestructuras de Au con forma trisoctaédrica. La técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR) fue usada para evaluar los materiales en la RRO, se encontró que Au y una mezcla física de Au-Rh no presentaron actividad en tanto que el Rh y el *core-shell* Au-Rh mostraron actividad electrocatalítica, con valores de densidades de corriente de intercambio de 1.033 x 10^{-7} y 2.028 x 10^{-5} mA cm^{-2} mg^{-1}, respectivamente. Este incremento en la velocidad de reacción de dos órdenes de magnitud para la nanoestructura *core-shell* Au-Rh es debido a las interacciones electrónicas entre el núcleo de Au y la coraza de Rh.

ABSTRACT

The seed-mediated growth method was used for the synthesis of nanostructures with trisoctahedral Au cores and Rh shell. Scanning Electron Microscopy (SEM) confirmed that by controlling the synthesis parameters, it was feasible to obtain Au nanostructures with a trisoctahedral shape. The Rotating Disc Electrode (RDE) technique was used to evaluate the materials in the RRO, it was found that Au and a physical mixture of Au-Rh did not present activity while Rh and the Au-Rh *core-shell* showed electrocatalytic activity with values of exchange current densities of 1.033 x 10^{-7} and 2.028 x 10^{-5} mA cm^{-2} mg^{-1}, respectively. This increase in the reaction rate of two orders of magnitude for the Au-Rh *core-shell* nanostructure is due to the electronic interactions between the Au core and the Rh shell.

Introducción

En la actualidad, la sobreexplotación y el mal manejo de las reservas de combustibles fósiles ha traído graves consecuencias sobre el medio ambiente, despertando el interés de científicos y tecnólogos a nivel mundial hacia la investigación de nuevas alternativas energéticas. En este sentido, las celdas de combustible se presentan como una de las alternativas tecnológicas más eficientes y limpias, donde mediante un dispositivo electroquímico es posible convertir continuamente la energía de un agente reductor y un oxidante a energía eléctrica "limpia o verde" para la generación de electricidad (Li et al., 2020; Shao, 2013). Las celdas de combustible emplean un enfoque totalmente diferente a tecnologías tradicionales, tal como la combustión; éstas generan energía limpia, silenciosa y eficiente debido a que el combustible no se quema, sino que reacciona electroquímicamente, evitando la producción de especies carbonáceas (Rice et al., 2002). Las celdas de combustible son similares a las baterías, ya que en ambas se produce una corriente directa a través de un proceso electroquímico sin combustión directa del combustible; la diferencia radica en que una batería ofrece una potencia finita de energía almacenada, mientras que las celdas de combustible pueden operar indefinidamente, siempre que la disponibilidad del combustible sea continua (Lee, 2016; Ong et al., 2017). De los avances científicos y tecnológicos más significativos en las celdas de combustible han sido las nanopartículas de Pt soportadas en carbón Vulcan, utilizadas como electrocatalizadores altamente eficientes en las celdas de combustible (Fayette et al., 2013; Garsany et al., 2018). Sin embargo, el alto coste del Pt y su escasez en la tierra ponen en evidencia la necesidad sustituirlo por otros electrocatalizadores, como el Pd. Por lo que es necesario investigar métodos de síntesis que conduzcan a la obtención de electrocatalizadores con propiedades óptimas de tamaño y distribución de las partículas, así como también el uso de soportes que contribuyan a su dispersión homogénea. Un paso más en la economía del Pt y Pd ha sido la reducción de su contenido mediante la síntesis de nanopartículas core-shell en las que el Pd está en la superficie de un núcleo de metal (Y. Wang et al., 2009). La tecnología de las celdas de combustible será la opción energética viable a corto plazo, ya que permitirá la transición de los combustibles fósiles hacia una forma de generación de energía limpia y amigable con el medio ambiente. Uno de los desafíos para el desarrollo de esta tecnología radica en el mejoramiento de la actividad y estabilidad de los materiales electrocatalíticos; mismos que son la parte central del correcto funcionamiento de las celdas de combustible y donde los procesos de oxidación-reducción involucrados se ven en gran medida favorecidos con el uso de los catalizadores metálicos.

En los dispositivos de celdas de combustible de líquido directo de ácido fórmico (DFAFC), la eficiencia se encuentra limitada por el envenenamiento de la superficie que surge debido a la adsorción significativa de CO como intermediario de la reacción, que bloquea la oxidación directa del ácido fórmico (Rees & Compton, 2011; Rice et al., 2002; T. T. Wang et al., 2015). En ese sentido, para realizar la disociación de HCOOH para producir hidrógeno a temperatura ambiente, es fundamental el desarrollo de electrocatalizadores con alta selectividad y actividad hacia la formación de CO2, es decir, inhibiendo la formación de CO. Por lo tanto, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas tipo core-shell, Co-Pd así como su evaluación como electrocatalizador para la reacción de oxidación de ácido fórmico. Se sintetizaron las nanopartículas con estructura Core-Shell Co@Pd mediante síntesis de crecimiento mediada por semillas (Seet-Mediated Growth), variando el tiempo de crecimiento de las semillas en la síntesis de nanopartículas de cobalto. Se realizar estudios de caracterización física al catalizador Co@Pd/C sintetizado mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS). La caracterizar y evaluación electroquímica se realizó por Voltamperometría Cíclica (VC), electro-oxidación de CO y seguimiento de la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF).

Metodología

Síntesis de nanopartículas de cobalto

Las nanopartículas de cobalto se sintetizaron mediante reducción química del cloruro de cobalto hexahidratado disuelto en agua desionizada, con borohidruro de sodio frío como agente reductor; tomando como referencia el procedimiento "Seed-Mediated Growth". Se mezclaron 0.055 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como agente surfactante con 9.57 mL de agua desionizada. Una vez que la solución se tornó transparente se agregaron 0.25 mL de solución de CoCl2 0.1 M. La solución presentó una ligera coloración rosa pálido. Durante este proceso el surfactante interactuó con los iones metálicos por medio del catión R4N+, mientras las cadenas alquílicas evitaron la aglomeración de los iones metálicos mediante impedimento estérico y repulsión electrostática. Después de 10 minutos de agitación se adicionó de forma directa al matraz 0.18 mL de una solución $NaBH_4$ 0.1M, previamente enfriada a 12 °C. La coloración de la solución cambió a azul claro, con lo que se verificó cualitativamente que los iones de cobalto estaban siendo reducidos a su estado metálico. La mezcla de reacción, desde inicio a fin se mantuvo a 35 °C. Como variable dependiente se eligió el tiempo de crecimiento de las nanopartículas de cobalto, esto con el objetivo de controlar su tamaño; a mayor tiempo de reacción se obtiene mayor tamaño de NP (ver Tabla 1).

Tabla 1. Parámetros experimentales para la síntesis de la solución semilla (NP de cobalto).

Tiempo de crecimiento *tc* (min)	T (°C) $NaBH_4$	Coloración de NP antes de la centrifugación	Tiempo de centrifugación	Coloración de NP después de la centrifugación	Nomenclatura Co_{tc}
15	12	Incoloro	1	Azul	Co_{15}
30	12	Azul	1	Azul	Co_{30}
45	12	Azul	1	Azul	Co_{45}

Los materiales fueron lavados y centrifugados, con una mezcla de agua desionizada, metanol y acetona hasta apreciar que el solvente desechado fuera incoloro.

Síntesis de nanoestructuras Core-Shell Co@Pd

Se prepararon tres soluciones, Co_{15}@Pd, Co_{30}@Pd y Co_{45}@Pd, mezclando 0.055 g de CTAB en 8.27 mL de agua desionizada a 35 °C. Luego, a cada solución se le agregaron 1.5 mL de la solución de núcleos de Co concentrado a diferentes tiempos de crecimiento; a la solución Co_{15}@Pd se le agregó la solución semilla correspondiente a 15 minutos; a la solución Co_{30}@Pd se le agregó la solución semilla de 30 minutos y finalmente, a la solución Co_{45}@Pd le correspondió la solución semilla de 45 minutos. Posteriormente, se añadieron 0.5 mL de solución de H_2PdCl_4 0.1 M a cada solución con agitación continua durante 20 minutos. La solución toma un color naranja con apariencia de terciopelo y en este tiempo de espera procede la formación del complejo Pd-CTAB. Pasados los 20 minutos, a cada solución se le agregó 1 mL de ácido ascórbico 0.1 M.

Finalmente, el proceso de crecimiento de la nanoestructura se llevó a cabo durante 12 horas bajo agitación continua. A continuación, se muestra el esquema de síntesis para las estructuras core-shell Co@Pd (Figura 1).

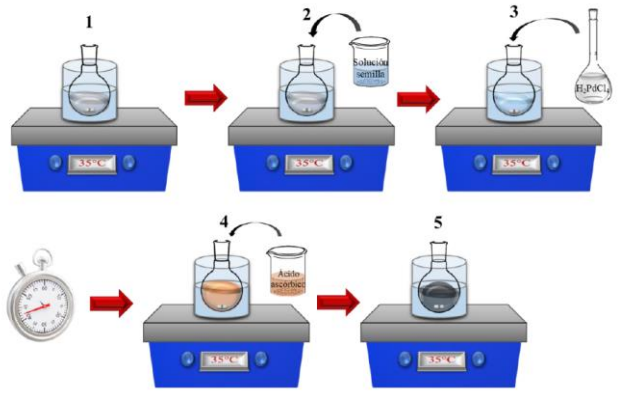


Figura 1. Esquema de síntesis para core-shell Co@Pd (0.5:0.5).

Asimismo, las nanopartículas de Pd se prepararon mezclando 0.055 g de CTAB en 8.27 mL de agua desionizada a 35 °C y siguiendo el mismo procedimiento que las nanoestructuras de núcleo-coraza, pero sin agregar la solución de núcleos de Co, en su lugar se agrega agua desionizada; estas se usaron como control. Todas las nanopartículas obtenidas se lavaron y finalmente se secaron a 70 °C.

Con el objetivo de comparar la actividad electrocatalítica entre una estructura tipo core-shell de Co@Pd y una mezcla física de Co-Pd 50:50.

En la primera etapa, ambas nanopartículas se lavaron sólo con agua, posteriormente, se quitó el residuo de las NP de paladio y se completó hasta 9.77 mL de agua desionizada para alcanzar los 10 mL en el tubo de centrífuga se agregaron 0.23 mL del concentrado de las NP de cobalto. A esta mezcla se le aplicó el procedimiento de lavado y se dejó secar.

Caracterización Física

El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido se llevó a cabo en un Microscopio Quanta 3D FEG, marca FEI, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS: Energy-Dispersive Spectrometer), cuyo análisis se realizó de manera simultánea.

Para su observación los polvos se montaron en aluminio y se les hizo un recubrimiento o también conocido "spputtering" de oro; esto para evitar la oxidación del cobalto y obtener las mejores condiciones de imagen. Para determinar el tamaño de partícula se midieron 200 NP de cada muestra usando un software de análisis (imageJ).

Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica se realizaron mediciones potenciométricas en las que se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos, un electrodo de carbón vítreo (diámetro 3mm), alambre de platino, electrodo de Ag/AgCl, KCl (sat) como electrodos de trabajo, contraelectrodo y de referencia, respectivamente.

Los electrocatalizadores preparados se probaron en una solución de $HClO_4$ 0.5 M a temperatura ambiente. Aunque para las mediciones realizadas en este trabajo se utilizó un electrodo de cloruro de plata (Ag/AgCl) con un potencial de 0.197 V a temperatura ambiente, todos los resultados se reportaron con base al electrodo normal de hidrógeno realizando las conversiones adecuadas. Las técnicas utilizadas fueron voltamperometría cíclica, electro-oxidación de CO, oxidación de ácido fórmico y su desempeño por medio de cronoamperometría CA.

Resultados y discusión

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

Las micrografías correspondientes a las nanopartículas (NP) de Co sintetizadas a diferente tiempo de crecimiento (tc), NP de Pd, NP Co_{15}@Pd, Co_{30}@Pd, Co_{45}@Pd y de las NP de la mezcla Co-Pd. El análisis EDS muestra que para los electrocatalizadores base Pd los elementos presentes son Pd, Co y O (Figura 2).

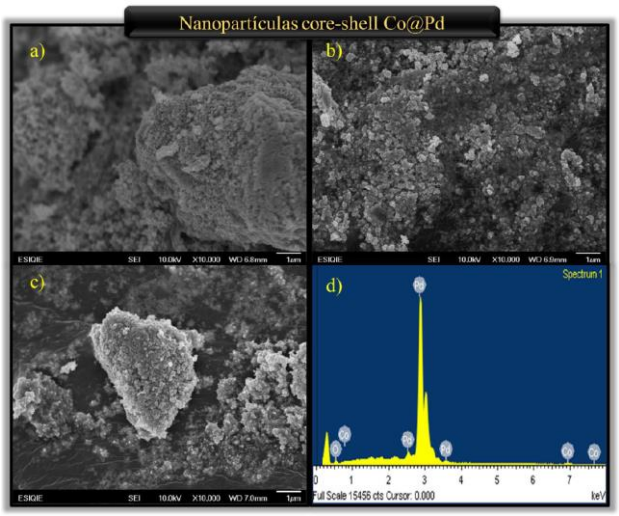


Figura 2. Micrografías Análisis EDS de nanopartículas core-shell Co@Pd. a) estructura con núcleo tc=15 min, b) estructura con núcleo tc=30 min, c) estructura con núcleo tc=45 min, d) análisis EDS.

La figura 3 muestra las micrografías MEB de las nanopartículas de Co sintetizadas a diferente tiempo de crecimiento; se puede observar que tienen una morfología en capas y consta de una gran cantidad de nanoestructuras en forma de escamas. El análisis EDS muestra los elementos presentes, estando el Co de principal interés, aunque también se encuentra C, O, Si y Cl, detectados como impurezas provenientes posiblemente del matraz donde se realizó la síntesis. En estas NP se aprecian zonas más brillantes que podrían estar asociadas a los elementos de mayor peso atómico.

En la figura 4 se muestran las imágenes de la NP de paladio sintetizadas sin núcleos de cobalto, éstas muestran poca uniformidad, sin embargo, se observan algunas NP en forma de cubo, con una media de 57 nm.

Los tamaños promedios de nanopartícula de los electrocatalizadores, los resultados indican que el tamaño de las NP de Co_{15}@Pd y Co_{45}@Pd son del mismo orden de magnitud, ya que se encuentran en un intervalo de 70.9 a 71.1 nm.

Además, la adición de Co a la red de Pd en el electrocatalizador bimetálico hace que el tamaño de las NP aumente en comparación con el sistema monometálico de Pd.

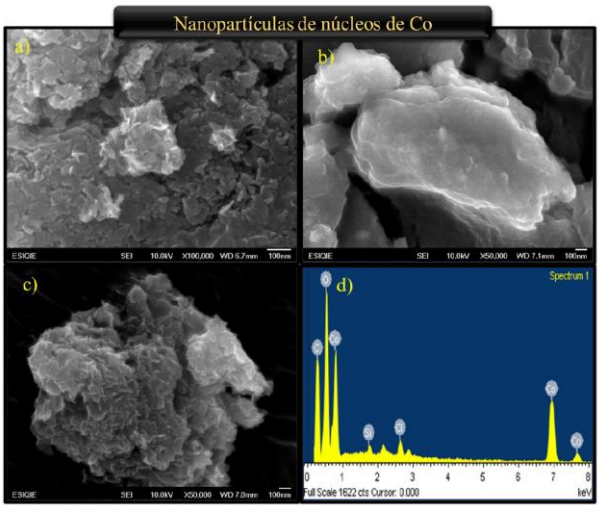


Figura 3. Micrografías de núcleos de Co (a) Co tc = 15, (b) Co tc = 30, (c) Co tc = 45 y (d) análisis EDS.

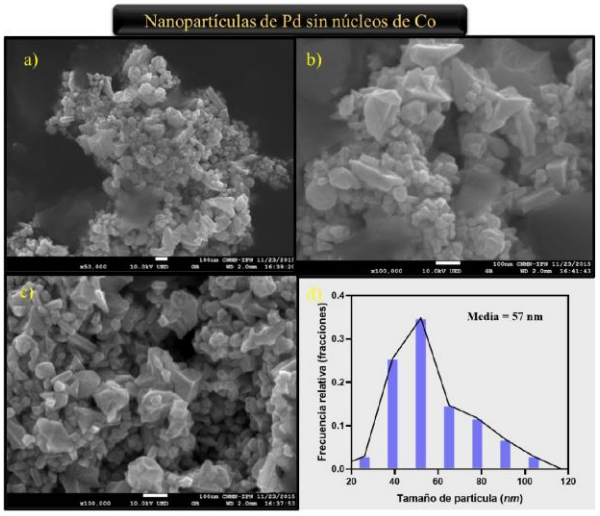


Figura 4. Micrografías de nanopartículas de Pd sin núcleo de Co a diferentes aumentos: (a) 50 000X, (b) 100 000X, (c)100 000X y (d) histograma de las NP medidas.

Caracterización voltamperométrica

Una vez realizada la limpieza y activación del electrodo con, se obtuvieron los voltamperogramas del blanco de las nanopartículas de cobalto y paladio en una solución $HClO_4$ 0.5 M, mostrando el último ciclo a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} (ver figura 5). En la figura 6 se muestra la comparación de la respuesta voltamperométrica entre cada NP de cobalto.

Se observa que, a mayor tamaño de NP de cobalto, mayor es la corriente registrada durante la voltamperometría cíclica.

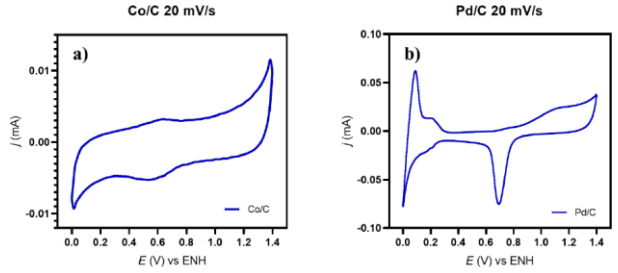


Figura 5. Voltamperogramas de a) NP de cobalto y b) NP de paladio a 20 mV/s.

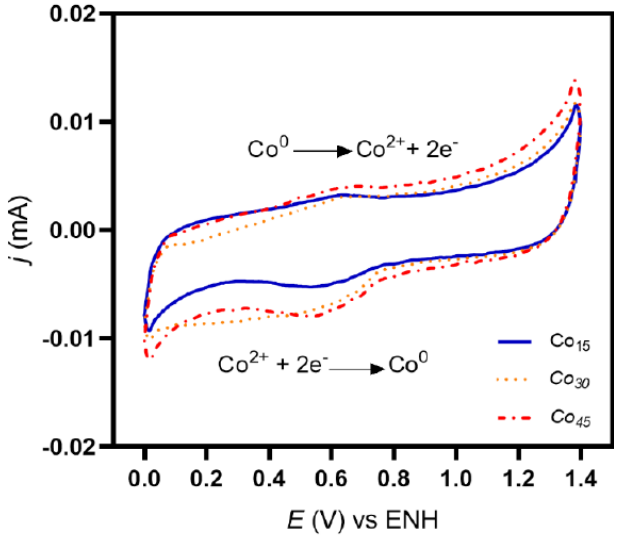


Figura 6. Comparación entre voltamperogramas de las nanopartículas de cobalto sintetizadas a diferentes tiempos de crecimiento.

Los electrocatalizadores a base de Pd mostraron una respuesta típica de Pd reportadas en la literatura. En la figura 7 se muestran las curvas voltamperométricas de cada electrocatalizador core-shell. En estos voltamperogramas se observan tres regiones características, la región I correspondiente a los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno a potenciales por debajo de 0.3 V, en la región II la densidad de corriente permanece constante y está asociada a la carga de la doble capa y ausencia de procesos electroquímicos y en la región III correspondiente a los procesos de oxidación y reducción de las especies metálicas oxidadas. Durante el barrido anódico el óxido de Pd es formado a potenciales superiores a 0.8 V, el cual se reduce en el barrido negativo a alrededor de 0.7 V.

La primera reacción observada durante el barrido en dirección negativa del potencial es la reducción de los óxidos de Pd.

La segunda y tercera reacciones observadas en el voltamograma cíclico de los core-shell se relacionan con los fenómenos de adsorción de hidrógeno (H_{ads}) y desorción de hidrógeno (H_{des}), respectivamente. Cabe mencionar que sólo se observan las reacciones asociadas al Pd debido a que el cobalto está cubierto en su totalidad por la coraza de Pd.

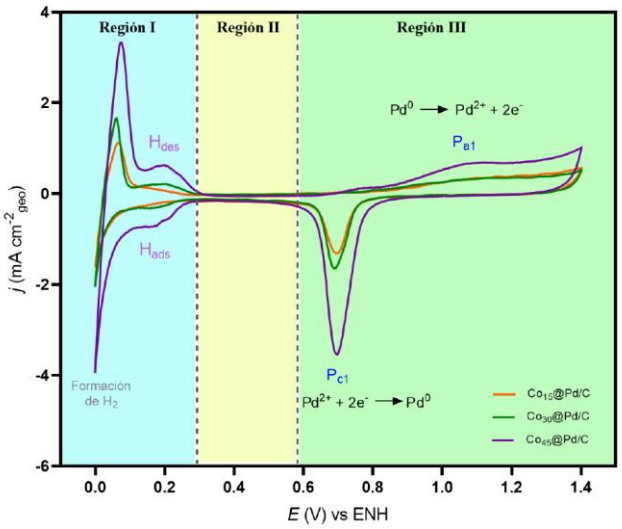


Figura 7. Voltamperogramas de los electrocatalizadores Co@Pd.

Electro-oxidación de monóxido de carbono

La voltamperometría cíclica correspondiente a la oxidación de CO permitió evaluar el área de superficie electroactiva (ECSA) de los electrocatalizadores a base Pd y determinar la tolerancia de la superficie que tienen al envenenamiento por CO (Figura 8). Para ello se burbujeó CO al electrolito ($HClO_4$ 0.5 M) durante 15 minutos imponiendo un potencial de -0.147 V/Ag/AgCl.

Posteriormente se saturó el electrolito con N_2 durante 10 minutos para desalojar el CO disuelto. Durante el primer barrido anódico (ciclo 1), no se observa la adsorción y desorción de hidrógeno, confirmando que el CO fue adsorbido en la superficie del electrocatalizador bloqueando los sitios de adsorción de H. Así mismo, se observa un pico característico a 0.9 V que corresponde a la oxidación del CO.

Durante el segundo barrido no se observa el pico de oxidación de CO como consecuencia de que el CO adsorbido sobre el Pd se ha transformado en CO_2 para desprenderse en forma de gas.

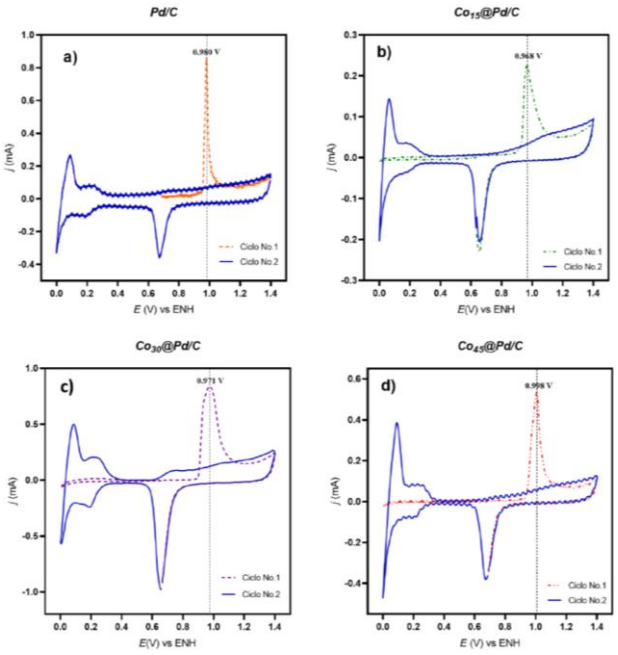


Figura 8. Voltamperograma para la electro-oxidación de CO de los electrocatalizadores (a) Pd/C, (b) $Co_{15}Pd/C$, (c) $Co_{30}Pd/C$, (d) $Co_{45}Pd/C$.

La figura 8 presenta los voltamogramas de la electro-oxidación de CO para el electrocatalizador de Pd y los electrocatalizadores Co_{tc}@Pd/C donde se observa un pico de menor tamaño debido a la presencia del segundo metal en comparación con el Pd/C. Cuando se integran los picos de oxidación y se comparan para ambos catalizadores se observa que el Pd/C tiene una mayor densidad de corriente por unidad de área que el Co@Pd/C. Esto se explica debido a que el Pd/C tiene una mayor área activa como resultado de un menor tamaño de partícula en comparación con el material core-shell, que contiene menor cantidad de Pd. La ubicación de los picos e intensidad depende del electrocatalizador: aunque el potencial de inicio de la reacción de oxidación del CO se centra dentro de los 0.887-0.920 V. Al realizar una comparación entre las áreas electroquímicamente activas de Pd obtenidas a partir de la región de oxidación de CO se tiene el gráfico de la Figura 9. Se puede observarse que los valores de Pd/C y Co_{45}@Pd/C son iguales y ligeramente mayores al valor del electrocatalizador Co_{30}@Pd/C, sin embargo, el valor de ECSA para el electrocatalizador Co_{15}@Pd/C es más del doble de los ya mencionados; este resultado indica que el tamaño del núcleo de Co desempeña un papel importante al incorporarse en la nanoestructura.

El cobalto es capaz de cambiar las propiedades electrónicas del Pd y, por lo tanto, al variar el tamaño nanopartícula, cambia el comportamiento de adsorción de CO.

La ECSA medida de Co_{15}@Pd/C, (40 m^2 g) es la más alta entre los electrocatalizadores. Esto muestra que Co_{15}@Pd/C ofrece más sitios electrocatalíticamente activos para que ocurra la reacción. Sin embargo, el rendimiento de un electrocatalizador no puede estimarse únicamente a partir de su comportamiento electroquímico. El material bimetálico de Co y Pd mezclados no mostro una adsorción correcta de CO, por tal razón, no fue evaluado en la ROAF.

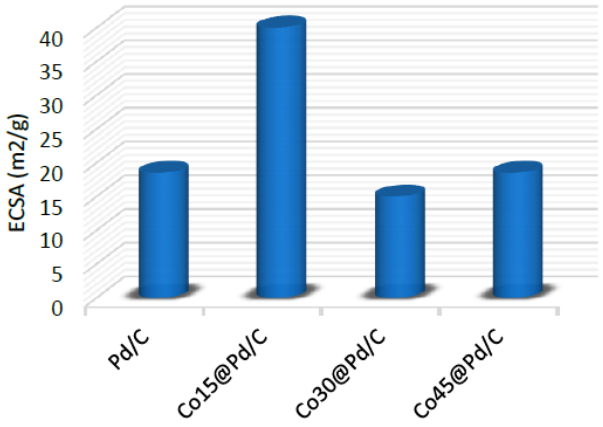


Figura 9. Comparación de áreas activas de Pd entre los electrocatalizadores.

Reacción de oxidación de ácido fórmico

La ROAF fue evaluada en 50 mL del electrolito HCOOH 0.1 M + $HClO_4$ 0.5 M y se realizó una VC a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.2 V, por 3 ciclos. Las evaluaciones de actividad electrocatalítica en la ROAF son representadas en la figura 10 para cada electrocatalizador. La ROAF comienza a partir del OCP de cada material en dirección positiva y todos los electrocatalizadores base Pd muestran características similares: primero se muestra la desorción de hidrógeno a ~0.062 V.

Luego, se observa un incremento en la densidad de corriente farádica hasta llegar al pico máximo, correspondiente al proceso de oxidación de ácido fórmico a 0.560, 0.541, 0.666 y 0.657 V vs ENH para nanoestructuras Co15@Pd, Co30@Pd y Co45@Pd y nanopartículas de Pd, respectivamente. Cuando el potencial es superior a 0.5 V, la densidad de corriente de la ROAF disminuye gradualmente debido a la formación de productos intermedios como el CO, producidos en el proceso de oxidación indirecta del ácido fórmico; estos ocupan los sitios activos, lo que provoca la reducción de la actividad del electrocatalizador. Cuando el potencial alcanza un valor de 0.8 V, la superficie del catalizador se oxida ligeramente para formar O_{ads}, que puede oxidar las especies intermediarias adsorbidas a CO_2.

Por lo tanto, se observa un pequeño pico de oxidación. A alto potencial (entre 1.0 y 1.4 V), el electrocatalizador sufre una reacción de oxidación para formar la capa de PdO, que es inactivo a la ROAF. Cuando el potencial alcanza un valor de 1.4 V, no se observa corriente de electrooxidación debido a la presencia de PdO. Por lo tanto, en el barrido inverso no se genera corriente de oxidación o reducción en el rango de 1.4 a 0.7 V. Cuando el potencial es de 0.7 V, el óxido de Pd comienza a reducirse a Pd, permitiendo que se lleve a cabo la electrooxidación de ácido fórmico. En el barrido de regreso, a 0.7 V los sitios activos se recuperan eficientemente después de la hidrogenación de los óxidos de Pd y el ácido fórmico se vuelve a oxidar; mostrando así un cierto grado de rendimiento de electrooxidación de ácido fórmico. Esto se refleja por un aumento en la densidad de corriente, aunque menores que las desarrolladas durante la excursión anódica. Eso se explica debido a que átomos de Pd no están en equilibrio con la red cristalina una vez que se han formado los óxidos de Pd, modificando así la actividad electrocatalítica de los materiales.

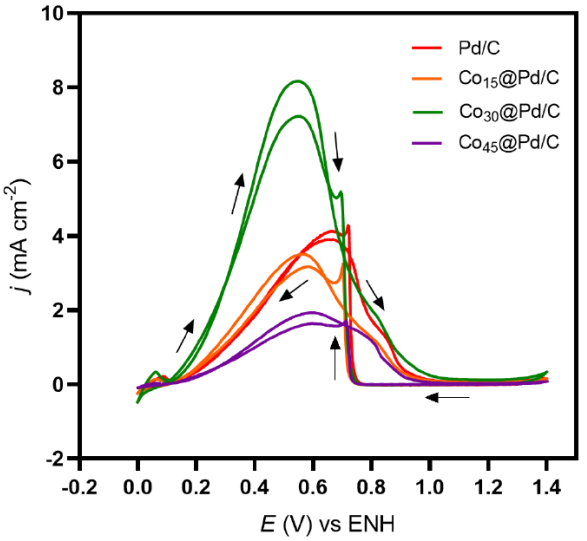


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos registrados durante la ROAF con los electrocatalizadores en 1.0 M HCOOH + $HClO_4$ 0.5 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}.

Pendiente de Tafel

El valor de la pendiente de Tafel se obtuvo de la región a bajos potenciales ajustándola matemáticamente por medio de una ecuación tipo $y=Ae^{-mx}$, donde m proporciona la pendiente de Tafel, β. A partir de la pendiente de Tafel en la región a bajos sobrepotenciales, se obtuvieron también parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia (α) y corriente de intercambio (jo).

El sobrepotencial (η) se calculó por la diferencia entre el potencial estándar en la ruta directa de la ROAF (-0.25 V) y el potencial de inicio de la ROAF de cada electrocatalizador. Cabe destacar que valores de pendiente de Tafel menores sugieren que la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón. La Figura 11 presenta las curvas Tafel para todos los electrocatalizadores y en la Tabla 2 se presentan los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos.

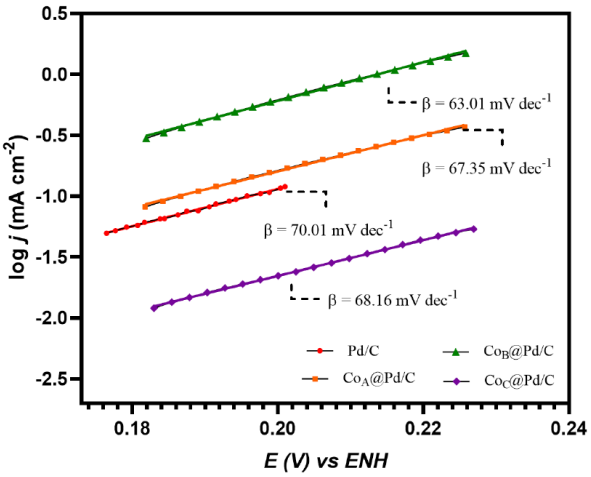


Figura 11. Pendientes de Tafel con un ajuste lineal para las nanoestructuras Co-Pd y las nanopartículas de Pd.

Tabla 2. Parámetros cinéticos en la ROAF.

Electrocatalizador	η (V vs ENH)	β (mV dec^{-1})	α	jo (mA cm-2) X 10^{-5}
Pd/C	0.103	70.01	0.0367	10.594
Co_{15}@Pd/C	0.087	67.35	0.381	8.938
Co_{30}@Pd/C	0.084	63.01	0.407	8.875
Co_{45}@Pd/C	0.113	68.16	0.377	4.149

Se puede observar que entre las estructuras core-shell se tienen pendientes de Tafel similares, lo que indica que en todos los materiales el primer electrón transferido es el paso determinante de la reacción. La α calculada de Co_{30}@Pd/C es 0.401, que es mayor al valor de los otros electrocatalizadores, indica que mayor cantidad de energía se está aprovechando para la ROAF. Las densidades de corriente de intercambio muestran que las NP de paladio presentan la mayor, seguida por la nanoestructura Co_{15}@Pd/C, Co_{30}@Pd/C y Co_{45}@Pd/C. El sobrepotencial de la ROAF más alto pertenece a Co_{45}@Pd/C (0.113 V) y el más bajo pertenece al electrocatalizador Co_{30}@Pd/C (0.084 V).

Dado que η de Co_{30}@Pd/C es menor al valor de los otros electrocatalizadores, éste es el material que exhibe un efecto electrocatalítico mayor en la ROAF ya que, si el sobrepotencial disminuye, se confirma lo que busca la electrocatálisis; disminuir la energía de activación del proceso de interés. Con base en los valores de η obtenidos el orden decreciente de la actividad electrocatalítica de los materiales fue: Co_{30}@Pd/C > Co_{15}@Pd/C > Pd/C > Co_{45}@Pd/C.

Estudio cronoamperométrico

Como se muestra en la figura 12, las densidades de corriente en la CA de Co_{30}@Pd/C son mayores que las de Pd/C. El electrocatalizador Pd/C perdió la mayor parte de su actividad rápidamente. Los resultados mostraron que, Co_{30}@Pd/C exhibió la mayor densidad de corriente, alrededor de dos y tres veces más grande que el electrocatalizador monometálico (Pd/C). Además, los otros catalizadores bimetálicos mostraron una mejor actividad electrocatalítica que Pd/C debido a la interfase entre Co y Pd, así como la influencia del Co en la red cristalina del Pd.

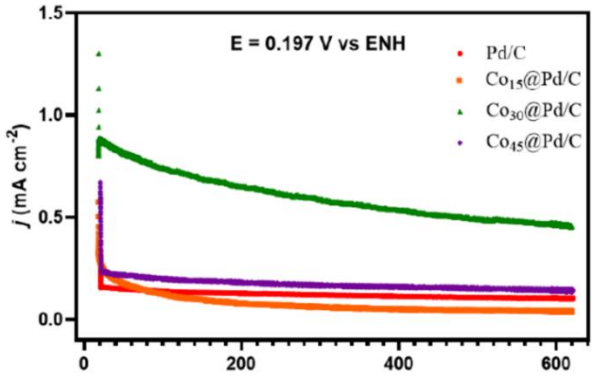


Figura 12. Curvas cronoamperometricas para las nanoestructuras core-shell de Co@Pd y nanopartículas de Pd en solución HCOOH 1M + $HClO_4$ 0.5 M a 0.197 V vs ENH durante 600 s.

Conclusiones

Se logró sintetizar un electrocatalizador que mantiene mejoras significativas en la actividad catalítica específica hacia la reacción de oxidación de ácido fórmico en comparación con un catalizador monometálico a base de Pd/C. Las Microscopías Electrónicas de Barrido revelaron que el material core-shell mantiene una media de ~71 nm contra los 57 nm del catalizador monometálico. Sin embargo, las imágenes muestran una considerable aglomeración por parte de las partículas sintetizadas; la cual, puede ser resultado de las propiedades magnéticas del cobalto o bien de la remoción incompleta del agente surfactante utilizado en la síntesis.

Los estudios electroquímicos permitieron obtener voltamperometrías cíclicas donde se observa que no existen picos característicos asociados a una oxidación de Co a bajos potenciales; lo cual reafirma el resultado de MEB confirmando que la coraza de Pd envuelve completamente al Co.

Los voltamperogramas de oxidación de CO mostraron que la adición del Co resultó una condición mejorada para la eliminación de CO, llegando a la conclusión que el tamaño del núcleo afecta significativamente el desempeño del electrocatalizador ya que, no se obtuvieron resultados tan buenos con todos los electrocatalizadores bimetálicos sintetizados.

Con respecto a la actividad de los electrocatalizadores hacia ROAF, Co_{30}@Pd/C exhibió las densidades de corriente anódica en estado estacionario más altas, lo que implica que es candidato para la ROAF en comparación con el electrocatalizador monometálico sintetizado por el mismo método.

Asimismo, el pico de oxidación en la ROAF con Co_{30}@Pd/C se encontró desplazado a valores más bajos de potencial comparado con el del Pd/C; lo cual es evidencia de que el electrocatalizador sigue la ruta directa de oxidación de ácido fórmico y se disminuye el envenenamiento de los sitios activos en él.

Con el parámetro de sobrepotencial se determinó que el electrocatalizador que mejor desempeño tiene es el Co_{30}@Pd/C. Finalmente, la actividad electrocatalítica del Co_{30}@Pd/C resultó ser mayor que la del Pd/C y del resto de los electrocatalizadores sintetizados como consecuencia de una buena sinergia entre el tamaño del núcleo de Co y Pd, aun teniendo menor área superficial electroquímicamente activa.

Para abatir el problema de un valor de ECSA menor sería necesaria la optimización del material y mejorar las condiciones de síntesis como puede ser variando el pH, usar solventes y agentes surfactantes distintos, usar otras metodologías de síntesis o combinación de estas, mejorar los tratamientos fisicoquímicos del soporte e incluso el uso de otros materiales porosos de mayor área superficial. El material core-shell Co_{30}@Pt/C es un material viable para la reacción de oxidación de ácido fórmico y puede postularse para su aplicación en ánodos de celdas de combustible tipo DFAFC.

Referencias

Fayette, M., Nutariya, J., Vasiljevic, N., & Dimitrov, N. (2013). A study of Pt dissolution during formic acid oxidation. ACS Catalysis, 3(8), 1709–1718. https://doi.org/10.1021/cs400347u

Garsany, Y., Atkinson, R. W., Gould, B. D., & Swider-Lyons, K. E. (2018). High power, Low-Pt membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 408(September), 38–45. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.073

Lee, Y. M. (2016). Fuel cells: Operating flexibly. Nature Energy, 1(9), 1–2. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.136

Li, W., Wang, D., Zhang, Y., Tao, L., Wang, T., Zou, Y., Wang, Y., Chen, R., & Wang, S. (2020). Defect Engineering for Fuel-Cell Electrocatalysts. 1907879, 1–20. https://doi.org/10.1002/adma.201907879

Ong, B. C., Kamarudin, S. K., & Basri, S. (2017). Direct liquid fuel cells: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 42(15), 10142–10157. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117

Rees, N. V., & Compton, R. G. (2011). Sustainable energy: A review of formic acid electrochemical fuel cells. Journal of Solid-State Electrochemistry, 15(10). https://doi.org/10.1007/s10008-011-1398-4

Rice, C., Ha, S., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A., & Barnard, T. (2002). Direct formic acid fuel cells. Journal of Power Sources, 111(1), 83–89. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00271-9

Shao, M. (2013). Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low- Platinum approach. Lecture Notes in Energy, 9. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4911-8

Wang, T. T., Zeng, Y. B., Zhao, Z. G., & Guo, H. (2015). A Micro Direct Formic Acid Fuel Cell with PDMS Fluid Flow Plates. Key Engineering Materials, 645–646, 724–729. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.645-646.724

Wang, Y., Wu, B., Gao, Y., Tang, Y., Lu, T., Xing, W., & Liu, C. (2009). Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst. Journal of Power Sources, 192(2), 372–375. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.029

Evaluación antimicrobiana de recubrimientos activos comestibles de almidón-quitosano con encapsulados de aceites de romero y orégano

Aguilar Camacho César Adrián, Ojeda Sampablo Abraham, Rodríguez-Clemente Edelmira, Cervantes-Cuevas Humberto, Chávez Esquivel Gerardo*

Área Académica de Química, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México

*Autor para correspondencia: gce@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0083-4043

Recibido:
17/mayo/2024

Aceptado:
19/octubre/2024

Palabras clave:
Recubrimiento activo comestible, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

Keywords:
Edible active coating, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

RESUMEN

En este trabajo, se sinterizaron recubrimientos activos comestibles (RAC) a base de quitosano-almidón con encapsulados de aceite de romero (QAR), aceite de orégano (QAO) y su mezcla (QAM) y fueron evaluados como agentes antimicrobianos en contra de las bacterias *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. El recubrimiento QAO mostró mayor inhibición del crecimiento de *E. coli,* mientras que los recubrimientos QAR y QAM tuvieron un mejor efecto contra *S. aureus,* con halos de inhibición 2.3 veces mayores que los de QAO. Este comportamiento se atribuye a los compuestos presentes en los aceites y al tamaño de los encapsulados. Todos los recubrimientos demostraron actividad antimicrobiana en pruebas in vitro. Sin embargo, los RAC con encapsulados más pequeños favorecieron la inhibición de bacterias Gram negativas, mientras que los compuestos terpénicos presentes en los aceites son cruciales para inhibir bacterias Gram positivas. Esta investigación es relevante para la protección de frutas y verduras en la postcosecha en la industria alimentaria.

ABSTRACT

In this work, chitosan-starch based edible active coatings (RAC) were synthesized with encapsulates of rosemary oil (QAR), oregano oil (QAO) and their mixture (QAM) and were evaluated as antimicrobial agents against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteria. The QAO coating showed high inhibition of the *E. coli* growth, while the QAR and QAM coatings had a better effect against *S. aureus*, with inhibition zones 2.3 times higher than those of QAO coating. This behavior is attributed to the compounds present in the oils and the size of the encapsulates. All coatings demonstrated antimicrobial activity in in vitro tests. However, all RAC with smaller encapsulates favored the inhibition of Gram-negative bacteria, while the terpene compounds present in the oils are crucial to inhibit Gram-positive bacteria. This research is relevant for the protection of fruits and vegetables in post-harvest step in the food industry.

Introducción

La investigación en la industria alimentaria en recubrimientos activos comestibles (RAC) puede estar centralizada en el desarrollo de recubrimientos capaces de controlar y liberar agentes con potencial actividad antifúngica y antimicrobiana. Este sistema de protección debe neutralizar las reacciones o interacciones de entre los alimentos y su entorno. El control de los parámetros puede extender la vida de anaquel y prevenir el crecimiento y la diseminación fúngica y bacteriana y de esta manera, lograr minimizar el uso de aditivos (Solano-Doblado et al. 2018).

Frutas y/o verduras pueden contaminarse e infectarse con hongos y bacterias en el campo durante el desarrollo del cultivo o la cosecha y durante el procesamiento en las instalaciones de empaque. Esto se debe a la naturaleza de hongos y bacterias, por ejemplo, un hongo es considerado fitopatógeno cuando tiene la capacidad de causar enfermedades o daños en las plantas o cultivos agrícolas durante su propagación generan daños en raíces, troncos, ramas, hojas y frutos (Sáenz Pérez et al. 2020). Los hongos *Alternaria alternata, Acrocalymma vagum* y *Colletotrichum sp* atacan las hojas y el tallo de las frutas en la etapa de maduración. Si el fruto llega a presentar una herida el fruto será atacado por el hongo causando la propagación y contaminación hacia otros frutos en la etapa postcosecha.

En particular, estudios han confirmado el efecto fungicida en pruebas in vitro e in vivo del quitosano (Q) en diversas familias de hongos fitopatógenos como: *Mucoraceae, Pleosporaceae y Glomerellaceae*. Además, *Alternaria alternata, Acrocalymma vagum, Colletotrichum truncatum, Rhizopus stolonifer Fusarium oxysporum, Aspergillus flavus* y especies bacterianas como *Penicillium funiculosum* quienes también logran ser afectadas por este biopolímero (Bautista-Baños et al. 2017).

Los aceites esenciales (AE) presentan propiedades antibacterianas debido principalmente a sus componentes terpénicos (Figura 1).

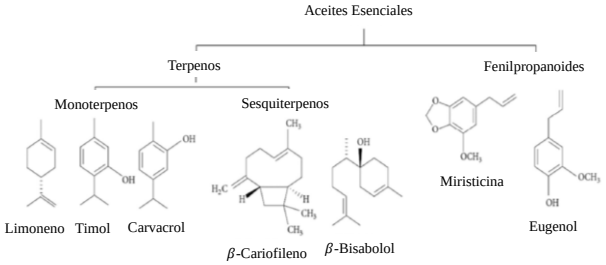


Figura 1. Estructuras químicas de los componentes de los AE, adaptado de (Yetukuri y Umashankar, 2022).

Particularmente, monoterpenos, sesquiterpenos y en menor cantidad derivados oxigenados como aldehídos (citronelal), cetonas (mentona, p-vetivona), alcoholes (geraniol-bisabolol), fenoles (timol) y ésteres (acetato de cedrilo) (Yetukuri y Umashankar, 2022). En particular los, los AE de orégano y romero están constituidos por una mezcla principalmente de monoterpenos y sesquiterpenos.

En el caso del aceite de orégano, éste contiene mayormente monoterpenos siendo el carvacrol un compuesto fenólico en una proporción de 62% además de otros 12 compuestos más. Por su parte, el AE de romero está constituido por unos 22 compuestos monoterpénicos en donde destacan el alcanfor 31%, 1,8-cineol 15% y α-pineno 10%.

En general, los AE forman parte de la defensa química de las plantas y tienen una gran importancia comercial en la industria de alimentos, farmacéutica, de sabores/fragancias, cosmética y de productos de aseo. Asimismo, el uso de AE es una opción importante para el control de insectos, hongos, nemátodos y como una alternativa al uso de plaguicidas sintéticos (Ruiz et al. 2015).

Adicionalmente, películas de Q/ALM (PAQ) con encapsulado de AE de orégano (AEO) preparados por el método de películas tubulares usando un extrusor han presentado propiedades antimicrobianas en contra de las bacterias *Bacillus cereus, Escherichia coli, Salmonella enteritidis* y *Staphylococcus aureus* evaluadas mediante el método de la zona de inhibición de disco.

Las PAQ con AEO inhibieron eficazmente los cuatro microorganismos probados y demostraron propiedades de barrera mejoradas.

En particular, la presencia de AEO condujo a la formación de películas más flexibles, con mejor permeabilidad de vapor de agua y estabilidad térmica respecto a películas sin AEO. En particular, la bacteria *B. cereus* presentó la mayor inhibición para todas las concentraciones probadas de aceite, mientras que la bacteria *S. enteritidis* presentó la inhibición más baja.

De manera directa el AEO presento un efecto antimicrobiano en contra *E. coli, L. monocytogenes, S. typhimurium* y *S. aureus* (Pelissari et al. 2009).

Por consiguiente, en esta investigación se estudiaron las propiedades antimicrobianas de RAC de encapsulados de aceite esencial de romero (AER) y AEO. Estos recubrimientos podrán ser usados como protectores activos de frutas y/o verduras en la etapa postcosecha.

Metodología

Preparación de encapsulados de AE

Se preparó una solución con 4 g de Q y 192 mL de agua/ácido acético al 1% v/v en un vaso de precipitado y calentamiento de 60-80 °C, una vez alcanzando la gelificación se añadieron 4 mL de polisorbato (Tween 80®) equivalente al 2% en peso, cuidando que la temperatura no sobrepase los 80 °C (solución A´). Una vez preparada la disolución se dividió y se dosificó de la siguiente manera:

En cada muestra se agregó el 5%m/m de AE, partiendo de 200 mL de solución A´ se separaron 50 mL en 4 vasos de precipitados, al primer vaso de precipitado se le adicionaron 2.5 mL de AER y posteriormente se agregaron 0.5 g de benzoato de sodio (BS) (solución A), al segundo vaso se le adicionaron 2.5 mL de AEO y 0.5 g de BS (solución B), al tercer vaso se le adicionaron 1.25 mL de AER, 1.25 mL de AEO y 0.5 g de BS (solución C), el último vaso únicamente sirvió como control (no contiene aceites esenciales) y finalmente se le agregaron 0.5 g de BS (Ferreira et al. 2021).

Preparación de las películas termoplásticas de almidón

Para la preparación de las películas termoplásticas de almidón (ALM), se midieron 190 mL de una solución de agua/ácido acético al 1 % v/v en un vaso de precipitado y se colocó en una placa de calentamiento (60-80) °C, alcanzada la temperatura indicada se adicionaron 8 g de ALM (se agregó poco a poco evitando la formación de grumos), una vez agregado el ALM se esperó a que comenzara la gelificación.

Preparación de los recubrimientos activos comestibles

Finalmente, se añadieron 2 mL de glicerol, cuidando que la temperatura no sobrepasara los 80 °C (solución B´). Una vez preparada la solución B´ se mezcló con las soluciones A, B y C en una relación 1:1 en volumen, para preparar los recubrimientos sin aceites esenciales o control (QA) con encapsulados de aceite de romero (QAR), de orégano (QAO) y de la mezcla de aceites romero-orégano (QAM).

Ensayo de la actividad antimicrobiana

El ensayo de actividad antimicrobiana se realizó siguiendo el método de difusión en disco descrito en las guías CLSI (The Clinical and Laboratory Standards Institute). Para este ensayo se utilizaron *E. coli* (ATCC 25922 y 25404) y *S. aureus* (ATCC 25923 y 6538) incubadas a 35±2 °C en caldo Soya Tripticaseína (MCD Lab) por 24 h.

Después, se prepararon cajas Petri de 120 x 15 mm con 20 mL de una suspensión bacteriana de agar Soya Tripticaseína (MCD Lab) ajustada a 0.5 McFarland (1 x10^7–1× 10^8 CFU/mL). Una vez solidificado el agar, se colocaron sobre la superficie discos de papel de 6 mm de diámetro previamente cargados con los materiales de prueba y las cajas fueron incubadas a 35±2 °C por 24 h. Finalmente, se midieron los diámetros de los halos de inhibición en milímetros (mm) empleando un Vernier.

Caracterización de los recubrimientos

Espectroscopia FTIR

Los recubrimientos fueron caracterizados por espectroscopia FTIR usando un espectrómetro Perkin Elmer modelo Frontier FTIR acoplado con un ATR en un intervalo espectral de 4000-500 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Permeabilidad de vapor de agua (PVA)

Las PVA de los recubrimientos se llevaron a cabo colocándolos dentro de una cápsula de porcelana y se deshidrataron en una estufa a 60°C por 24h. Posteriormente se colocaron las muestras en un desecador de anhídrido de calcio ($CaCl_2$, 0% de humedad relativa). Las muestras deshidratadas fueron sumergidas en una solución 1 M de NaCl, monitoreando la ganancia de peso y humedad relativa de cada muestra. Cada experimento se llevó a cabo por duplicado.

Difracción de Rayos X

Los recubrimientos fueron secados para determinar la cristalinidad relativa por medio de difracción de rayos X en polvo mediante un equipo Siemens D-5000 Karlsruhe, Germany con radiación de Cu Kα (λ = 1.5406 Å) acoplado con un monocromador de grafito a 40 kV y 30 mA. En un dominio de 5 a 60° en 2θ con un numero de paso de 0.03°.

Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los recubrimientos fue monitoreada por SEM en un microscopio Zeiss Supra 55VP a 5KV y electrones secundarios (SE2) a 5000X de magnificación (previamente los recubrimientos fueron rociados con carbón amorfo en un equipo de roció catódico, sputtering).

Resultados y discusión

Evaluación antimicrobiana

Los discos con los recubrimientos con QAR, QAO y QAM, fueron cargadas con 20 µL del material aún en estado líquido y sin evaporar se colocaron sobre la superficie de la caja Petri.

El control positivo fue ampicilina (10 µg por disco) y el control negativo fue el polímero sin aceites (20 µL). Todas las pruebas se realizaron por duplicado y se reportaron como mm±SD.

Tabla 1. Resultados de las mediciones de los diámetros de los halos de inhibición en milímetros (mm).

	E. coli		*S. aureus*	
RAC	(25404)	(25922)	(6538)	(25923)
QAR	7±0	7±0	7±0	22±0
QAO	9±0	11±0	17±1	9.5±0.5
QAM	7±0	7±0	12.5±0.5	22±0
Ampicilina (+)	10±0	16±0	26±0	29±0

La tabla 1 mostro los halos de inhibición de los recubrimientos QAR, QAO y QAM. Los principales compuestos presentes en los AE

La mezcla de AE mostró una eficacia antimicrobiana comparable con el recubrimiento QAR, superando al recubrimiento QAO. Este comportamiento se atribuye a la presencia de compuestos como el carvacrol y γ-terpineno, ambos monoterpenos y con mayor concentración en los AE. La actividad antimicrobiana de los recubrimientos está directamente relacionada con los componentes presentes en los AE.

Estudios previos han demostrado que el uso del AE completo exhibe una mayor eficiencia antimicrobiana frente a bacterias Gram positivas en comparación con sus componentes individuales. Esto ha sido comprobado con aceites esenciales de gaulteria, limón, té verde, canela, romero y tomillo. Los principales compuestos probados, incluidos monoterpenos como α-terpineno, terpinen-4-ol, γ-terpineno, timol, trans-cinamaldehído, β-cariofileno y acetato de trans-cinamilo, mostraron actividad antimicrobiana de baja a moderada en comparación con el aceite esencial completo (Brandes et al., 2024). Estos hallazgos subrayan la importancia de la sinergia de todos los componentes del AE para potenciar su efectividad antimicrobiana.

Espectroscopia FTIR

La figura 2 muestra los espectros FTIR de los recubrimientos Q, QAR, QAO y QAM. Los espectros FTIR de los recubrimientos mostraron varias bandas de transmisión características.

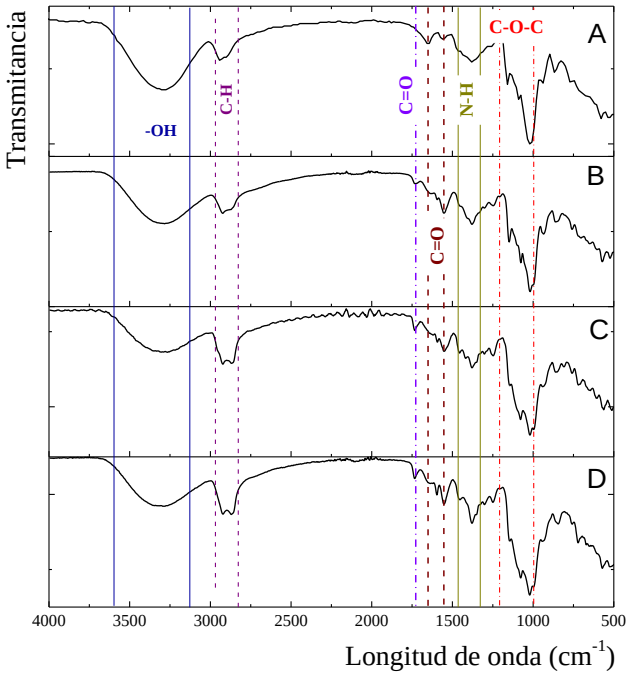


Figura 2. Espectros FTIR de los recubriminetos **A.** QA (control), **B.** QAM, **C.** QAO y **D.** QAR.

Entre 3480-3127cm^{-1} se observo una banda atribuida al grupo -OH generalmente correspondiente al agua presente en los recubrimientos.

A 2800 cm^{-1} se observo una banda asociada a vibraciones de C-H. A 1727cm^{-1} solo el recubrimiento QA (control) se presento una banda correspondiente al grupo C=O (estiramiento), esta puede deberse a la presencia del polisorbato agregado como tensioactivo para la preservación de encapsulados de aceites esenciales. En el intervalo 1613-1531 cm^{-1} la cual corresponde a la flexión entre los enlaces N-H de la amina primaria, presente en la quitina componente del quitosano.

Entre 1019-996 cm^{-1}, se identificó una banda atribuida al estiramiento del grupo C-O-C (estiramiento), asociada con el enlace glucosídico, principal responsable de la reticulación entre los monómeros en la matriz ALM.

Los componentes principales del AER son 1,8-Cineol (52.7%), alcanfor (11.6%) y α-pineno (11.3%). El AEO contiene 74.4% de carvacrol y 3.0% de γ-terpineno.

Según la literatura, los espectros FTIR de carvacrol y timol presentan picos comunes en 1620, 1460 y 1380 cm^{-1}. Las vibraciones características del anillo bencénico en timol y carvacrol se encuentran en 740 y 760 cm^{-1}, mostrando intensas señales por su simetría, indicativas de la presencia de benceno y sus derivados (Siatis et al., 2005).

Permeabilidad de vapor de agua (PVA)

Los valores de permeabilidad al vapor de agua (PVA) de los recubrimientos control, QAO, QAR y QAM se determinaron a partir de la ganancia de peso de las muestras. Las muestras, previamente desecadas a 70 °C durante 48 horas, fueron inmersas en una solución de NaCl 1 M, registrándose la ganancia de peso. Este procedimiento se realizó en triplicado para garantizar la reproducibilidad de los datos. La PVA es directamente proporcional a la ganancia de peso y refleja la capacidad del material para absorber agua y retenerla en forma de vapor, lo que es un indicador de su capacidad de barrera frente a la humedad.

La tabla 2 muestra la ganancia en peso que tuvieron los recubrimientos QA, QAR, QAO y QAM durante las pruebas de permeabilidad de vapor de agua con respecto al tiempo.

Tabla 2. Ganancia de peso para determinar la permeabilidad de vapor de agua.

Tiempo (días)	QA	QAR	QAO	QAM
	Peso (g)			
0	0.19	0.22	0.26	0.22
3	0.36	0.46	0.54	0.42
10	0.36	0.46	0.54	0.44

Con base en la metodología descrita por Pelissari et al. (2009) se calculo la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA), descrita en la ecuación 1.

$$VTVA = \frac{m}{t \times A} \quad (1)$$

donde m es el cambio de peso, t es el tiempo y A es el área de permeación del recubrimiento [m^2]. Además, los valores de PVA se calculó siguiendo la metodología descrita por Souza et al. (2020), descrita en la ecuación 2.

$$PVA = -\frac{TTVA \times L}{S(HR_1 - HR_2)} \quad (2)$$

donde L es el espesor del recubrimiento, S es la presión de saturación de vapor de agua a 25 °C (3158 Pa), HR_1 (48%) y HR_2 son la humedad relativa de la cámara y del recubrimiento, respectivamente.

La tabla 3 mostró los valores de VTVA y PVA para los recubrimientos tomando el aumento de peso de 10 días. En este sentido. Los valores mas altos de VTVA fueron para los recubrimientos QAR y QAO. Este parametro esta relacionado con la transpirabilidad en las frutas y verduras recubiertas.

Tabla 3. Valores de velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) y permeabilidad de vapor de agua (PVA).

RAC	VTVA $1x10^1$ [g/dias m^2]	PVA $1x10^{-10}$ [g/Pa m s]
QA	1.44	0.33
QAR	1.84	0.41
QAO	2.16	0.51
QAM	1.76	0.38

En general, los recubrimientos con altos valores de VTVA y PVA permiten la liberación de humedad, disminuyendo el riesgo de condensación. Existe una relación directamente proporcional entre los valores de PVA y VTVA, de modo que una menor PVA favorece la retención de humedad entre la superficie del fruto y el recubrimiento, lo que conduce a la formación de condensación. Esta acumulación de humedad crea un entorno propicio para el desarrollo de moho y la proliferación bacteriana, reduciendo así la vida útil y la calidad del producto. En promedio, los valores de PVA obtenidos para los recubrimientos QAR y QAO fueron un 39% y un 21% mayores, respectivamente, en comparación con los valores de los recubrimientos QA y QAM.

En este contexto, las frutas y verduras recubiertas con QAR y QAO exhiben una mayor capacidad de transpiración, lo cual es fundamental para preservar la calidad de los productos agrícolas, prevenir su deterioro y extender su vida útil hasta su consumo final.

Difracción de rayos X

La figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos QA, QAR, QAO y QAM.

El ALM y el Q son polisacáridos que presentan diferentes grados de cristalinidad, los cuales dependen de su fuente, tratamiento o procesamiento. Una forma de evaluar el grado de ordenamiento de estas matrices biopoliméricas es mediante la difracción de rayos X, utilizando como parámetro el ancho a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés). Un FWHM mayor indica una menor cantidad de regiones ordenadas y una cristalinidad reducida. Esta ampliación puede deberse a la presencia de dominios cristalinos más pequeños y un mayor desorden entre las regiones cristalinas y amorfas (Shariatinia y Fazli, 2015). Los valores de FWHM obtenidos siguen la tendencia QAO > QAM > QAR > QA.

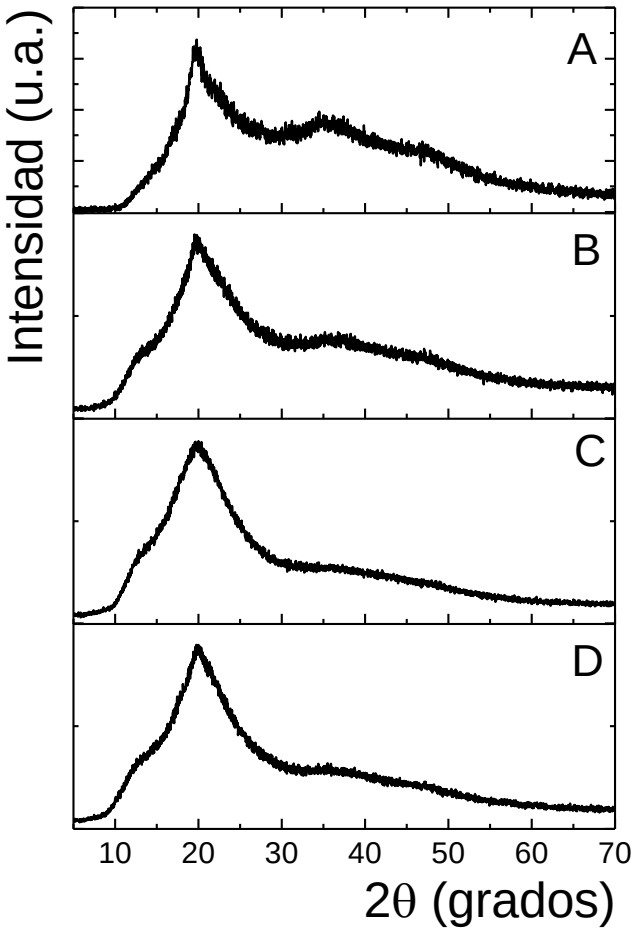


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos **A.** QA, **B.** QAR, **C.** QAO y **D.** QAM.

Los picos de difracción más amplios sugieren estructuras cristalinas poco definidas en el material.

Esta tendencia indica que la incorporación de AE en las matrices ALM-Q favorece la formación de dominios amorfos y/o introduce irregularidades en la estructura reticulada del biomaterial.

En general, los valores más elevados de FWHM sugieren una estructura más amorfa, lo que tiene implicaciones en las propiedades funcionales de los RAC, tales como la gelatinización, solubilidad y otras características clave.

Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La figura 4 muestra las micrografías SEM de los recubrimientos QAR, QAO y QAM. La morfología del recubrimiento QAR no reveló la presencia de encapsulados de AR, lo que sugiere que el aceite podría estar actuando como un agente reticulante entre las matrices biopoliméricas de ALM-Q.

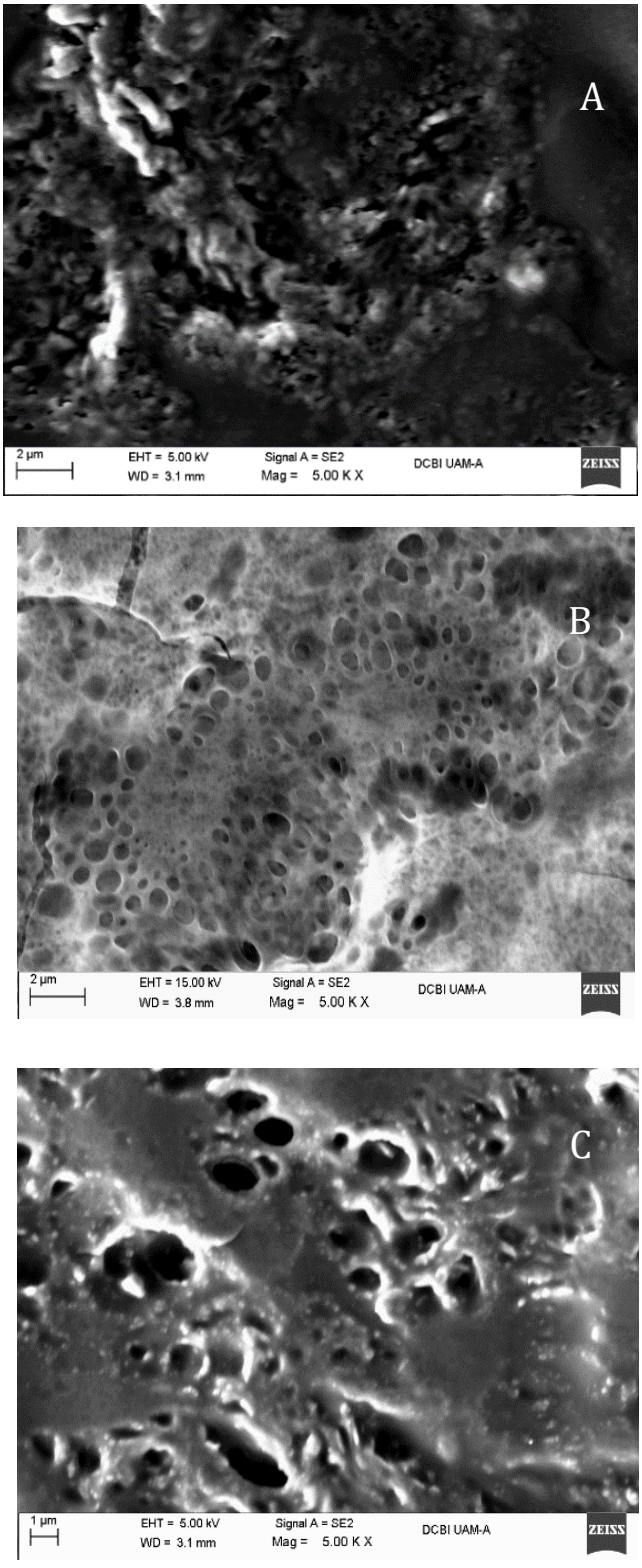


Figura 4. Micrografías SEM a 5000X de magnificación para los recubrimientos **A.** QAR, **B.** QAO y **C.** QAM.

Este comportamiento es coherente con la capacidad de absorción de agua, previamente estimada a través de la PVA. En contraste, el recubrimiento QAO presentó encapsulados de AO con un tamaño que oscila entre 200 y 800 nm, mientras que el recubrimiento QAM mostró encapsulados de AER-AEO, con dimensiones que varían entre 1 y 4 µm.

Conclusiones

La actividad antimicrobiana de los recubrimientos QA, QAR, QAO y QAM evidenció inhibición del crecimiento de *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. Para *E. coli*, el recubrimiento QAO mostró el mayor halo de inhibición, mientras que QAM presentó mayor efectividad frente a la bacteria Gram positiva *S. aureus* en comparación con los recubrimientos QA y QAO. La actividad antimicrobiana de los recubrimientos puede estar asociada con los componentes bioactivos de los aceites esenciales (AE) de romero (AER) y orégano (AEO), destacándose el 1,8-Cineol y el carvacrol, respectivamente. En particular, la actividad de los AE para inhibir el crecimiento bacteriano está vinculada con los grupos hidroxilo libres presentes. Por lo tanto, las propiedades antimicrobianas los recubrimientos QA, QAR, QAO y QAM se debió a una sinergia entre los componentes del AEO y el tamaño de los encapsulados dentro de la matriz de quitosano-almidón (ALM-Q), sugiriendo que el carvacrol desempeña un papel clave en la actividad antimicrobiana. Finalmente, el mecanismo de acción de los recubrimientos en contra bacterias Gram negativas parece estar relacionado con el tamaño reducido de los encapsulados, mientras que la inhibición de bacterias Gram positivas se atribuye a los compuestos terpénicos, como el carvacrol, que potencian la apoptosis celular.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo de investigación agradecen a el Dr. Jaime Pérez-Villanueva y la Dra. Karen Rodríguez-Villar y adscritos en la UAM-Xochimilco por su apoyo en la evaluación antimicrobiana de los recubrimientos activos comestibles. Adicionalmente, agradecemos el apoyo de la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán adscrita en la UAM-Azcapotzalco por su apoyo en la obtención de las micrografías SEM.

Referencias

Bautista-Baños, S., Ventura-Aguilar, R. I., Correa-Pacheco, Z., Corona-Rangel, M. L. (2017). Chitosan: a versatile antimicrobial polysaccharide for fruit and vegetables in postharvest-a review", Chitosan. *Revista Chapingo Serie Horticultura, 23*(6): 103–121.

Brandes, A., Dunning, M., Langland, J. (2024). Antimicrobial Activity of Individual Volatile Compounds from Various Essential Oils. molecules, 29(8): 1811.

Ferreira R. R., Souza A. G., Quispe Y. M., Rosa D. S. (2021). Essential oils loaded-chitosan nanocapsules incorporation in biodegradable starch films: A strategy to improve fruits shelf life. *International Journal of Biological Macromolecules*, 188: 628-638.

Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., Pineda. E. A. G. (2009). Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 57: 7499-7504.

Ruiz, C., Díaz, C., Rojas R. (2015). Composición química de aceites esenciales de 10 plantas aromáticas peruanas. Revista de la Sociedad Química del Perú 81(2): 81-94.

Sáenz Pérez, C. A., Osorio Hernández, E., Estrada Drouaillet, B., Poot Poot, W. A., Delgado Martínez, R., Rodríguez Herrera, R. (2020). "Principales enfermedades en cítricos". *Revista mexicana de ciencias agrícolas,* 10(7): 1653-1665.

Shariatinia, Z., Fazli, M. (2015). Mechanical properties and antibacterial activities of novel nanobiocomposite films of chitosan and starch. *Food Hydrocolloids,* 46: 112-124. Siatis, N. G., Kimbaris, A. C., Pappas, C. S., Tarantilis, P. A., Daferera, D. J., Polissiou, M. G. (2005). Rapid Method for Simultaneous Quantitative Determination of Four Major Essential Oil Components from Oregano (Oreganum sp.) and Thyme (Thymus sp.) Using FT-Raman Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 202-206.

Solano-Doblado, L. G., Alamilla-Beltrán, L., Jiménez-Martínez, C. (2020). "Películas y recubrimientos comestibles funcionalizados", *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas,* 21: 30-42.

Souza, A. G., Santos, N. M. A., Silva Torin, R. F., Santos Rosa, D. (2020). Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil and montmorillonite in biodegradable starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164: 1737-1747.

Souza V. G. L., Fernando A. L. (2016). Nanoparticles in food packaging: biodegradability and potential migration to food-a revies. *Food Packaging and Shelf life,* 8: 63-70.

Yetukuri K., Umashankar, M. S. (2022). Nanoformulation Loaded with Essential Oils via Ultrasonication Technique: Overview, Challenges, and Prospects. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology* 15(3): 1-10.

Caracterización de las propiedades electroquímicas del óxido de bismuto semiconductor mediante electrodos de pasta de carbono

Baltazar Casimiro Heley Ariadna[1], Yáñez Ríos Ángel Eduardo[2], Luna Sánchez Rosa María[1]*, Sosa Rodríguez Fabiola Sagrario[3], Vázquez Arenas Jorge[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No.420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México
[2]Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Av. Acueducto S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07340. México
[3]Research Area of Growth and Environment, Metropolitan Autonomous University, Azcapotzalco (UAM-A), Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México

*Autor para correspondencia: rmls@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7007-6508

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
27/octubre/2024

Palabras clave:
Electrodos de pasta de carbono,
Bi_2O_3,
fotocatálisis

Keywords:
Carbon paste electrodes,
Bi_2O_3,
photocatalysis

RESUMEN

En el presente análisis se aborda la caracterización de un material semiconductor de Bi_2O_3 mediante su integración como composite en un electrodo de pasta de carbono, con la finalidad de caracterizar los procesos de transferencia de carga efectuados en el material en presencia y ausencia de irradiación con un LED UV con longitud de onda a 395 nm. Para ello, el material semiconductor se integró a diferentes relaciones en peso con carbón conductor, y aceite de silicón como aglomerante hasta formar un compósito como electrodo de trabajo. Se determinó que un porcentaje en peso de 77.27 wt%, y el resto de grafito y aceite de silicón permiten formar una red de percolación eléctrica adecuada para caracterizar las propiedades electroquímicas del Bi_2O_3. Se espera que este tipo de metodologías favorezcan la caracterización de materiales semiconductores en forma particulada (e.g. estructura de bandas y fotoactividad), empleados en diversas aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas.

ABSTRACT

In the present analysis, the characterization of a Bi_2O_3 semiconductor material is addressed forming a composite within a carbon paste electrode, with the purpose of characterizing the charge transfer processes carried out in the material in the presence and absence of irradiation with a UV LED with wavelength at 395 nm. The semiconductor material was integrated at different weight ratios with conductive carbon, and silicone oil as a binder until forming a composite as working electrode. It was found that a weight percentage of 77.27 wt%, and the rest of graphite and silicone oil allowed the formation of an electrical percolation network suitable for characterizing the electrochemical properties of Bi_2O_3. It is expected that this type of methodologies paves the way to characterize semiconductor materials in particulated form (e.g. band structure and photoactivity), used in various photocatalytic and photoelectrocatalytic applications.

Introducción

En la actualidad, existen diversos procesos químicos que requieren el uso de materiales semiconductores como catalizadores, incluyendo los procesos fotovoltaicos, fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos (Yáñez-Ríos et al., 2020) (Carrera-Crespo et al., 2021). Por lo general, se fabrican a partir de materiales abundantes en forma de óxidos, sulfuros, carburos y nitruros de Si, Fe, C, Bi, Ti, entre otros para poder desarrollar aplicaciones a nivel macroscópico. Además de que se puedan activar u operar con irradiación visible, para el aprovechamiento de la luz solar. Para explotar todas las características antes mencionadas, es necesario caracterizar la composición, textura, micro-estructura, y la actividad de los catalizadores sintetizados.

En todas estas aplicaciones, se involucran procesos de transporte y transferencia de carga, previo o posterior a las reacciones, que requieren una evaluación precisa para entender el comportamiento del material, y así proponer mejoras en el proceso de síntesis u operación del semiconductor. No obstante, este tipo de materiales presentan una pobre conducción electrónica, y en muchos casos también una baja conducción iónica que dificulta la caracterización de los procesos electroquímicos ocurriendo en ellos, así como los parámetros cuantitativos que los describen: capacitancia del espacio carga, número de donadores, tipo de semiconductor, potencial de banda plana, estructura energética de bandas, fotocorriente, resistencia de solución y de transferencia de carga, constantes cinéticas, entre otros. Además de esto, se presentan otras desventajas experimentales que dificultan la caracterización electroquímica del material:

a) Dificultad de adherencia de la fase activa sobre un sustrato conductor con nula absorción de luz

b) Efecto del sustrato en la respuesta electroquímica

c) Requerimientos de calcinación lo cual puede modificar las fases originales

d) Aditivos, aglomerantes solventes usados durante la preparación que modifican la actividad del semiconductor

e) Optimización de las condiciones de preparación de las películas sujetas a número de capas, técnica de impregnación, contenido de material activo y aditivos, etc.

f) Grandes cantidades de fase activa para formar un composite

g) Baja estabilidad térmica, química y eléctrica de la fase activa durante la caracterización (señal electroquímica, electrolito, pH)

h) Materiales en forma de partícula con difícil adherencia sobre un substrato

Por tales motivos, en el presente estudio se aborda el desarrollo de una metodología para la formación de un composito de electrodo de pasta de carbón (CPE) integrado por material semiconductor, aceite de silicón como aglomerante y grafito como material conductor. La idea es formar una red de percolación eléctrica interconectada que facilite los procesos de conducción iónica y electrónica, una vez que la fase activa sea perturbada con radiación, y eléctricamente. Lo anterior permitirá realizar la caracterización exclusiva de la fase semiconductora, con un procedimiento simple y de bajo costo. El Bi_2O_3 se utiliza como semiconductor modelo debido a su amplia abundancia y uso en diversas aplicaciones que involucran radiación. Se espera que el desarrollo de este tipo de metodologías permita explotar las propiedades de materiales semiconductores en aplicaciones que involucren la radiación solar.

Metodología

Preparación del electrodo de trabajo

La preparación del electrodo de trabajo consistió en una mezcla de polvo de grafito (Alfa Aessar 99.998), la especie electroactiva Bi_2O_3, (Reactivo analítico de Sigma-Aldrich con 99.9 % de pureza, 10 µm de diámetro promedio) aglomerado con aceite de silicón (Sigma Aldrich) hasta obtener una pasta homogénea, CPE-Bi_2O_3. (Luna- et al., 2003). La pasta fue introducida en una jeringa de vidrio con un área expuesta de 7.07 mm^2 y se utilizó un alambre de platino soldado con cobre mediante soldadura de plata, para realizar el contacto eléctrico. Se prepararon electrodos de trabajo a diferentes concentraciones de especie electroactiva y el resto de polvo de grafito, 69 y 77% de Bi_2O_3. Se utilizó una solución 0.5 M Na_2SO_4 como electrolito soporte.

Montaje del sistema

El sistema se compone de una celda electroquímica de 3 electrodos como se observa en la figura 1 donde el electrodo de trabajo (WE) es cada uno de los electrodos sintetizados, el electrodo de referencia (RE) es un electrodo de Ag/AgCl y el contraelectrodo (CE) es una barra de grafito. Para la irradiación de luz se utilizó una lámpara UV-LED de 365nm de 50 W.

Tabla 1. Composición de los CPEs.

Nombre	Composición Bi_2O_3- C (%)	$[R_2SiO]_n$ (%)
E1	69-23	8
E2	77- 13	10

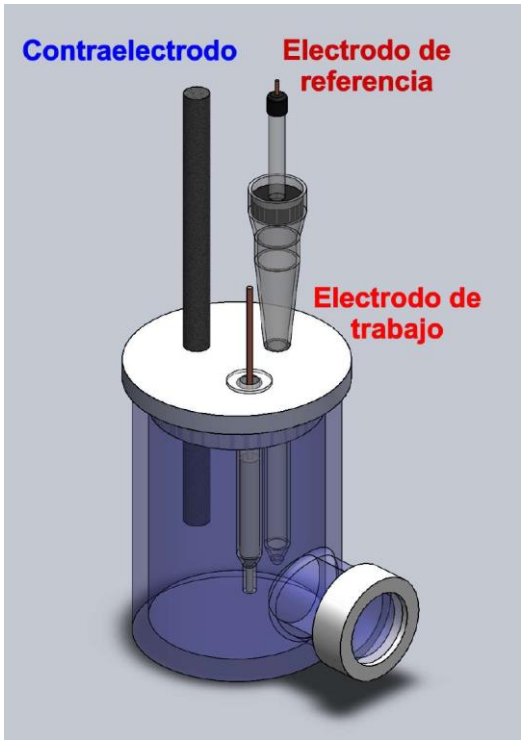


Figura 1. Celda electroquímica de tres electrodos; CPE como electrodo de trabajo, barra de grafito como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. El suministro de la radiación se realizó utilizando un LED en la parte inferior de la celda.

Desempeño del CPE-Bi_2O_3

El electrodo CPE-Bi_2O_3 fue evaluado empleando la celda electroquímica de tres electrodos mostrado en la figura 1, utilizando pruebas de potencial de circuito abierto (OCP), voltamperometría cíclica (CV), y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

La aplicación de EIS se realizó en un intervalo de 1 MHz a 0.01 Hz con una amplitud de 10 mV, y un potencial de 1.2 V. Este potencial fue seleccionado en la zona de contribuciones no faradaicas del material (propiedades dieléctricas), de acuerdo a los experimentos de voltamperometría. En ambas técnicas se utilizó luz proveniente de un LED con radiación en la longitud de onda de 395 nm (experimentos bajo irradiación).

Resultados y discusión

Los resultados representados en la figura 2 describen las mediciones de los electrodos E1 y E2 a condiciones de circuito abierto (I=0), donde los primeros 180 s se exponen condiciones de oscuridad. Durante este tiempo, se observa que el potencial no se modifica considerablemente debido a que no existe movimiento de cargas ni dentro del material semiconductor ni hacia fuera de él. Posteriormente, cuando la luz del LED es encendida, se puede observar un comportamiento típico donde se hace el potencial más positivo en ambos CPEs, indicando el proceso de fotoeyección de electrones, de la banda de valencia a la de conducción, y la generación de los portadores de carga hueco y electrón, respectivamente. Aunque el comportamiento es similar, el potencial se ha incrementado ligeramente más positivo en E2, resultado de un mayor contenido de Bi_2O_3 en esta composición, que incide en un incremento de trabajo eléctrico y por ende, una mayor transferencia de electrones a la banda de conducción. Estos resultados confirman que la metodología de construcción de CPEs propuesta en este estudio es adecuada para la caracterización electroquímica de los materiales semiconductores, mediante la construcción de una red de percolación eléctrica formada por el grafito alrededor de las partículas de Bi_2O_3.

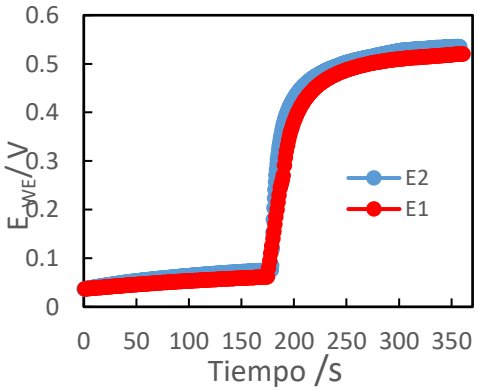


Figura 2. Representación gráfica del aumento del potencial de circuito abierto, (-OCP), en ausencia (primera etapa de 180 s) y en presencia (segunda etapa de 180 s) de irradiación LED a 395 nm para los CPEs E1 y E2.

La figura 3 muestra los experimentos obtenidos de la voltamperometría cíclica con los electrodos de pasta de carbón E1 y E2 (Tabla 1). El barrido fue iniciado en dirección catódica e invertido hacia la región anódica, donde es evidente el incremento de la corriente aproximadamente a valores de -0.6 V relacionada con la reducción del medio (evolución de H_2) en las partículas conductoras de carbón, dada la pobre conducción electrónica de la fase de Bi_2O_3.

No se detecta que ocurra algún otro proceso electroquímico en la zona catódica. Cuando el potencial se invierte hacia la región anódica, se puede observar un pico alrededor de -0.3 V indicando una posible oxidación de las partículas del bismuto metálico formado en la superficie expuesta. Posteriormente, se forma una meseta con una corriente pseudo-estacionaria, indicando la pasivación del material semiconductor en esta región de potencial. Aunque no se presenta en la Figura 3, esta corriente constante continúa hasta valores de 1.2 V, por lo cual, este valor puede ser utilizado para realizar las pruebas a potencial constante, para caracterizar las propiedades electroquímicas del material.

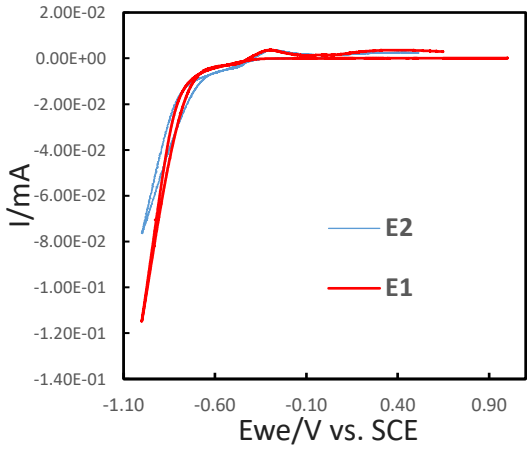


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos típicos iniciando el barrido en sentido catódico para las composiciones de los CPEs E1 y E2.

La figura 4 revela los espectros de Nyquist para el electrodo E2, obtenidos en presencia y ausencia de radiación LED a 395 nm. Es evidente de estos resultados que, en ausencia de luz, se forman dos semicírculos; el más pequeño localizado a alta frecuencia pudiera estar relacionado con los procesos de conducción electrónica (Wang y Hong, 2007) los cuales son resistivos en ausencia de luz en la fase semiconductora, en un intervalo aproximadamente de 10^3 Ohms.

Por otra parte, el bucle de mayor tamaño localizado entre frecuencia intermedias y bajas puede ser asociado con los procesos de conducción iónica, los cuales son los más desfavorecidos en el material debido a la presencia de una fase de Bi_2O_3 poco porosa. Cuando se aplica radiación en el experimento, es notable que las componentes de la impedancia disminuyen debido a que se favorecen los procesos de transferencia de carga, que promueven la generación de los huecos y electrones, resultado del proceso de absorción de luz (Palomares-Reyna, et. al, 2023). Lo anterior se sugiere debido a la disminución considerable del primer semicírculo asociado con el transporte electrónico por la presencia de la luz.

Mientras que los procesos de transporte iónico siguen estando desfavorecidos debido a la ausencia de materiales con alta porosidad. No obstante, esto permitiría calcular las propiedades electroquímicas de los materiales sujetas a cualquier tipo de transporte. En el caso de E1, los resultados de impedancia mostraron mayor resistencia, probablemente por la cantidad de carbono utilizado.

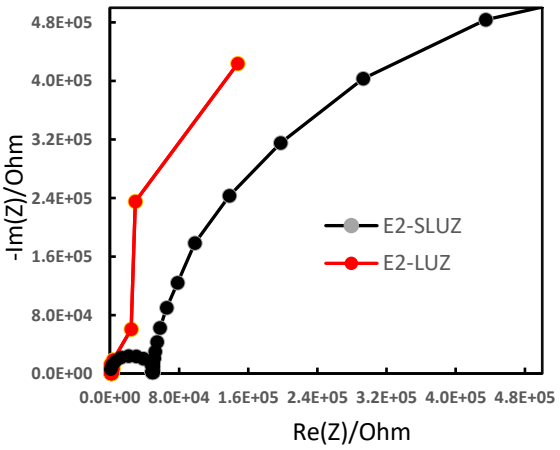


Figura 4. Diagrama de Nyquist obtenido para el CPE E2 en ausencia (SLUZ) y presencia de radiación por LED a 395 nm (LUZ).

Conclusiones

En este estudio se desarrolló una metodología simple y de bajo costo para la caracterización de las propiedades electroquímicas de materiales semiconductores, empleando el Bi_2O_3 como fase activa modelo. La metodología consistió en formar un composite de electrodo de pasta de carbón (CPE) integrado por material semiconductor, aceite de silicón como aglomerante y grafito como material conductor. La generación de una red de percolación eléctrica de grafito conductor interconectado facilitó la evaluación de los procesos de conducción iónica y electrónica, en ausencia y presencia de luz. Los resultados revelaron que la metodología de construcción de CPEs propuesta en este estudio es adecuada para la caracterización electroquímica de los materiales semiconductores, empleando un composite de 77 wt.% Bi_2O_3, 13 wt.% grafito y 10 wt.% aceite de silicón. Quizás este porcentaje sea determinado por el tamaño de partícula de la fase semiconductora, y el carbón conductor.

Se espera que el desarrollo de este tipo de metodologías, que poco se encuentra informado en la literatura, permita explotar las propiedades de materiales semiconductores en aplicaciones que involucren la radiación solar.

Agradecimientos

Heley Ariadna Baltazar agradece al CMPL+ por las instalaciones, equipos y facilidades para el desarrollo de la investigación. Los autores agradecen el financiamiento brindado por CONAHCyT "Ciencia Básica y/o Ciencia de Frontera. Modalidad: Paradigmas y Controversias de la Ciencia 2022" beca no. 320252 y SIP-IPN 2194 (módulos 20240482) y concesión SECTEI número 2284c23. JVA también agradece el financiamiento de los "Proyectos de Desarrollo Tecnológico o Innovación en el IPN" SIP IPN 20242765 y 20231663.

Referencias

Carrera-Crespo, J. E., Fuentes-Camargo, I., Palma-Goyes, R. E., García-Pérez, U. M., Vazquez Arenas, J., Chairez, I., & Poznyak, T. (2021). Unrevealing the effect of transparent fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate and irradiance configuration to unmask the activity of FTO-BiVO4 heterojunction. *Materials Science in Semiconductor Processing.*, 128:105717 https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105717

Luna Sánchez, R.M. (2003). Estudio Integral Del Comportamiento De La Cianuración De Plata En Concentrados Minerales. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Palomares-Reyna, D., Palomino-Resendiz, R. L., García-Pérez, U. M., Fuentes-Camargo, I., Lartundo-Rojas, L., Sosa-Rodríguez, F. S., Vilar, V. J. P., & Vazquez-Arenas, J. (2023). Influence of oxygen vacancies, surface composition, and crystallite size on the photoelectrochemical oxidation activity of C, N-codoped TiO_2 for cefadroxil abatement along with O3. *Chemosphere.*, 342:140133. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140133

Yáñez-Rios A. E., Carrera-Crespo, J. E., Luna-Sanchez, R. M., Palma-oyes, R. E., & Vazquez-Arenas, J. (2020). The influence of pH and current density on an UV254 photo-assisted electrochemical process generating active chlorine and radicals for efficient and rapid ciprofloxacin mineralization compared to individual techniques. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104357. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104357

Wang, C., Hong, J. (2007). Ionic/electronic conducting characteristics of $LiFePO_4$ cathode materials: The determining factors for high-rate performance. *Electrochemical and solid-state letters.*, 10(3): A65.

Influencia de aditivos en la síntesis de cátodos de Co-Ni para la generación de H_2 en una celda seca

Guzmán Ayuso Darsham Alexis[1], Luna Sánchez Rosa María[1*], Sosa Rodríguez Fabiola Sagrario[2], Vázquez Arenas Jorge[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No.420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Research Area of Growth and Environment, Metropolitan Autonomous University, Azcapotzalco (UAM-A), Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México

[3]Centro mexicano para la Producción más Limpia, Av. Acueducto S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07340. México

*Autor para correspondencia: rmls@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7007-6508

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
27/octubre/2024

Palabras clave:
Co-Ni,
electrodepósito,
durabilidad

Keywords:
Co-Ni,
electrodeposit,
durability

RESUMEN

En este estudio, se realizaron electrodepósitos de Co-Ni a partir de soluciones sintéticas de cloruros sobre substratos de Ti metálico, para ser utilizados como cátodos de un electrolizador alcalino de H_2. Durante los depósitos, se emplearon diferentes concentraciones de ácido bórico y tiourea de manera independiente como aditivos, con la intención de evaluar su influencia en la síntesis del cátodo. Los recubrimientos se realizaron mediante técnicas de corriente pulsada, para mejorar sus propiedades texturales y catalíticas. Los mejores electrocatalizadores definidos en términos de la producción de H_2, revelaron la importancia de la composición de Ni en presencia de ácido bórico 0.5 M para generar mayores flujos de H_2.

ABSTRACT

In this study, Co-Ni electrodeposits were performed on metallic Ti substrates using synthetic chloride solutions, to be used as cathodes in an alkaline H_2 electrolyzer. During the deposits, different concentrations of boric acid and thiourea were independently used as additives, with the aim of evaluating their influence on the durability of the cathode. The coatings were synthesized using pulsed current techniques to improve their textural, catalytic and durability properties. The three best electrocatalysts defined in terms of H_2 production revealed the importance of the Ni composition and the presence of boric acid to generate higher H_2 volumetric flows, and the durability of the material during its cycling.

Introducción

El hidrógeno es reconocido por su alta densidad energética y propiedades de combustión limpia, por lo que se considera una fuente de energía prometedora ante la demanda energética que se ha tenido actualmente, aunado a los acontecimientos climáticos desfavorables que se han presentado recientemente por el calentamiento global.

La combustión del hidrógeno produce como único subproducto el agua (vapor de agua) y no produce emisiones de dióxido de carbono (CO_2) ni contaminantes atmosféricos locales durante dicho proceso, de este modo, su combustión limpia y su versatilidad como portador de energía hacen que el hidrógeno sea una opción atractiva en la transición hacia sistemas de energía más sostenibles, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero y combatiendo el cambio climático.

El almacenamiento de H_2 aún es ineficiente y costoso, por lo que en lugar de emplear una celda de combustible que convierta H_2 en energía eléctrica; se pudiera producir a partir de agua en un electrocatalizador alcalino y usarlo simultáneamente en un proceso de combustión. Un electrolizador de hidrógeno es un dispositivo que emplea corriente eléctrica para separar las moléculas de agua (H_2O) contenidas en un electrolito (e.g. KOH) en sus componentes básicos; hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), en el cátodo y ánodo, respectivamente (Villa et al., 2023).

Diversos estudios han resaltado la importancia del material catódico en la electrocatálisis de producción de H_2, donde su composición es clave para poder incrementar esta actividad. Por lo general, los materiales de base Pt han destacado para llevar a cabo esta reacción, no obstante, debido a su alto costo y una cantidad elevada de material requerido para desarrollar una aplicación macroscópica, se ha optado por investigar otros materiales como el níquel (Zhao et al., 2024). Aunque este metal presenta también un costo relativamente alto, su aleación con otros metales como Co y Fe, así como su recuperación/reciclaje a partir de residuos y otros desechos valorizables como las baterías de Ni-Cd y NiMeH, y otros equipos electrónicos, permite considerarlo como catalizador en diversas aplicaciones de producción de H_2. No obstante, para garantizar su uso sustentable, es necesario incrementar la durabilidad del recubrimiento durante su uso, principalmente en reacciones electroquímicas de evolución, como la generación de H_2. Considerando estos aspectos, el uso de aditivos durante los procesos de electrodepósito han garantizado una mejora en las propiedades texturales, y sobre todo de durabilidad de los recubrimientos.

Por otro lado, las impurezas catiónicas tienen un efecto significativo sobre las características de los depósitos, así como también sobre su cinética, morfología del depósito, sobrepotencial de deposición, pureza del cátodo, orientación cristalográfica y el mecanismo del proceso de electrodeposición del Ni. Por lo que ha surgido la necesidad de incorporar aditivos a los baños electrolíticos de Ni con la intención de contrarrestar los efectos nocivos de las impurezas metálicas y obtener depósitos homogéneos, compactos y brillantes, además de que conducen a mejoras importantes en las propiedades mecánicas, estructurales y morfológicas de los depósitos.

De esta forma, en el presente estudio se considera el uso de tiourea y ácido bórico durante la formación de co-depósitos de Co-Ni, con la intención de evaluar su efecto independiente en la durabilidad de estos materiales durante su ciclado en celdas secas de producción de H_2. Además de la concentración de estos aditivos, se considera la variación en las condiciones de la corriente pulsada, para mejorar aún más las propiedades antes mencionadas. Se espera que este estudio permita identificar las condiciones para la recuperación de valores metálicos provenientes de baterías de desechos, que puedan ser valorizados en catalizadores para la reacción de evolución de H_2.

Metodología

Preparación de soluciones sintéticas

Se prepararon soluciones sintéticas 0.4 M $NiCl_2$, 0.02 M $CoCl_2$ con y sin aditivo. Se utilizaron 0.25 y 0.5 M de ácido bórico y 0.01 y 0.001 M de tiourea, como aditivos, de manera independiente. Durante la síntesis de las soluciones, se mantuvieron con una agitación de 350 rpm, a presión y temperatura ambiente, durante una hora. La metodología para la síntesis fue la misma para cada una de las 5 soluciones preparadas con la diferencia de la concentración del aditivo aplicada. Cada una de las condiciones de electrodeposición fueron aplicadas a cada solución sintética, las cuales corresponden a:

1. Solución sin aditivo
2. Solución adicionada con ácido bórico 0.25 M
3. Solución adicionada con ácido bórico 0.5 M
4. Solución adicionada con Tiourea 0.001 M
5. Solución adicionada con Tiourea 0.01 M

Electrodeposición de Co-Ni por corriente pulsada

Las placas de titanio fueron tratadas químicamente para liberarlas de impurezas, utilizando ácido oxálico durante una hora a una temperatura de 65 °C y, posteriormente, se enjuagaron con alcohol isopropílico.

Una vez limpias las placas, se realizó la síntesis de los electrodos mediante la técnica de corriente pulsada manteniendo 6 C de carga eléctrica en cada experimento modulando el tiempo de recubrimiento, con el fin de establecer una comparación justa de la carga transferida que, a su vez, también afectará al espesor de la aleación durante las comparaciones realizadas en diferentes condiciones experimentales (densidad de corriente, composición del baño, aditivos).

Se empleó un potenciostato/galvanostato VMP3 (Bio-Logic Science Instrument), conectado a una celda de tres electrodos; electrodo de referencia Hg/Hg_2SO_4 (0.64 V vs SHE); contraelectrodo, una barra de grafito de alta pureza (99.99% Alfa Aesar) y, electrodo de trabajo, placas de TiO_2 modificado con las películas de Co-Ni con y sin aditivo. El área activa del electrodo es de 4 cm^2. El electrolito es la solución sintética previamente elaborada.

Al finalizar la deposición de Co-Ni con y sin aditivo sobre el sustrato de titanio, los electrodos son enjuagados con agua desionizada y posteriormente con acetona, para remover los excesos de electrolito del depósito.

Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó empleando voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), utilizando la celda de tres electrodos mencionada en el apartado anterior. El estudio de voltamperometría lineal aplicado a las placas recubiertas inició en el potencial de circuito abierto (OCP) hasta –1600 mV vs SCE, manteniendo una velocidad de barrido de 1 mV/s en medio alcalino 0.1 M KOH. En el caso de la EIS, se utilizó además el medio ácido 0.1 M $HClO_4$. Los parámetros utilizados fueron de 1 MHz a 0.01 Hz, con una amplitud de 10 mV e imponiendo un potencial de trabajo de - 1 V vs SCE, para favorecer la formación de H_2 sin generar una gran cantidad de burbujas en la interfase.

Los electrodos fueron sintetizados aplicando una carga de 6 C, una corriente de -0.2 A, durante un tiempo de pulso de 0.16 s por 188 ciclos (Villa et al., 2023).

Resultados y discusión

Cada una de las 5 soluciones sintéticas preparadas con o/y sin aditivo fueron empleadas para realizar la electrodeposición sobre los substratos de Ti metálico. Para cada uno de estos electrolitos se aplicaron las condiciones experimentales de corriente pulsada especificadas con anterioridad. Una vez obtenido los recubrimientos de Co-Ni a estas condiciones, fueron caracterizados por voltamperometría lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, como se discuten debajo.

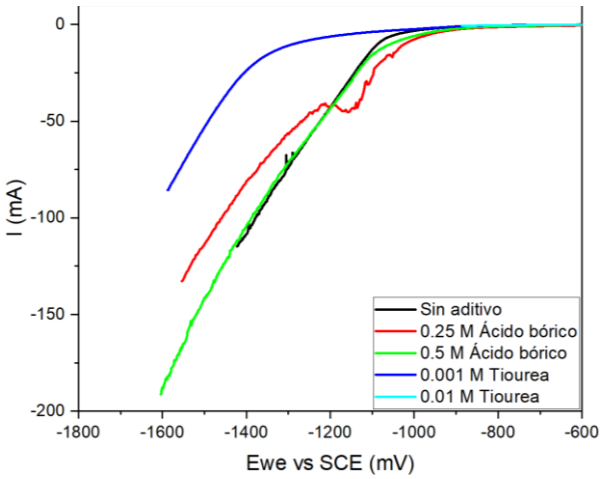


Figura 1. Voltamperogramas para electrodos de Co-Ni/TiO_2 a una velocidad de barrido de 1 mV/s en medio ácido 0.1 M $HClO_4$.

La figura 1 muestra estudios voltamperométricos realizados desde el potencial de circuito abierto (OCP) hasta – 1600 mV vs SCE, manteniendo una velocidad de barrido de 1 mV/s en medio alcalino de 0.1 M KOH, sobre los depósitos formados en ausencia de aditivos y dos concentraciones diferentes de ácido bórico y tiourea, como aditivos. De forma global, se pueden identificar dos zonas de acuerdo con la dirección del barrido: 1) reducción de H^+, y 2) reducción del agua (Villa et al., 2023).

Se puede observar que el inicio del flujo de corriente en el caso de los análisis realizados en presencia de ácido bórico recorre su sobrepotencial hacia valores ligeramente más positivos, lo cual indica que son estos materiales son más catalíticos para producir H_2. Esto pudiera deberse al efecto buffer del aditivo que libera protones continuamente que evitan el incremento del pH superficial durante la formación del recubrimiento, lo cual incrementa la actividad de esta contribución, observándose en mayores valores de corriente a un potencial determinado, en comparación del experimento realizado sin aditivo.

Por el contrario, los experimentos en presencia de tiourea revelan un proceso de adsorción de este aditivo considerablemente fuerte a bajas concentraciones. Se ha descrito con anterioridad que la tiourea bloquea la adsorción de moléculas de agua que evitan su reducción, pero no es tan efectivo para bloquear la reducción de H^+ (Altamirano et al., 2015).

Bajo esta idea, el depósito de Co-Ni sintetizado a una concentración de 0.001 M de tiourea, genera una reducción gradual de los protones reflejado en valores bajos de corriente que incluso desplazan una importante fluctuación de corriente a sobrepotenciales mayores, resultado del proceso de adsorción.

Cuando la concentración de la tiourea se incrementa en un orden de magnitud, es tan fuerte la adsorción y un mayor recubrimiento sobre el substrato que literalmente bloquea todos los procesos de transferencia de carga, involucrando la producción de H_2, lo cual sugiere que se requieren utilizar concentraciones de tiourea por debajo de 0.01 M durante la fabricación.

Los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica se presentan en las figuras 2 y 3 para electrolitos de KOH y $HClO_4$, respectivamente. Los datos experimentales describen la producción de H_2 en un medio alcalino y ácido, ocurriendo sobre los depósitos recién formados.

Estos diagramas de Nyquist revelan la presencia de dos procesos RC, debido a la formación de un semi-círculo achatado, donde uno pudiera deberse a la formación de H_2 sobre el sustrato (Ti/TiO_2) el cual es en principio más resistivo, y el otro un proceso catalítico ocurriendo sobre el recubrimiento de Co-Ni. Se pueden observar claramente las mismas tendencias que en los voltamperogramas descritos en la figura 1, donde los recubrimientos realizados en tiourea son menos catalíticos que el electrocatalizador realizado sin aditivo, o una concentración de 0.5 M ácido bórico.

A este respecto, el experimento que presenta los valores menores de las componentes de impedancia corresponde a esta concentración de ácido bórico, indicando una concentración de buffer adecuada para reducir la contribución de la reacción parasita de evolución de H_2 durante el deposito de los metales. Por lo cual esta condición sería adecuada para fabricar el electrocatalizador de una celda seca.

De acuerdo a los experimentos de impedancia mostrados en la figura 3, el proceso de formación de H_2 es más catalítico en medio de $HClO_4$ en comparación al realizado en medio alcalino; principalmente debido a la alta conductividad de los medio ácidos.

No obstante, debido a cuestiones de durabilidad de los materiales se han preferido los medios alcalinos. Esto se refleja en menores valores para ambas componentes de la impedancia.

La figura 3 confirma que los catalizadores fabricados en tiourea son considerablemente menos catalíticos que su contraparte sintetizada con un aditivo de ácido bórico, debido a mayores valores de impedancia.

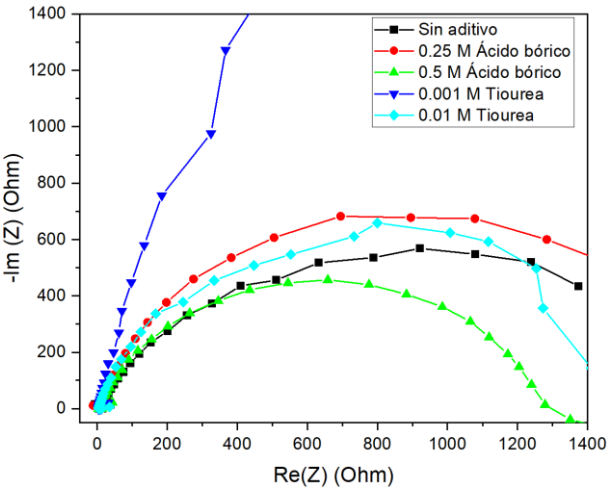


Figura 2. Diagrama de Nyquist de los espectros de impedancia para electrodos Co-Ni/TiO_2 en medio de KOH 0.1 M. provenientes de los depósitos realizados bajo la primera condición, señalada en la tabla 1, caracterizando el H_2.

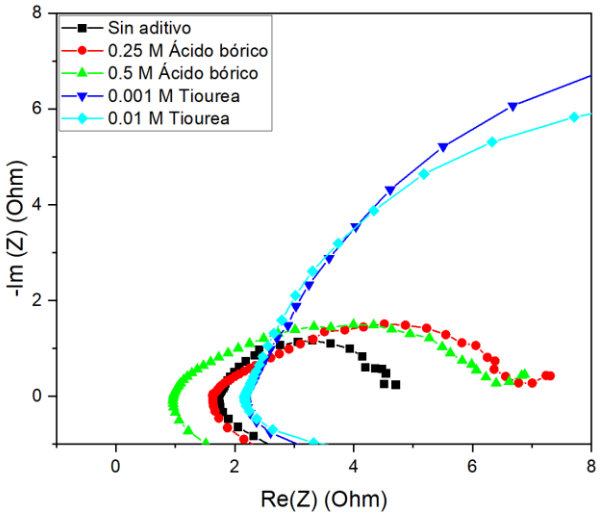


Figura 3. Diagrama de Nyquist de los espectros de impedancia para electrodos Co-Ni/TiO_2 en medio de $HClO_4$ 0.1 M. provenientes de los depósitos realizados bajo la primera condición, señalada en la Tabla 1, caracterizando el H_2.

Conclusiones

En el presente estudio realizó la fabricación de recubrimientos de Co-Ni empleando soluciones sintéticas similares a las encontradas del proceso de lixiviación de electrodos de baterías Ni-Cd.

La síntesis se realizó empleando corriente pulsada para mejorar las propiedades estructurales, composición y durabilidad de los electrocatalizadores, en presencia de dos concentraciones diferentes de ácido bórico y tiourea como aditivos.

La caracterización electroquímica reveló que ácido bórico a una concentración alrededor de 0.5 M resultó ser la mejor condición para depositar al Co-Ni, debido a una mayor actividad hacia la producción de H_2 de este material en medio ácido ($HClO_4$) y alcalino (KOH). Lo cual permite sugerir que un efecto buffer que controle el incremento de pH superficial durante la formación de los depósitos, es más efectivo que un efecto de adsorción bloqueante a las especies electroactivas parásitas compitiendo por transferencia de carga con los iones Ni(II) y Co(II). Bajo esta premisa, se postula que los procesos adsortivos fuertes que involucra el uso de la tiourea, bloquean también la reducción de los metales durante la fabricación del electrocatalizador. Por lo cual, se espera que, en las pruebas de vida acelerada realizadas al nivel macroscópico, los electrodos formados con ácido bórico como aditivo sean más durables que aquéllos formados en un medio de tiourea.

Agradecimientos

DAGA agradece a CONAHCyT por la beca otorgada para esta investigación.

Los autores agradecen el financiamiento brindado por CONAHCyT "Ciencia Básica y/o Ciencia de Frontera. Modalidad: Paradigmas y Controversias de la Ciencia 2022" beca no. 320252 y SIP-IPN 2194 (módulos 20240482) y concesión SECTEI número 2284c23. JVA también agradece el financiamiento de los "Proyectos de Desarrollo Tecnológico o Innovación en el IPN" SIP IPN 20242765 y 20231663.

Referencias

Villa de la Cruz, O., Luna Sánchez, R.M., Trejo, G., Fabián Anguiano, J.A., Ortiz Landeros, J. y Vázquez Arenas, J. (2023). Scale-up of Co-Ni cathodes produced from spent Ni-Cd batteries for hydrogen production in an oxy-hydrogen gas cell. *International Journal of Hydrogen Energy.,* 48(94): 36759-36775. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.036

Fernández, R.D., Martínez, L.A., Peña, R.R. y Mantz, R.J. (2024). Electrolyzers as Smart loads, preserving the lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy.,* 52(B): 72-79. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.174

Zhao, P., Wang, J., Sun, L., Li, Y., Xia, H. y He, W. (2024). Optimal electrode configuration and system desing of compactly-assembled industrial alkaline wáter electrolyzer. *Energy Conversion and Management*., 229: 117875. doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117875

Altamirano García, L., Vazquez Arenas, J., Pritzker, M., Luna Sánchez, R.M. y Cabrera Sierra, R. (2015). Effects of saccharin and anions (SO_4^{2-}, Cl^-) on the electrodeposition of Co–Ni alloys. *Journal of Solid Electrochemistry.*, 19: 423-433.

Bless, D. (2000). A Review of Electroplating Nickel Bath Life Extension, Nickel Recovery & Copper Recovery from Nickel Baths. *Plating and surface finishing*., 87(4): 72–78.

Pary, P., Egli, W.A. y Elsner, C.I. (2018). Depósito electrolítico de metales: influencia de aditivos y complejantes en el crecimiento de los cristales y en la calidad de los depósitos. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/83726

Fisicoquímica

Medición por láser de femtosegundos de las propiedades ópticas de materiales en película delgada: aplicaciones a conversión y transferencia de energía

Navarro Sánchez Felipe Neri[1], Anaya-Gonzalez Gabriela Stephania[2], Ferrer Montiel Angel de Jesús[2], Juárez Oropeza Paola[2], Rodríguez-Romero Jesús[2], Guarin Duran César Augusto[1,3*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Física, Av. San Rafael Atlixco No. 186 Col. Vicentina, Ciudad de México C.P. 09340, México
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Química, Circuito Escolar S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México
[3]Investigador por México-CONAHCYT, Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Física, Av. San Rafael Atlixco No. 186 Col. Vicentina, Ciudad de México C.P. 09340, México

*Autor para correspondencia: cesarguarin@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0001-7581-0137

Recibido:
29/abril/2024

Aceptado:
14/octubre/2024

Palabras clave:
Femtosegundos,
película nanométrica,
transferencia de energía,
materiales híbridos de tipo perovskita

Keywords:
Femtosecods,
thin-film,
energy-transfer, perovskite-type hybrid materials

RESUMEN

Se fabricaron materiales con base en moléculas orgánicas, materiales híbridos de tipo perovskita y matrices sólidas para determinar el efecto en las propiedades ópticas en función tanto de parámetros externos como intrínsecos de las moléculas. Se uso un láser de femtosegundos para obtener información de la fluorescencia de varias moléculas puestas en película delgada por medio de métodos de recubrimientos por rotación. Se encontró como los estados electrónicos de las moléculas metil violeta y cumarina 307 se alteran por efecto de interacciones con los oxígenos terminales de la matriz. En estado sólido, las propiedades luminiscentes de cumarina 307 y perovskitas se ven afectadas tanto por los cambios en la estructura molecular como por la variación del entorno químico en el que éstas se encuentran. En C307 se determinó transferencia de energía eficiente hacia el aceptor metil violeta correspondiendo a distancias de 92 nm.

ABSTRACT

Materials based on organic molecules, perovskite-type hybrid materials and solid matrices were fabricated to determine the effect on the optical properties as a function of both external and intrinsic parameters of the molecules. A femtosecond laser was used to obtain fluorescence information of various molecules placed in thin films by spin-coating method. It was found that the electronic states of the methyl violet and coumarin 307 are altered by interactions with the terminal oxygens of the matrix. In the solid state, the luminescent properties of coumarin 307 and perovskites are affected both by changes in the molecular structure and by the variation of the chemical environment in which they are found. In C307, efficient energy transfer to the methyl violet acceptor was determined at distances of 92 nm.

Introducción

Un material puede absorber luz de cierta longitud de onda con lo cual se produce un estado metaestable que luego se desactiva por mecanismos radiactivos, por ejemplo, por fluorescencia. Esta emisión de luz ocurre en escalas de tiempo de nanosegundos, y se fundamenta en que los estados electrónicos de átomos o moléculas liberan energía desde niveles excitados. Se puede considerar a este proceso como una forma de almacenar energía en el material, para luego usarla. La fluorescencia tiene aplicaciones en ciencia de materiales, química analítica, medicina o microscopía, siendo una herramienta muy versátil para diversos campos científicos y tecnológicos. En los últimos años los materiales que funcionan bajo la acción de fotones presentan una forma más eficiente de controlar alguna respuesta, como pueden ser la extensión de las bandas ópticas o el cambio en tiempos de vida por efecto del entorno químico.

Un tipo de materiales interesantes son los que se presentan como películas delgadas. Aunque hay diversos métodos para obtener películas delgadas (ablación laser, evaporación, etc) (Barcikowski et al., 2019; Sait y Ma, 2013). Uno de los más prometedores por su eficiencia y bajo costo es el de la fabricación por medio de recubrimientos por rotación (en inglés, spin-coater) (Tyona, 2013). En esta técnica, se expande en un área determinada una cantidad de material por uso de rotaciones a diversas revoluciones por minuto, por ejemplo, a 1000 o 9000 rpm. El espesor resultante y otras características dependerán de la naturaleza de la sustancia de partida (disolución en resina, polímero, disolvente viscoso o volátil, etc), del sustrato empleado y de los parámetros escogidos para el proceso de giro (Zhu, 2014). En este trabajo se investigaron las propiedades ópticas de varias moléculas (metil violeta, cumarina 307, perovskita A_2PbBr_4) soportadas sobre vidrio (SiO_2), polímero (polipropileno) y también inmersas en matrices poliméricas (n-butil-cianoacrilato y poliéster), con el fin de observar el efecto del entorno en las bandas de absorción y en las de emisión de fluorescencia.

Metodología

Preparación y síntesis de muestras

La molécula de cumarina 307 (C307) se obtuvo del Exciton, y la de metil violeta (MV) de Jaloma.

Estas moléculas se usaron después de recristalización en diclorometano.

Por otro lado, se prepararon materiales de tipo perovskita bidimensional de formula A_2PbBr_4, donde 1: A=butilamonio y 2: A=hexilamonio.

El método de fabricación se realizó mediante crecimiento de polvos cristalinos, como se esquematiza en la siguiente reacción de la figura 1.

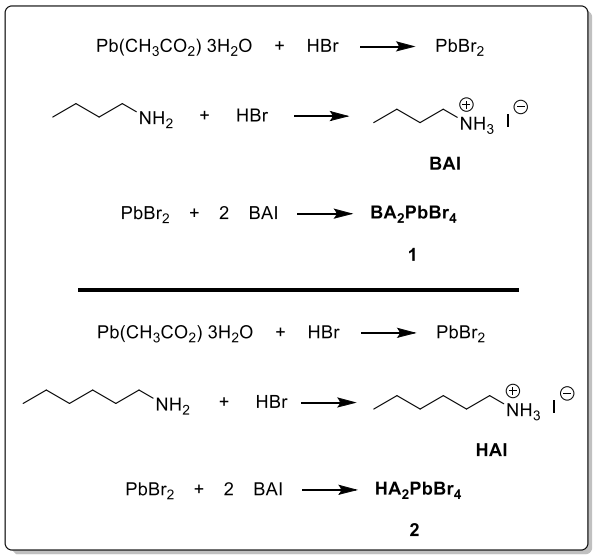


Figura 1. Esquema de la síntesis de materiales tipo perovskita 2D de tipo Ruddlesden-Popper.

Recubrimientos por rotación

Se uso un equipo fabricado en el laboratorio que permite el control de las rpm, y con éstas el calibre de la película delgada (Navarro, 2022). El espesor de una película se puede estimar por el modelo de Emslie, Bonner y Peck, expresado con la ecuación siguiente:

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta} h_0^2 t}} \qquad (1)$$

Donde, h es el grosor de la película, t es el tiempo que dura el procedimiento, ω es la velocidad angular, η la viscosidad del fluido, ρ la densidad del mismo y h_0 el espesor de la película al tiempo cero. Por su parte, Mayerhofer propone el siguiente modelo:

$$h = \sqrt[3]{\frac{3\kappa\eta_0}{2\rho(1-c_0)}} \frac{C_0}{\sqrt{\omega}} \qquad (2)$$

Donde h es el espesor final, C_0 es la concentración inicial de soluto, κ es una constante relacionada al recubrimiento del solvente, ω la velocidad angular, ρ la densidad del fluido y η_0 equivale a la viscosidad del fluido en relación con C_0 (Schubert y Dunkel, 2023). De estos dos modelos, se consideró el primero para el diseño experimental y análisis del espesor. Los experimentos para controlar el espesor de la película delgada se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental para las películas delgadas fabricadas en este trabajo.

fabricadas en este trabajo.

Disolvente/sustrato	Muestra	Experimento
Agua/SiO_2* Acetona/ SiO_2*	MV C307	1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000 y 7000 rpm. 100 µl de disolución.
Acetona-tolueno/poliestireno	C307 MV	2000, 4800 y 6000 rpm. 100 µl de disolución
Agua/polipropileno	RB	6000 rpm, 100 µl de disolución

*Porta objetos de 2.5x2.2 cm para MV y cubreobjetos de 2,2x2.2 cm para C307.

Los recubrimientos en cada experimento emplearon rotación inicial de 15 segundos a 300 rpm, seguido de 45 segundos a las revoluciones finales (ver Tabla 1). Se dejaron secar 24 horas, para asegurar la evaporación total del disolvente, sin considerar la volatilidad de este.

Mediciones espectroscópicas

Las mediciones espectrales para cada muestra se realizaron en los equipos Evolution 220 UV-Visible (Thermo-Scientific) y en el espectrofotómetro de fluorescencia LS50B Luminescence (Perkin-Elmer), respectivamente. Por otra parte, las medidas de fluorescencia de las películas delgadas fueron realizadas con un láser de femtosegundos (30 fs según medición por FROG), con las siguientes características: 556.3 mW de potencia promedio, 80 MHz de frecuencia de repetición, longitud de onda central a 790 nm y polarización horizontal.

El arreglo óptico para detectar fluorescencia fue instalado para estos experimentos y consiste principalmente en un haz de excitación que corresponde al segundo armónico a 395 nm con 1 mW de potencia promedio y polarización vertical. Para separar el segundo armónico del fundamental se usó un filtro de paso de banda (FGB39) en el rango de 360-580 nm. El haz se enfocó con una lente de longitud focal de 10 cm. La muestra estaba en constante rotación a 2000 rpm.

El arreglo óptico para la detección de fluorescencia de las muetsras, consistió en un par de espejos de aluminio fuera de eje, los cuales enfocan el haz hacía una fibra óptica que lleva la señal a un espectrofotómetro (OceanOptics USB 4000). Se usó un filtro de paso de banda para eliminar el haz remanente del segundo armónico (FD1G), y el tiempo de integración para la detección de la señal fue de 300 ms.

Los experimentos se realizaron a temperatura constante de 21.0 ± 0.6 °C y en condiciones de oscuridad.

Resultados y discusión

Se fabricaron películas delgadas de diversos materiales usando los colorantes metil violeta, cumarina 307, y rodamina B. Los resultados para el metil violeta puesto sobre sustrato de vidrio (SiO_2) pero solo por adición de disolución en agua destilada se muestran en la figura 2.

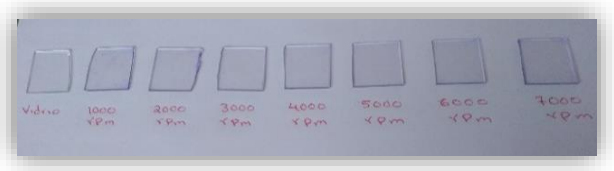


Figura 2. Metil violeta sobre vidrio preparado por la técnica de recubrimientos por rotación. Se uso agua como disolvente y se crearon diferentes calibres en función de las rpm, esto para poder analizar la señal de absorción en función del colorante adicionado.

Homogeneidad de las muestras

El análisis de las señales espectroscópicas del metil violeta sobre vidrio, muestra que la distribución del colorante es homogénea en cada película. La absorbancia medida indica que a mayor rpm la cantidad de MV es menor, estando de acuerdo con la teoria sobre spin-coater, y según los modelos de la ecuación 1.(Ossila, 2024).

La tabla 2 revela que 5 mm en diversas direcciones respecto del centro, la señal es prácticamente la misma.

Tabla 2. Resultados de homogeneidad de la película de MV a 3000 rpm soportada sobre vidrio (SiO_2). La entrada hi representa mediciones en varias posiciones alejados del centro a 5 mm, donde h5 corresponde al centro.

Posición	Absorbancia	
	1 capa	2 capas
h1	0.0262±0.0007	0.0382±0.0005
h2	0.0272±0.0004	0.03814±0.0003
h3	0.0276±0.0001	0.0376±0.0005
h4	0.0256±0.0006	0.0378±0.0002
h5	0.0277±0.0003	0.0385±0.0008
h6	0.0268±0.0003	0.0376±0.0005
h7	0.0282±0.0001	0.0382±0.0003
h8	0.0273±0.0004	0.0374±0.0005
h9	0.0287±0.0003	0.0379±0.0007

Por ejemplo, los valores de absorción en h1, h2 y h3, que son medidas por encima del centro (h5), indica que a tres decimales el cambio esta dentro de la incertidumbre del equipo UV-Vis. El tratamiento de los datos implica que la absorción promedio es de 0.0275 ±0.005. La homogeneidad para otras películas a diferentes rpm son sejantes a los resultados mostrados para 3000 rpm. Para la cumarina 307, pero en matriz polimérica, tambien se observó homogeniedad en las muestras alrededor del centro (ver figura 3). Interesante ver, que cuando se usa el poliestireno tanto para C307 como para MV, las bandas de absorción muestran una estructura vibracional más marcada, y los máximos y hombros se desplazan respecto a las señales en disolución. En la figura 4 se muestra una comparación entre las bandas de absorción de MV en películas delgadas con una y dos capas y la banda de MV en disolución de acetona-tolueno (línea roja). Se observa que el máximo de la banda se desplaza ligeramente a mayores longitudes de onda.

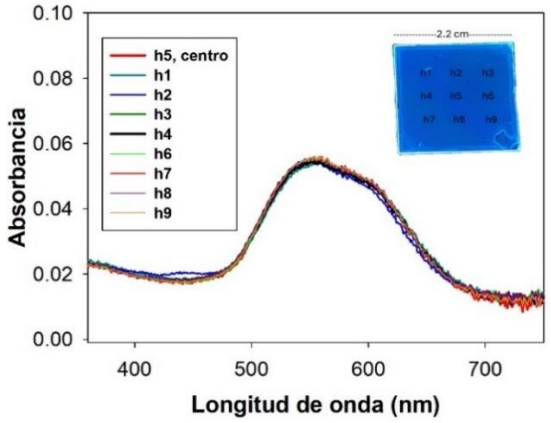


Figura 3. Espectros de absorción de MV en matriz de poliestireno(PS) a 6000 rpm y en sustrato vidrio (SiO_2). En el recuadro de la derecha se muestran los sitios de medición (hi) de la absorbancía.

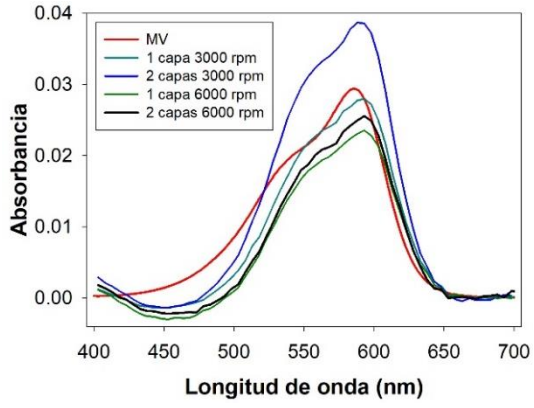


Figura 4. Espectro de absorción de metil violeta en disolucion (MV) y en capa delgada eloaborada en matriz polimérica (PS). Las bandas están

Para la cumarina el efecto del cambio de bandas es más marcado, como se aprecia en la figura 5. Si bien esta película delgada incluye la molécula MV en la preparación, lo cual se observa en la banda de absorción alrededor de 570 nm, esto no impide ver el efecto del entorno químico en la cumarina. Los picos y el desplazamiento batocrómico se deben a interacciones ente el medio circundante y los grupos químicos polares de las moléculas (oxígeno de carbonilo en C307 y nitrógeno en MV) (Ge et al., 2023).

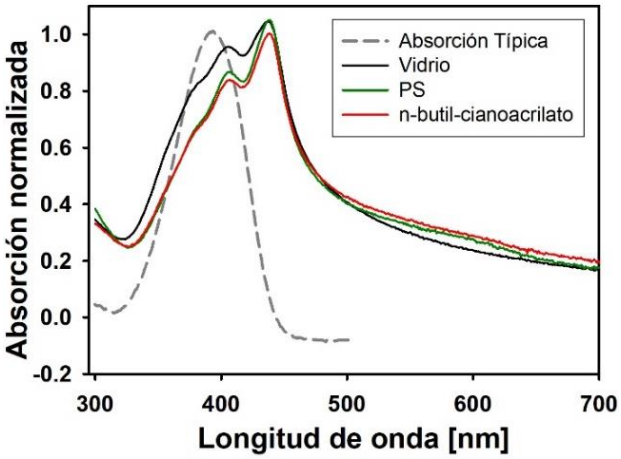


Figura 5. Espectro de absorción de cumarina 307 sobre vidrio y en matriz polimérica. PS es poliestireno.

En la figura 6 se muestran resultados de cálculos de estructura electrónica (DFT/PBE0/6-31+GdP) para esta molécula, los cuales muestran como la energía de los estados electrónicos cambian a medida que se analiza la coordenada de torsión del ángulo diedro C-C-N-C de la C307.

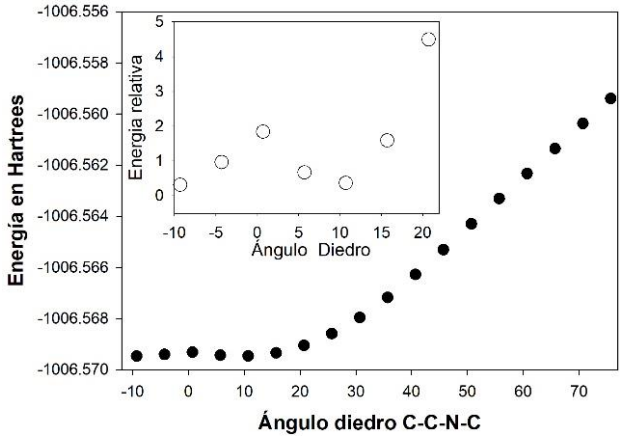


Figura 6. Dependencia de la energía respecto a la coordenada de torsión del grupo amino para C307. El ángulo diedro de la molécula es C-C-N-C, el cual se modificó en pasos de 5°. Calcúlos a nivel de teoría DFT/PBE0/6-31+G(d,p).

Películas delgadas con perovskitas

Los sólidos obtenidos presentaron una apariencia blanco-amarillenta, para BA_2PbBr_4, y blanca para HA_2PbBr_4. Cuando ambos materiales híbridos se exponen a luz ultravioleta (364 nm), BA_2PbBr_4 muestra una intensa emisión de fotoluminiscencia de color azul, mientras que para HA_2PbBr_4 no es posible detectar de manera visual ninguna emisión (ver figura 7).

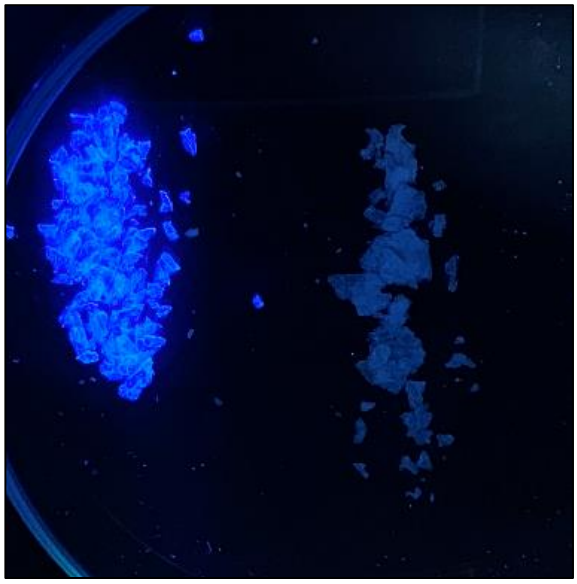


Figura 7. Sólidos obtenidos expuestos a luz UV para apreciar el contraste en su fluorescencia. A la izquierda BA_2PBr_4, a la derecha HA_2PBr_4.

Con la finalidad de verificar que los materiales presenten la fase deseada, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X de polvos (ver figura 8).

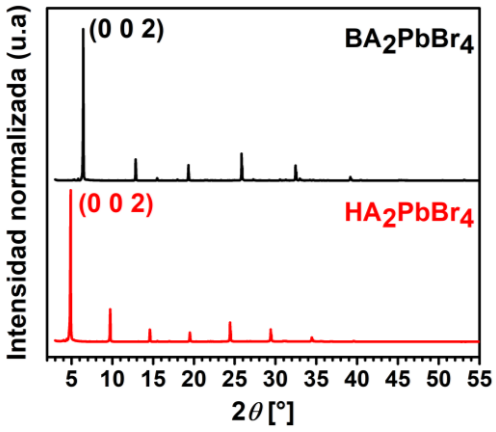


Figura 8. Difractogramas de los compuestos BA_2PbBr_4 y HA_2PbBr_4.

Ambos difractogramas demuestran que las fases obtenidas corresponden a la de perovskitas bidimensionales de tipo Ruddlesden-Popper (Kanatzidis et al., 2015; Rodriguez-Romero et al., 2017). Se observa en 6.4° y 12.93° las difracciones correspondientes a los planos (002) y (004) de BA_2PbBr_4 y en 4.96° y 9.83° para HA_2PbBr_4. Posteriormente, se fabricaron películas delgadas mediante el método de spin-coating. Como primer paso se prepararon disoluciones de BA_2PbBr_4 y HA_2PbBr_4 a 0.15 M en una mezcla de DMF y DMSO, el depósito se realizó a 5000 rpm durante 50 segundos, inmediatamente después las películas se sometieron a un recocido a 100 °C durante 10 minutos. Las películas se caracterizaron mediante espectroscopia de UV-Vis y de emisión de fotoluminiscencia. Los resultados se muestran en las figuras 9 y 10.

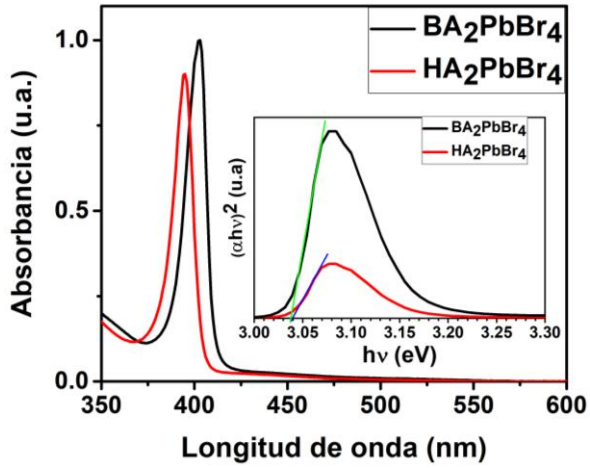


Figura 9. Espectro de absorción de películas de BA_2PbBr_4 y HA_2PbBr_4.

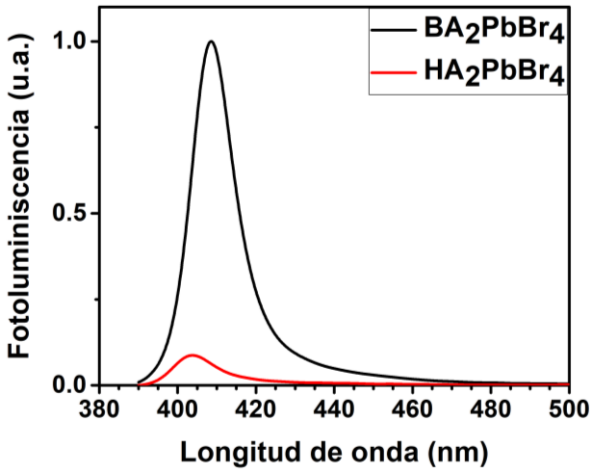


Figura 10. Espectro de fotoluminicencia de películas de BA_2PbBr_4 y HA_2PbBr_4.

En los espectros de absorción se observa un comportamiento característico para sistemas confinados, donde las transiciones excitónicas son muy intensas (403 nm para BA_2PbBr_4 y 395 nm para HA_2PbBr_4) y aisladas de la absorción continua de este tipo de semiconductores (Stoumpos et al., 2017). A partir de los espectros de absorción se determinó el valor de la banda prohibida mediante el método de Tauc, obteniendo valores de 3.03 eV y 3.04 eV para BA_2PbBr_4 y HA_2PbBr_4 respectivamente (ver Figura 8).

El espectro de fotoluminiscencia de BA_2PbBr_4 exhibió una intensa emisión con el pico centrado en 409 nm, mientras que para el espectro de HA_2PbBr_4 se confirmó el apagado de la emisión, con apenas el 8.7% de la intensidad con respecto a la observada en la película de BA_2PbBr_4. Este apagado podría estar relacionado con la cadena hidrocarbonada de mayor longitud (4 vs 6 unidades flexibles), lo que podría favorecer una mayor interacción fotón-fonón (Yamada y Kanemitsu, 2022).

Experimentos con pulsos de femtosegundos

Estos experimentos permitieron ver los cambios en la señal de fluorescencia por efecto del entorno químico inmediato de las moléculas. Se fabricaron muestras que combinan un donador (C307) y un aceptor (MV) de energía puestos en película delgada a 6000 rpm. Con base en el traslape espectral entre la fluorescencia y las bandas de absorción del donador y aceptor, respectivamente, se desarrollaron dos sistemas para investigar los fenómenos transferencia de energía por el mecanismo de Förster (Parson, 2007). En la Figura 6 se muestran a manera de esquema la geometría que se obtuvo. En este sistema la molécula C307 es fluorescente, pero su señal puede disminuir si los fotones son absorbidos por la MV. Para tener un experimento control, también se crearon dos películas a 6000 rpm en matriz de poliestireno, las cuales se unieron con un polímero espaciador (n-butil cianoacrilato) de 200±20 μm de espesor. Este sistema permite evidenciar el mecanismo trivial de apagamiento de fluorescencia de la C307, y se muestra en la parte izquierda de la figura 11.

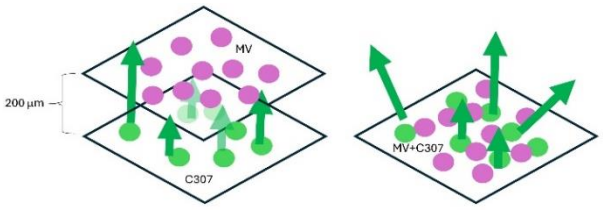


Figura 11. Esquema de los arreglos en película delgada para evidenciar tranferencia de energía por mecanismo de Förster. Los circulos verdes representan a la cumarina y en violeta las molécuals de metil violeta.

En la parte derecha de la misma figura, se observa esquemáticamente como ambas moléculas están en cercanía, lo cual favorece el intercambio de energía por el mecanismo de Förster (Parson, 2007).

De la figura 12 es interesante constatar como ambas señales de fluorescencia obtenidas después de irradiar con pulsos de femtosegundos, se apagan para los dos sistemas con las geometrías mostradas en la figura 11.

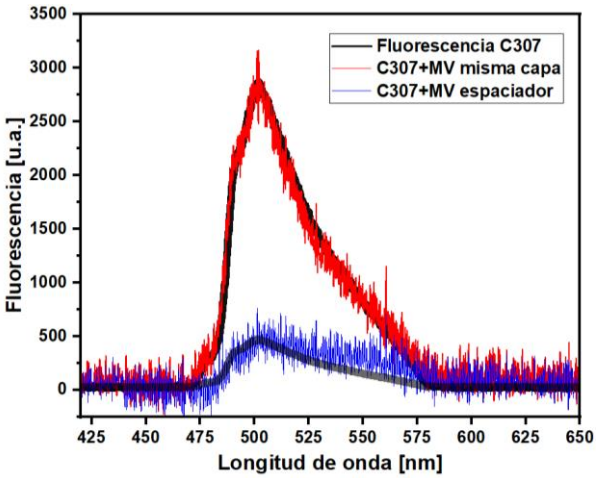


Figura 12. Experimentos con el láser de femtosegundos donde se observa apagamiento de fluoresccencia entre C307 y MV.

Si bien, la señal detectada para el control (C307+MV espaciador) es más pequeña, esto se explica por el mayor encuentro de moléculas de MV a medida que la fluorescencia de C307 es emitida en todas las direcciones.

Como el arreglo óptico para la detección de fluorescencia tiene un espejo fuera de eje con f =2.5 cm, el área del espejo justo a esa distancia se corresponde con el área de la fluorescencia a un ángulo sólido igual a r^2. Con base en esto es posible calcular el valor del ángulo sólido y a partir de éste estimar el área cubierta por la fluorescencia a 200 μm.

El área estimada es de $3.1415x10^{-4}$ cm^2. Para esta área se pueden calcular la cantidad de $7.1812x10^{10}$ moléculas de MV presentes.

Si este dato se compra contra la magnitud de $2.9570x10^{8}$ moléculas de MV calculadas en un área de $5.52x10^{-7}$ cm^2 que corresponde al área de enfoque del pulso láser a 395 nm y con f=10 cm de la lente; podemos calcular la razón de 243 moléculas más de MV en el arreglo control respecto al sistema en la misma capa (C307+MV misma capa). Lo anterior implica que habrá más posibilidad de absorber fotones en el arreglo control (C307+MV espaciador).

Por otro lado, al contrastar las señales de apagamiento contra la señal de fluorescencia de la C307 (ver curvas roja y azul contra curvas en negro, en figura 12), se observa que la señal de la muestra control no se parece al espectro de fluorescencia, indicando absorción por mecanismo trivial en la zona de traslape espectral (510 a 600 nm). Por el contrario, la señal de fluorescencia para C307 cuando está en la misma capa que la molécula de MV, muestra un apagamiento uniforme ya que se ve sin cambio en su forma espectral.

El cálculo para el espesor de las películas a 6000 rpm en matriz de poliestireno, según la ecuación 1, y usando las densidades y viscosidad en tolueno para este polímero mostradas (Poh y Ong, 1984), arroja un valor mínimo de 92 nm. A menos revoluciones (1000 rpm) se obtiene un valor estimado de 533 nm. Esto corrobora el hallazgo anterior, indicando procesos de transferencia de energía cercanos a esa distancia nanométrica.

Para la película fabricada a 6000 rpm con matriz de poliestireno, y usando una disolución en acetona-tolueno de MV y C307, se obtivieron resultados que evidencian una constante de apagamiento de $2.19x10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ que corresponde a la disminución del 92% de la señal de fluorescencia (Valeur y Berberan-Santos, 2013). Esto solo puede ocurrir si el donador y aceptor estan a menos de 100 nm de distancia entre sí.

Conclusiones

Las películas fabricadas a diferentes rpm presentan homogeneidad a 5 mm cerca del centro, lo cual permite trabajar con muestras sólidas de uno y varios componentes. Gracias al control del espesor fue posible evidenciar procesos ultrarrápidos desde estados excitados, estimando una separación máxima de 92 nm entre las moléculas donadora-C307 y aceptora-MV, la cual se asocia al apagamiento de la emisión de fluorescencia de 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ que esta en el orden de magnitud de estos procesos.

En el estudio de los materiales de tipo perovskita en película delgada, se encontró que la longitud de la cadena no tiene efecto en el ancho de banda prohibida de los semiconductores, ya que muestran, esencialmente el mismo valor (3.03 y 3.04 eV). Por otro lado, se encontró que la longitud de la cadena desempeñó un papel determinante en el método de desactivación del estado excitado, ya que, al incrementar la longitud de la cadena hidrocarbonada del catión utilizado el material, mostro un apagado de más del 90%. Actualmente nos encontramos realizando estudios que determinen el mecanismo de desactivación involucrado en este tipo de materiales en función de los componentes utilizados.

Agradecimientos

César A. Guarín Durán agradece al CONAHCYT por el apoyo para realizar esta investigación con el proyecto CBF-2023-2024-3073. CAGD agradece al proyecto 683 de investigadores por México (Cátedras CONAHCYT) y a la UNAM por la estancia de investigación realizada en la Facultad de Química, en el Group of Advanded Materials for Energy Research. JRR agradece al financiamiento otorgado por el PAIP 5000-9190 y PAPIIT IA208621. Gabriela S. Anaya González agradece al CONAHCYT por la beca posdoctoral (660915). CAGD agradece al Laboratorio Nacional de Cómputo de alto Desempeño (LANCAD) y CONAHCYT por las horas en la ssupercomputadora Yoltla del LSVP UAM-Iztapalapa, proyecto 22-2024.

Referencias

Barcikowski, S. (2019). Handbook of Laser Synthesis & Processing of Colloids.

Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis (2015). 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. Journal of the American Chemical Society 137 (24), 7843-7850.

Ge, J., Zhang, X. D., Li, Z. B., Xue, B. Q., & Bai, X. L. (2023). The investigation of the ultrafast excited state deactivation mechanisms for coumarin 307 in different solvents. RSC advances, 13(31), 21746-21753.

Navarro Sánchez Felipe Neri, (2022). Propiedades ópticas y plasmones de nanomateriales y moléculas en recubrimientos fabricados por rotación. [Proyecto terminal 1, Universidad Autónoma Metropolitana]. http://bindani.izt.uam.mx

Parson, W. W. (2007). Modern optical spectroscopy (Vol. 2). Berlin: Springer.

Poh, B. T., & Ong, B. T. (1984). Dependence of viscosity of polystyrene solutions on molecular weight and concentration. European polymer journal, 20(10), 975-978.

Rodríguez-Romero, J., Clasen Hames, B., Mora-Seró, I., Barea, E. M*. (2017). Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites. *ACS Energy Letters, 2*(9), 1969-1970.

Sait, H. H., & Ma, H. B. (2009). An experimental investigation of thin-film evaporation. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 13(4), 218-227.

Schubert, D. W., & Dunkel, T. (2003). Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. Materials Research Innovations, 7(5), 314-321.

Stoumpos CC, Mao L, Malliakas CD, Kanatzidis MG (2017). Structure-Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. Inorg Chem. Jan 3;56(1):56-73.

Tyona, M. D. (2013). A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. Advances in materials Research, 2(4), 181.

Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2013). Molecular fluorescence: principles and applications. John Wiley & Sons.

Yamada, Y., Kanemitsu, Y. (2022) Electron-phonon interactions in halide perovskites. NPG Asia Mater 14, 48.

Zhu, Z., Lowes, J., Berron, J., Smith, B., & Sullivan, D. (2014). Spin-coating defect theory and experiments. ECS Transactions, 60(1), 293.

Ingeniería Química

Acondicionamiento de zeolita natural para la adsorción de iones amonio

Cañal Ortega Diana Laura[1,2], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[1]*, Salazar-Peláez Mónica Liliana[2], Hernández-Fydrych Vianka Celina[2], Ramírez-Quirós Yara[2], Torres-Rodríguez Miguel[1]

[1]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.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química y Fisicoquímica Ambiental, 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:
29/abril/2024

Aceptado:
19/octubre/2024

Palabras clave:
Adsorción,
zeolita natural,
ion amonio

Keywords:
Adsorption,
natural zeolite,
ammonium ion

RESUMEN

Ante la presencia de nutrientes en el agua, especialmente NH_4^+, se han desarrollado diferentes materiales adsorbentes para su remoción. En esta investigación se prepararon cuatro materiales a base de zeolita natural con diferentes métodos de acondicionamiento (intercambio iónico con NaCl, sal de mesa, HCl y bromuro cetitrimetilaonio) con el fin de dotar a la zeolita natural con propiedades para remover el nitrógeno amoniacal del agua. Dichas propiedades se evaluaron por técnicas convencionales de caracterización y, posteriormente, se probaron como adsorbentes de NH_4^+ en un sistema de tanque agitado. Los resultados obtenidos mostraron que, de todas las zeolitas acondicionadas, la que logró la mayor remoción de iones amonio fue aquella tratada con ácido, seguida de la zeolita acondicionada con sal de mesa.

ABSTRACT

Given the presence of nutrients in water, especially NH_4^+, different adsorbent materials have been developed for its removal. In this research, four materials based on natural zeolite were prepared with different methods (ion exchange with NaCl, common salt, HCl, and cetitrimethylaonium bromide) to provide the natural zeolite with properties to remove ammoniacal nitrogen from water. Conventional characterization techniques evaluated these properties and subsequently tested them as NH_4^+ adsorbents in a stirred tank system. The results showed that, from the different conditioned zeolites, the one with acid treatment achieved the best ammonium ions removal, followed by the zeolite conditioned with common salt.

Introducción

El amonio (NH_4^+) es una de las principales formas de nitrógeno inorgánico en el agua, producto de la hidrólisis de proteínas y urea, cuya presencia puede causar graves problemas en los cuerpos receptores como, por ejemplo, la eutrofización (Yellezuome et al., 2022). Métodos como la precipitación química o eliminación con aire han sido ampliamente utilizados para eliminar el amonio del agua (Yellezuome et al., 2022); sin embargo, pueden ser métodos poco atractivos debido a que llegan a ser bastante costosos. Es así como el intercambio de iones se presenta como una prometedora tecnología para la eliminación de nutrientes en los efluentes (Alvarado-Ibarra et al., 2020). Esta consiste en pasar el efluente a través de un medio sólido, como resinas o zeolitas, que adsorben los iones no deseados y los intercambian por iones de carga similar, reduciendo así la concentración de contaminantes (Montalvo et al., 2020).

De esta manera, la zeolita ha sido ampliamente utilizada para este propósito debido a su alta afinidad por los cationes, especialmente el amonio (Montalvo et al., 2020). Al ser un material de bajo costo y origen natural, la zeolita se presenta como una opción prometedora para procesos de intercambio iónico.

Las zeolitas son minerales de aluminosilicatos de configuración tetraédrica con una molécula de silicato o aluminio en el centro y cuatro átomos de oxígeno en los vértices altamente porosos que tienen una red con carga negativa y una alta capacidad de intercambio iónico (Tasić et al., 2019). Con más de 40 tipos naturales y 130 sintéticos, las zeolitas ofrecen una amplia variedad de opciones (Alvarado-Ibarra et al., 2020).

Entre las zeolitas naturales, las mexicanas como la Clinoptilolita, Modernita y Chabasita han sido estudiadas ampliamente por su alta capacidad para intercambiar iones (Zhang et al., 2019) debido a que cuentan con grandes tamaños de poro, así como con un alto contenido en sílice, confiriendo mayor resistencia a la presencia de ácidos u otro tipo de sustancias abrasivas (Alvarado-Ibarra et al., 2020). La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante y, por lo tanto, la más utilizada en el tratamiento de aguas industriales y agrícolas (Zhang et al., 2019), así como en la eliminación de amonio y metales pesados (Montalvo et al., 2020).

Se ha demostrado que la adsorción de contaminantes, como el nitrógeno amoniacal, aumenta significativamente cuando las zeolitas naturales son pretratadas con soluciones acuosas que contienen cationes de sodio (etapa de activación), mejorando así la reactividad del material (H. Fu et al., 2020).

El objetivo del presente trabajo fue acondicionar una zeolita natural mexicana por diferentes métodos y evaluar su eficiencia en la remoción de nitrógeno amoniacal.

Metodología

Acondicionamiento de la zeolita natural

Se ha acondicionado una zeolita natural proveniente de la Mina San Francisco en el Estado de San Luis Potosí por diferentes métodos. La zeolita natural acondicionada fue, mayoritariamente, de tipo Clinoptilolita, la cual fue tamizada a una malla #40 y recibió dos ciclos de lavado con agua desionizada a 135°C y secada en el horno Thermolyne Oven Series 9000 a 80 °C. Se acondicionaron cuatro materiales nanoestructurados a base de zeolita natural (Zn), como se indica a continuación:

Primer método: Zeolita acondicionada con NaCl grado reactivo (ZnNaCl)

El primer método que se llevó a cabo fue el intercambio iónico con una solución de NaCl 2M grado reactivo, colocando la solución con la zeolita en el rotavapor a 39 rpm y 60 °C durante 4 horas, después se lavó al vacío con agua desionizada hasta eliminar todo rastro de cloro y se dejó secando toda la noche en el horno a 80 °C.

Segundo método: Zeolita acondicionada con Sal de mesa (ZnSal)

Para el acondicionamiento de la segunda zeolita se repitió la metodología anterior, pero utilizando una solución 2M de sal de mesa comercial sin yodo ni flúor.

Tercer método: Zeolita con Tratamiento ácido con HCl (ZnCl)

El tercer método que se llevó a cabo fue un tratamiento ácido utilizando una solución 1M de HCl y colocándola junto con la zeolita en el rotavapor a 34 rpm y 70 °C durante 3 horas, después se lavó al vacío con agua desionizada hasta eliminar todo rastro de cloro y se dejó secando toda la noche en el horno a 80 °C.

Cuarto método: Zeolita acondicionada con Bromuro cetitrimetilaonio (ZnBr)

Para el acondicionamiento de la cuarta zeolita se utilizó una solución de bromuro cetiltrimetilamonio al 50% del peso de la zeolita y se mantuvo una agitación junto con la zeolita durante 8 horas continuas a temperatura ambiente (23°C), después se lavó por decantación 5 veces. Luego, se realizaron 5 lavados al vacío, y se dejó secando en el horno a 80°C durante toda la noche.

Caracterización de las zeolitas acondicionadas

Para explicar las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de la zeolita acondicionada se realizaron análisis por las técnicas de: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro marca Philips, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS) con un equipo marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP y Espectroscopía de Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro de infrarrojo de marca Thermo Nicolet modelo 1510, con transformada de Fourier, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}.

Pruebas de adsorción

Inicialmente se realizó una curva de calibración de iones amonio de 0 a 1000 µg/L, con lecturas cada 100 µg/L, utilizando el método del fenol. Para esto, en tubos Hach de 10 mL se colocaron 5 mL de la solución patrón con concentración de 1 mg NH_4^+/L diluida para obtener concentraciones de 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 µg/L. A estos tubos se agregaron 200 µg/L de fenol, 200 µg/L de nitroprusiato de sodio y 500 µg/L de una solución oxidante fresca, se agitaron y se dejaron reposando en la oscuridad durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis a 640 nm en cada una de las muestras, las cuales se llevaron a cabo por duplicado. De esta manera se obtuvo una curva de calibración de iones amonio con un coeficiente de correlación de 0.9914.

Para determinar los mecanismos del proceso de adsorción de amonio con las zeolitas acondicionadas se realizaron pruebas en lote usando una solución de hidróxido de amonio diluido, con el fin de determinar la mejor zeolita acondicionada.

Se realizaron pruebas de adsorción utilizando 0.25 g de cada zeolita: (ZN), (ZnNaCl), (ZnSal), (ZnHCl) y (ZnBr). A cada matraz se agregaron 25 ml de una solución de iones amonio con una concentración inicial de 40 ppm y se dejaron agitando por 8 y 24 h. Una vez pasado este tiempo, se separó la zeolita de la solución y se determinó la concentración de iones amonio con el método ya descrito.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

Caracterización por SEM/EDS

En la figura 1 se presentan los resultados del análisis SEM/EDS de la muestra ZnNaCl. En la Figura 1a se muestra la micrografía a 3000 aumentos y se puede observar una morfología irregular, característica de la superficie de una zeolita natural.

En las figuras 1b y 1c, se presenta el análisis por EDS, en donde se muestra el porcentaje en peso de todos los elementos presentes en la zeolita y tras el acondicionamiento con Na, este elemento aparece en un porcentaje cercano al 3.0 %, el cual es un porcentaje mayor al encontrado para los otros cationes de compensación (Mg, Ca y K).

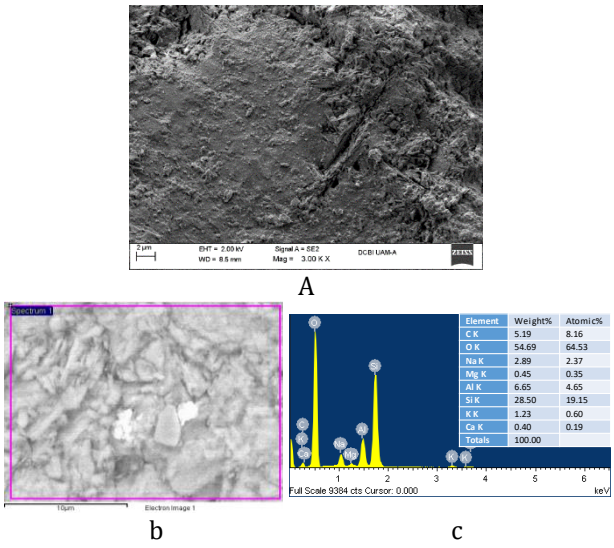


Figura 1. Análisis SEM/EDS de la muestra ZnNaCl a) Micrografía a 3000 X, b) zona de análisis y c) Análisis elemental por EDS.

En la figura 2, se presentan los resultados del análisis SEM/EDS de la muestra ZnSal intercambiada con sal de mesa. La figura 2a presenta la micrografía a 3000 aumentos y nuevamente es posible observar la morfología irregular característica de la superficie de una zeolita natural.

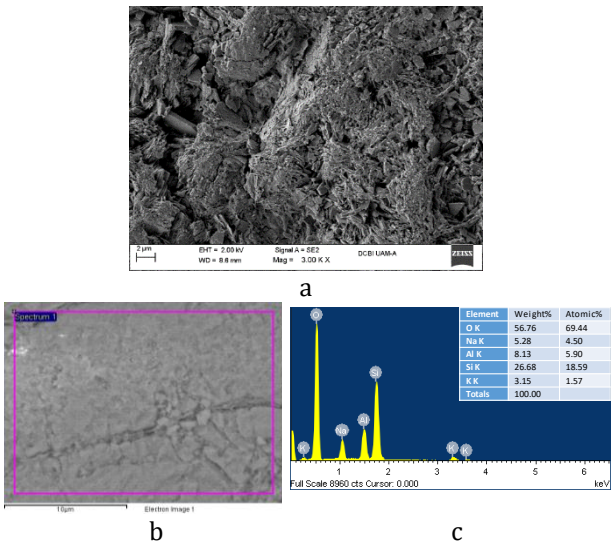


Figura 2. Análisis SEM/EDS de la muestra ZnSal, a) Micrografía a 3000 X, b) zona de análisis y c) Análisis elemental por EDS.

En las figuras 2b y 2c, se presenta el análisis elemental por EDS, en donde, tras el acondicionamiento con sal de mesa, el Na aparece en un porcentaje mayor al 5.0 %, con lo que se puede concluir que hubo un mayor porcentaje de intercambio en esta muestra.

En la figura 3 se presentan los resultados del análisis SEM/EDS de la muestra tratada con ácido ZnHCl. En la figura 3a se muestra la micrografía a 1000 aumentos y en las figuras 3b y 3c, se presentan los resultados del análisis elemental por EDS, donde, tras el tratamiento ácido, el Na no aparece y también se observa una ligera disminución en el porcentaje de Al, por lo que podría sugerir una ligera desaluminización de la zeolita.

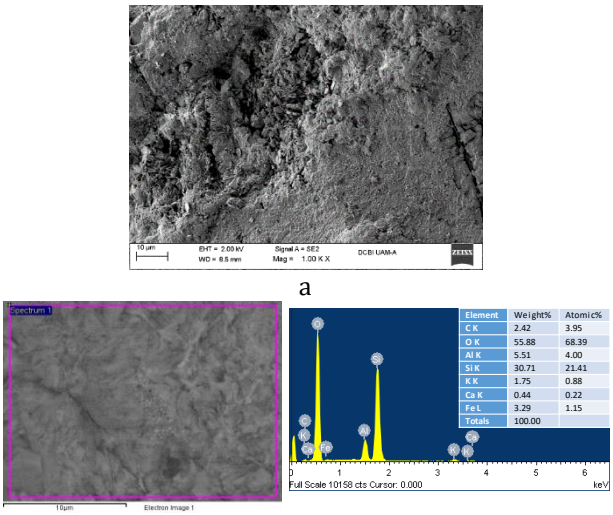


Figura 3. Análisis SEM/EDS de la muestra ZnHCl, a) Micrografía a 3000 X, b) zona de análisis y c) Análisis elemental por EDS

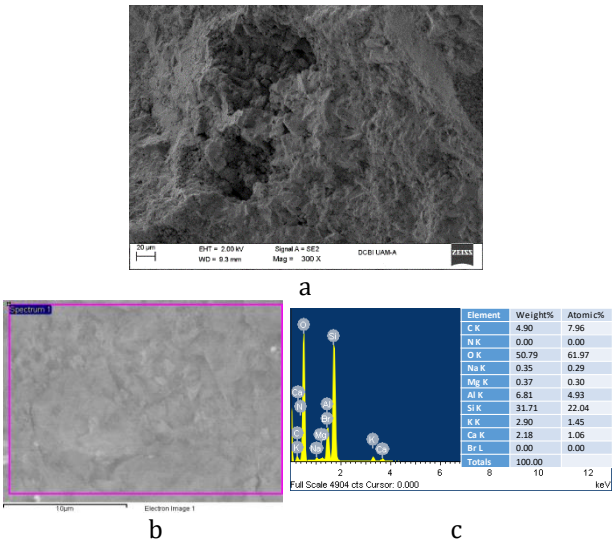


Figura 4. Análisis SEM/EDS de la muestra ZnBr, a) Micrografía a 3000 X, b) zona de análisis y c) Análisis elemental por EDS

En la figura 4 se presentan los resultados del análisis SEM/EDS de la muestra ZnBr. Por su parte, en la Figura 4a se muestra la micrografía a 300 aumentos y en las figuras 4b y 4c, se presentan los resultados del análisis elemental por EDS, en donde se observó que, después de este acondicionamiento, incrementó la concentración de los cationes de compensación K y Ca y no se encontró ni N ni Br y se incrementó el contenido de C.

Caracterización por XRD

Los resultados de XRD permitieron comprobar la cristalinidad de la zeolita natural. El primer patrón de difracción de la figura 5, correspondiente al material ZN, las fases cristalinas que se lograron identificar fueron la clinoptilolita cálcica y la heulandita, principalmente (Nuñez et al., 2019). Los difractogramas de las muestras con los diferentes acondicionamientos no modificaron la estructura cristalina de la zeolita y solo se comprobó una mayor intensidad en algunos picos de difracción, además de la presencia de algunos picos satélite que no se pudieron identificar.

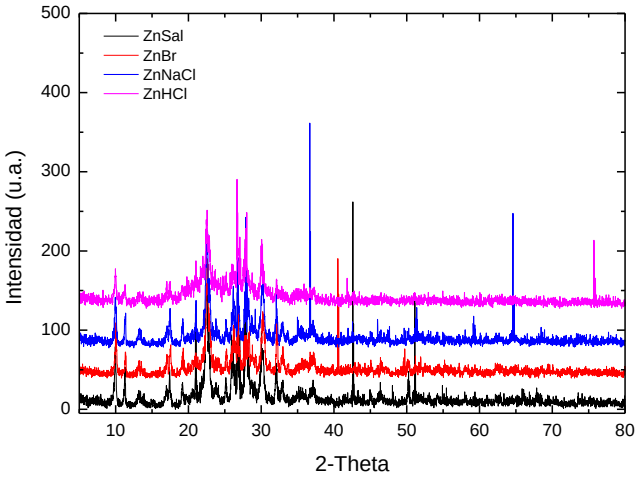


Figura 5. Difractogramas XRD de la zeolita natutal Zn y las acondicionadas: ZnNaCl, ZnSal, ZnHCl y ZnBr.

Caracterización por FTIR

En la figura 6 se muestran los espectros de FTIR, tanto de la ZN como de las zeolitas acondicionadas, donde se observa que las muestras acondicionadas 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 450cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica. A 1012 cm^{-1} es de una vibración interna del modo de estiramiento del tetraedro TO_4.

Las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo de estiramiento del enlace O-T-O (Velasco-Maldonado, et al., 2018, Quintero et al., 2012). Esto corrobora los resultados obtenidos por XRD, ya que la estructura de la zeolita no se modificó con los diferentes acondicionamientos.

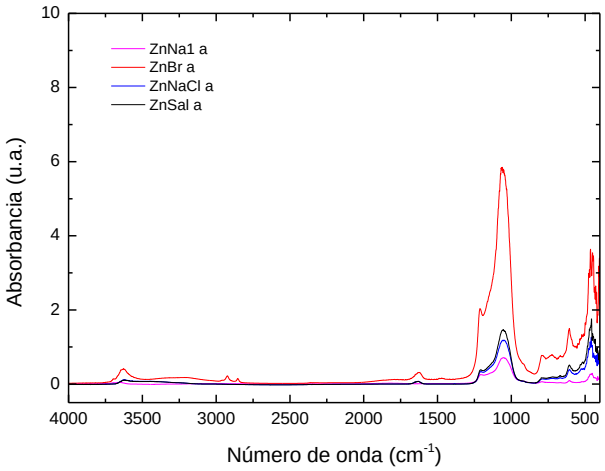


Figura 6. Espectros de FTIR de la zeolita natutal Zn y las acondicionadas: ZnNaCl, ZnSal, ZnHCl y ZnBr.

Resultados de Adsorción

En la tabla 1, se muestran las concentraciones del ion amonio obtenidas en las pruebas de adsorción con cada uno de los materiales acondicionados. Los resultados se presentan con la dilución correspondiente dada la curva de calibración realizada, tomando como concentración inicial 12.30 ppm de iones amonio. Los resultados muestran que el equilibrio de adsorción prácticamente se alcanza a las 8 h y al cabo de 24 h ya prácticamente no hay cambio. Es importante destacar que el material que logró la mayor remoción de iones amonio fue aquella acondicionada con el tratamiento ácido (ZnHCl), seguida de la zeolita acondicionada con sal de mesa (ZnSal).

Tabla 1. Efecto del tipo de material adsorbente frente a la capacidad de adsorción.

Adsorbente	$C_{final\ 8h}$ (ppm)	$C_{final\ 24\ h}$ (ppm)	Adsorción (%)
Zn	2.832	2.8876	76.98
ZnNaCl	0.546	0.453	95.56
ZnSal	0.8293	0.6752	93.26
ZnHCl	0.3004	0.353	97.56
ZnBr	3.0498	3.4891	75.21

La mayor capacidad de adsorción de las zeolitas acondicionadas con Na (ZnNaCl y ZnSal) podría estar relacionada con el aumento en las capacidades de intercambio iónico de las muestras del ion Na^+ por el ion NH_4^+ y en el caso de la zeolita ZnHCl, se puede deber a el enriquecimiento en diferentes tipos de grupos funcionales activos Al–OH y Si–OH, pero principalmente los grupos silanoles porque como se mencionó en el análisis elemental disminuyo la presencia de aluminio tras el acondicionamiento favoreciendo el enriquecimiento de Si-OH (Abukhadra et al., 2020).

Conclusiones

Los resultados de SEM/EDS, XRD y FTIR permitieron corroborar que las zeolitas naturales empleadas en este estudio estaban constituidas principalmente por la fase cristalina tipo clinoptilolita, y, adicionalmente se demostró que los métodos de acondicionamiento estudiados no modificaron su estructura cristalina.

Los estudios de adsorción permitieron identificar que la zeolita con tratamiento ácido (ZnHCl), fue el material que mejor adsorbió los iones amonio en solución, probablemente por los grupos silanoles de la zeolita y las zeolitas intercambiadas con sales de sodio también presentaron altos porcentajes de remoción, por lo que estos materiales tienen un alto potencial para la remoción de iones amonio en el agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Abukhadra, M.R., Basyouny, M.G., El-Sherbeeny, A.M., El-Meligy, M.A. (2020). The effect of different green alkali modification processes on the clinoptilolite surface as adsorbent for ammonium ions; characterization and application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 300: 110145, 1-12.

Alvarado-Ibarra, J., Terán-Samaniego, K., Vargas-Hernández, D., & Laura Bautista-Olivas, A. (2020). Clinoptilolita natural mexicana tratada con plata para remover DDD en agua. *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*, XXII (3).

Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., & Lee, S. S. (2020). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of Hazardous Materials,* 393: 122481. 1-10.

Labastida-Nuñez, I. Velasco-Perez, M., Alvarez-Dosamante, K. G. (2019). Clinoptilolite modified by calcium and hydroxyl ions for removal of fluoride from aqueous solution. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series,* 1221: 012064, 1-8.

Montalvo, S., Huiliñir, C., Borja, R., Sánchez, E., & Herrmann, C. (2020). Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters – A review. *Bioresource Technology*, 301: 122808. 1-10.

Quintero, M., Perez, M., Meléndez, H., Rondon, J., & Imbert, F. (2012). Síntesis y caracterización de la zeolita Beta. *Avances en Química*, 7: 223-226.

Tasić, Ž. Z., Bogdanović, G. D., & Antonijević, M. M. (2019). Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining,* 55: 67–79.

Velasco-Maldonado P., Hernández-Montoya V., Montes-Morán, Rangel-Vázquez, Pérez-Cruz, M.A. (2018). Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment. *Applied Surface Science*, 434: 1193-1199.

Yellezuome, D., Zhu, X., Wang, Z., & Liu, R. (2022). Mitigation of ammonia inhibition in anaerobic digestion of nitrogen-rich substrates for biogas production by ammonia stripping: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112043: 1-14.

Zhang, S., Hu, W., Feng, C., Zhao, Y., Zhu, M., & Tong, S. (2019). Simultaneous removal of ammonia, phosphate and COD from slaughterhouse wastewater by natural zeolite. *AIP Conference Proceedings*, 2106, 020006: 1-7.

Evaluación de tanques agitados equipados con deflectores tubulares mediante PIV y modelos numéricos

Lugo Hinojosa Jesus Eduardo[1], Yáñez Varela Juan Antonio[2], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[3], Mendoza Escamilla Víctor Xiunel[3], Gonzales Neria Israel[4], Escárcega Ramírez Clara Guadalupe[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, posgrado en ingeniería de procesos. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Unidad de Estudios Superiores Tultitlán de la Universidad Mexiquense del Bicentenario, Tultitlán Estado de México, C.P. 54910 México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana. Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[4]Universidad Tecnológica de Nezahualcóyotl. División de Gestión de Producción. Nezahualcóyotl, Estado de México C.P. 57000, México

*Autor para correspondencia: jesedulugo@yahoo.com.mx ORCID *:0000-0002-0427-2922

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
18/octubre/2024

Palabras clave:
Tanques agitados, turbulencia, mezclado

Keywords:
Stirred tanks, turbulence, mixing

RESUMEN

Los tanques agitados son vitales en la industria para mejorar la transferencia de masa y calor. Los deflectores tubulares, alternativa a los convencionales, reducen el consumo de energía y mejoran el flujo, aumentando la eficiencia del mezclado. Este estudio compara su comportamiento usando modelos de turbulencia y mediciones de PIV. Los resultados indican que los deflectores tubulares alteran los patrones de flujo, especialmente en la zona superior del tanque. Se observa un aumento del 18% en la eficiencia energética cerca del impulsor. Estos hallazgos resaltan el potencial de los deflectores tubulares para optimizar los tanques agitados en diversas aplicaciones industriales. La comprensión de su impacto en el rendimiento de los tanques es crucial para mejorar los procesos industriales y la eficiencia de mezclado.

ABSTRACT

Stirred tanks are vital in industry for enhancing mass and heat transfer. Tubular baffles, an alternative to conventional ones, reduce energy consumption and improve flow, enhancing mixing efficiency. This study compares their behavior using turbulence models and PIV measurements. Results indicate that tubular baffles alter flow patterns, especially in the tank's upper zone. An 18% increase in energy efficiency near the impeller is observed. These findings underscore the potential of tubular baffles to optimize stirred tanks in various industrial applications. Understanding their impact on tank performance is crucial for enhancing industrial processes and mixing efficiency.

Introducción

Los tanques agitados mecánicamente son ampliamente empleados en la industria para optimizar procesos que implican transferencia de calor y masa (Silva Rosa & Moraes Junior, 2017). Estos tanques consisten principalmente de tres componentes: el tanque, que contendrá el fluido a procesar y típicamente posee una forma cilíndrica con un fondo plano o cóncavo; el sistema de agitación, compuesto generalmente por un motor, un eje y uno o más impulsores, que suministra energía al fluido; y los deflectores, ubicadas dentro del tanque para modificar el flujo del fluido (Fan et al., 2021). Estas últimas se emplean para transformar la componente tangencial de la velocidad en una componente axial, especialmente en condiciones turbulentas, y evitan la formación de vórtices en la superficie libre del líquido, lo cual es perjudicial para los procesos de mezcla (Paul et al., 2004).

Al seleccionar componentes para un tanque agitado, es crucial considerar tanto los requerimientos del proceso como la eficiencia energética del sistema. En este contexto, la elección de los deflectores se ha destacado como una alternativa promisoria, ya que, junto con los impulsores, influencian los patrones de flujo y la eficiencia de mezcla en todo el tanque (Kresta et al., 2016). Por ejemplo, los deflectores tubulares presentan una alternativa a los deflectores convencionales pues han demostrado reducir el consumo de energía y promover una mezcla más homogénea (Major-Godlewska & Karcz, 2018). Sin embargo, se requiere una investigación exhaustiva para comprender plenamente su impacto, lo que implica el empleo de técnicas de medición experimental como la Velocimetría por Imágenes de Partículas (PIV) para analizar los campos de velocidad y los patrones de flujo generados por estos dispositivos (Mendoza-Escamilla et al., 2018).

Un estudio propuesto por (Bhattacharya & Kresta, 2002)se enfoca en evaluar el desempeño de los deflectores en un tanque agitado mediante el análisis del chorro de descarga producido por el impulsor. El chorro, ascendiendo a lo largo de las paredes del tanque con el auxilio de los deflectores, exhibe un perfil de velocidad ascendente que experimenta un cambio de signo a medida que se acerca al centro del tanque, fenómeno relacionado con la presencia de un bucle de circulación en la zona intermedia de los deflectores y el centro del tanque.

Posteriormente (Machado et al., 2013) utilizaron este perfil de velocidad para determinar el régimen de turbulencia en diferentes alturas del tanque, comparando los resultados experimentales obtenidos con PIV.

El estudio concluyó que, para alcanzar una turbulencia adecuada en zonas superiores del tanque, sería necesario incrementar el número de Reynolds (*Re*) mayores a $1*10^6$. Esto resalta la importancia de mantener condiciones turbulentas para asegurar una mezcla efectiva en todo el tanque y evitar problemas asociados con regímenes transicionales.

En resumen, este estudio investiga y compara el rendimiento de deflectores tubulares frente contra los deflectores convencionales en tanques agitados. Se emplean modelos de turbulencia y métodos experimentales avanzados con el propósito de brindar una comprensión más profunda sobre cómo los deflectores tubulares pueden influir en la eficiencia y el rendimiento de los tanques agitados.

Metodología

Descripción del tanque y geometría de los deflectores empleados

El tanque agitado utilizado en este proyecto tiene forma cilíndrica con un diámetro (*T*) de 25 cm y fondo plano, con una altura (*H*) de 25 cm, lo que resulta en una capacidad de 12 litros. En este estudio, se investigó el reemplazo de deflectores convencionales (DP), que tienen una anchura de 1/10 *T*, con una configuración de deflectores tubulares formada por 4 deflectores tubulares (4DT). Cada conjunto de deflectores tubulares consiste en 4 tubos con un diámetro de 1/4 de pulgada, con una separación de 0.5 mm entre cada tubo. Las configuraciones de deflectores probadas se ilustran en la figura 1.

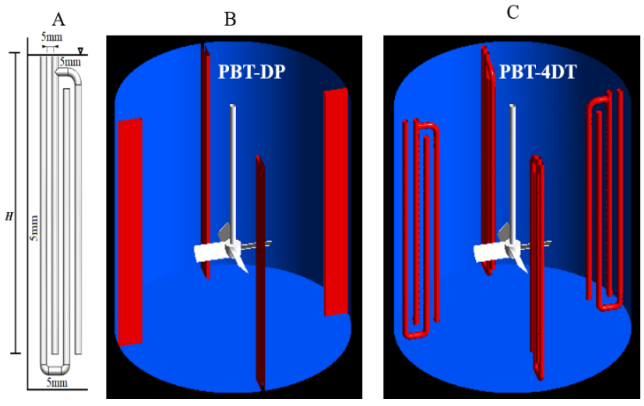


Figura 1. Casos empleados en este trabajo

El sistema de agitación comprende un impulsor de paletas inclinadas (PBT) con un diámetro (*d*) y una distancia al fondo del tanque (*c*) de 1/3 T. Este impulsor está conectado a un motor de velocidad variable a través de un eje para transmitir energía mecánica al fluido.

Velocimetría por Imágenes de Partículas PIV

Las mediciones de velocidad en el tanque agitado se llevaron a cabo utilizando un sistema 2D-PIV de TSI Incorporated, que incluye un láser de Nd:YAG pulsado que duplica su frecuencia y produce dos haces de capas con una precisión de 75 mJ a 532 nm. Un arreglo óptico genera un haz láser con un grosor de aproximadamente 1 mm, que proporciona iluminación al área de interés resaltada en verde en la figura 2. se obtuvieron planos en zonas de interés: en la zona de descarga del impulsor, donde se esperan velocidades más altas y en la parte superior del tanque, donde la velocidad es notablemente baja y pueden formarse áreas estancadas.

Para garantizar la uniformidad en la posición del impulsor en todas las imágenes, se utilizó un codificador de ejes para generar una señal de disparo para la cámara. Se capturaron pares de imágenes con un retardo de tiempo de 50 µs. La configuración entre la cámara y el láser permitió la captura del plano justo cuando las palas del impulsor se alineaban con los deflectores en cada ocasión. Las partículas trazadoras utilizadas eran esferas de vidrio huecas recubiertas con plata, con un diámetro de 8 a 12 µm. El campo de flujo promedio se calculó mediante el análisis de 800 imágenes secuenciales con el software Insight 4G.

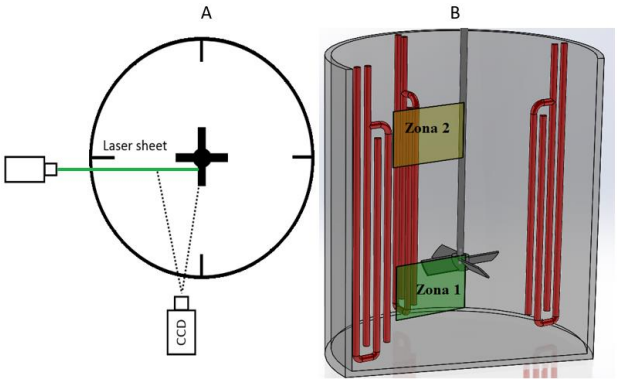


Figura 2. A) Configuración del CCD y del arreglo láser B) Regiones de interés para obtener el campo de velocidad promedio.

Modelos de turbulencia

Este estudio investiga la eficacia de diferentes modelos de turbulencia en la descripción del flujo en tanques agitados, como se detalla en la tabla 1. El modelo *k-ε*, ampliamente empleado en la industria debido a su fiabilidad y eficiencia computacional (Aubin et al., 2004), enfrenta desafíos con gradientes de presión adversos. Este modelo aborda la energía cinética turbulenta (k) y su disipación (ε) mediante dos ecuaciones, considerando efectos convectivos y difusivos.

Es adecuado para flujos de alto número de Reynolds, compresibles o incompresibles, y utiliza funciones de pared para modelar con precisión el flujo cercano a las fronteras. La variante *k-ε realizable* mejora su desempeño en situaciones específicas, como los chorros turbulentos. Por otro lado, el modelo k-ω calcula la tasa de disipación específica de energía cinética turbulenta (ω). Es más sensible a las condiciones iniciales que el modelo *k-ε*, pero ofrece mayor precisión en regiones con recirculación, cercanas a paredes sólidas y en flujos internos, curvaturas pronunciadas, separaciones y chorros (Davidson, 2015).

Tabla 1. Modelos de turbulencia RANS.

k-ε realizable	
$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k)=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_i}+G_k-\rho\varepsilon$	Energía cinética turbulenta
$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \varepsilon)=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i}+\rho C_1 S_\varepsilon-\rho C_2\left(\frac{\varepsilon^2}{k+\sqrt{v\varepsilon}}\right)$	Tasa de disipación de energía cinética
$\mu_t=C_\mu\rho\frac{k^2}{\varepsilon}$	Viscosidad turbulenta
$C_{1\varepsilon}=1.44\ C_2=1.9\ \sigma_k=1.0\ \sigma_\varepsilon=1.2$	Constantes del modelo
k-ω standard	
$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k)=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_i}+G_k-\rho\beta^* k\omega$	Energía cinética turbulenta
$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \omega)=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_\omega}\right)\frac{\partial k}{\partial x_i}+\alpha\frac{\omega}{k}G_k-\rho\beta\omega^2$	Tasa específica de disipación de energía cinética turbulenta
$\mu_t=\rho\frac{k}{\omega}$	Viscosidad turbulenta
$\alpha_\infty^*=1\ \alpha_\infty=0.52\ \alpha_0=\frac{1}{9}\ \beta=\beta_0 f_\beta\ \beta_\infty^*=0.09\ \beta_i=0.072\ R_\beta=8$ $R_k=6\ \ R_\omega=2.95\ \ \zeta^*=1.5\ \ M_{t0}=0.25\ \ \sigma_k=2.0\ \ \sigma_\omega=2.0$	Constantes del modelo

Evaluación de tanques agitados

El número de potencia (N_P) relaciona las fuerzas que se resiste al movimiento del fluido con las fuerzas inerciales y puede describirse con la ecuación (1).

$$N_P=\frac{P}{\rho N^3 D^5} \qquad (1)$$

Donde P es la potencia que se aplica a un impulsor. D es el diámetro del impulsor, ρ es la densidad del fluido y N es la velocidad de rotación del impulsor. La potencia entregada al fluido es producto de la velocidad del impulsor y el torque (τ) $P = 2\pi N\tau$.

El número de bombeo (N_Q) relaciona el caudal y la geometría del impulsor (2).

$$N_Q = \frac{Q}{ND^3} \qquad (2)$$

Donde Q es el caudal que es descargado a través del área efectiva de un impulsor generada al girar, N es la velocidad de rotación del impulsor y D es el diámetro del impulsor.

Para evaluar la calidad del mezclado se emplea la eficiencia de bombeo (η_E) que relaciona el número de bombeo con el número de potencia (3).

$$\eta_E = \frac{N_Q}{N_P} \qquad (3)$$

Para realizar la medición experimental del torque se empleó un medidor de torque dinámico Futek® al eje de rotación acoplada a una computadora en la que son procesadas mediante el software SENSIT®. Se tomaron 12 000 datos y posteriormente promediándolos para los diferentes casos, estos datos se compararon con los datos obtenidos de las simulaciones numéricas.

Chorro de pared

El análisis del chorro de pared proporciona un método efectivo para evaluar el desarrollo del flujo completamente turbulento en el volumen del tanque. En tanques agitados, se genera un chorro de pared tridimensional vertical a lo largo de la pared y frente a los deflectores, como se muestra en la figura 3, según lo investigado por (Bhattacharya & Kresta, 2002). Las escalas turbulentas para estos chorros de pared están claramente definidas con las características de velocidad y longitud, representadas por la velocidad máxima local (U_m) y la mitad del ancho del chorro ($b_{1/2}$). Este último se define como la distancia radial desde U_m donde la velocidad (U) es la mitad de U_m.

El mismo enfoque de escalado se ha aplicado al flujo en el tanque agitado, aunque se han realizado ajustes en las condiciones de contorno para tener en cuenta la recirculación del flujo (Machado et al., 2013). Las simulaciones CFD han demostrado que la velocidad axial en cualquier altura del tanque aumenta hasta alcanzar su valor máximo U_m a una distancia adimensional específica de la pared del tanque.

En esta región del flujo, los perfiles de velocidad se asemejan a los de una capa límite.

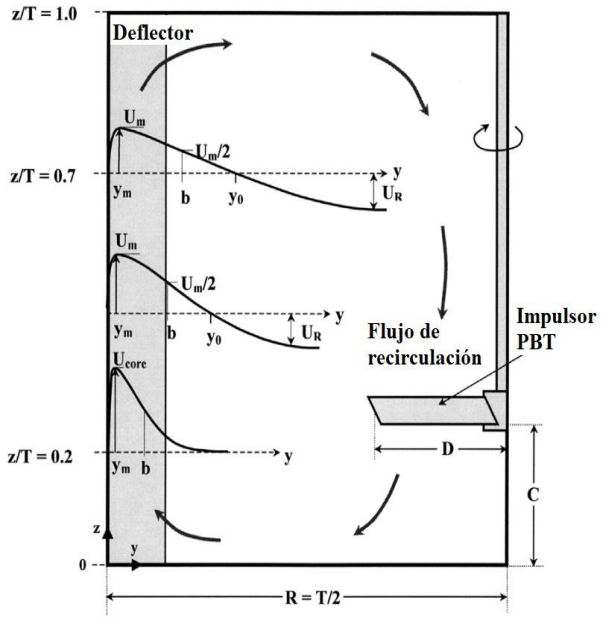


Figura 3. Perfiles de velocidad del chorro de pared en deferentes posiciones axiales *(Bhattacharya & Kresta, 2002)*.

A medida que nos alejamos de la pared del tanque, el perfil de velocidad disminuye y, en una posición radial determinada, la velocidad cambia de dirección, aproximándose asintóticamente a la velocidad de recirculación (U_R). (Machado et al., 2013) aplicaron la teoría del chorro de pared para caracterizar esta circulación vertical en un tanque agitado, describiendo los perfiles experimentales para varios impulsores axiales en diversas separaciones mediante una solución de similitud expresada por la ec. (4).

$$\frac{U}{U_m} = 1 - Btanh^2\,[\Phi(\eta - \delta)] \qquad (4)$$

Donde B se utiliza para capturar la velocidad de recirculación en valores grandes de η.

$$\mathrm{B} = 1 - \left(\frac{U_R}{U_m}\right) \qquad (4)$$

El parámetro Φ asegura que la solución pase por el punto (1, 0.5) cuando b=η. Los perfiles de velocidad adimensionales son auto conservantes en cualquier posición axial del flujo (z/T), siempre y cuando el flujo permanezca completamente turbulento. Por lo tanto, las características del flujo turbulento en el volumen del tanque están principalmente determinadas por el decaimiento del chorro de pared como se muestra en la figura 4.

El grado de autoconservación en los perfiles de velocidad puede utilizarse para determinar los límites de la turbulencia completamente desarrollada en el volumen del tanque, incluso cuando las velocidades locales disminuyen considerablemente.

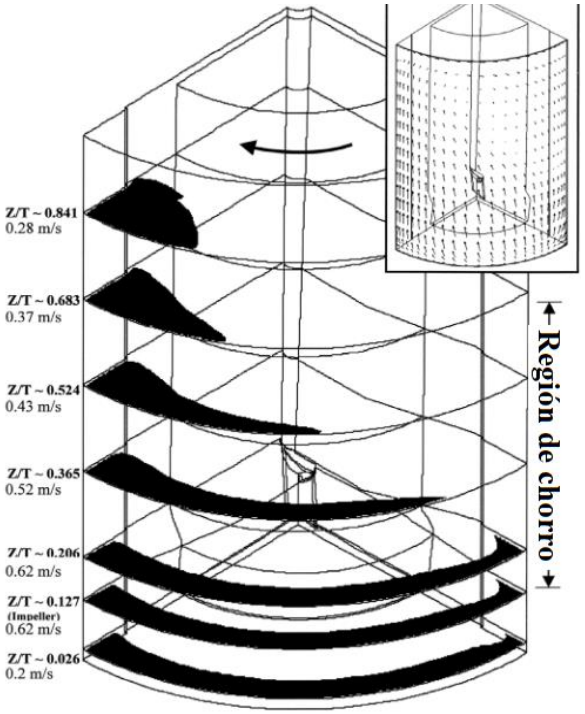


Figura 4. Contornos de velocidad axial a diferentes alturas del tanque (Bhattacharya & Kresta, 2002).

Resultados y discusión

Validación

En simulaciones numéricas, lograr un equilibrio adecuado entre la densidad de la malla y el nivel deseado de precisión es crucial. Para garantizar la independencia de la malla, es fundamental investigar parámetros locales en áreas donde existan datos experimentales disponibles en la literatura. En el contexto de PBT-DP, los resultados de las simulaciones computacionales se compararon con lecturas experimentales basadas en PIV en tres zonas específicas: a 3 mm debajo del impulsor, a 3 mm de la punta del impulsor y a 3 mm más allá del impulsor.

En la figura 5 se presentan los resultados de la simulación para los mismos perfiles informados por (Mendoza-Escamilla et al., 2018). Para permitir el análisis y la comparación con otros casos, las velocidades se han normalizado dividiéndolas por la velocidad de la punta del impulsor ($Vtip=\pi ND$), mientras que la coordenada radial se ha normalizado en función del diámetro del tanque.

En la figura 5 se predice la velocidad axial en la descarga del impulsor mediante los modelos de CFD.

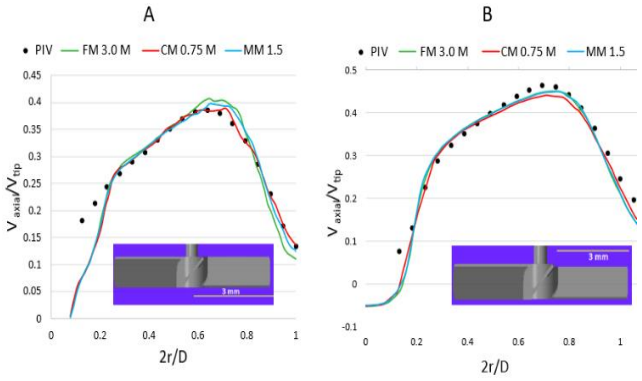


Figura 5. Perfiles de velocidad axial en regiones circundantes al impulsor.

Los resultados sugieren que el modelo de CFD proporciona predicciones lo suficientemente precisas de la velocidad axial en un área de alta velocidad. Por lo tanto, se concluye que la implementación de mallas excesivamente densas es innecesaria, ya que las predicciones de velocidad axial son aceptables con una densidad de malla moderada.

Debido a las limitaciones inherentes de la metodología de medición PIV, la evaluación de los campos de velocidad se restringe a casos con cuatro deflectores tubulares. En este estudio, se presentan planos de velocidad axial ubicados en sectores significativos, incluyendo la descarga del impulsor (zona 1) y la región superior del tanque (zona 2). Se analizaron perfiles de velocidad en cada una de estas regiones y se compararon con diversos modelos de turbulencia.

La figura 6 ilustra el área de descarga del impulsor. El modelo de turbulencia *k-ε* realizable predice con precisión la velocidad axial en regiones con gradientes más pronunciados por el barrido del impulsor. No obstante, el modelo *k-ω* estándar subestima el valor máximo de velocidad axial en esta región.

En la parte superior del tanque, donde los gradientes de velocidad son menos pronunciados y lejos del impulsor, los perfiles de velocidad axial y radial obtenidos con PIV solo pueden ser predichos con precisión por el modelo *k-ε* realizable.

El modelo *k-ω* estándar no logra predecir estos componentes de velocidad en esta zona, posiblemente debido a la naturaleza del flujo, aspecto que se discutirá más adelante.

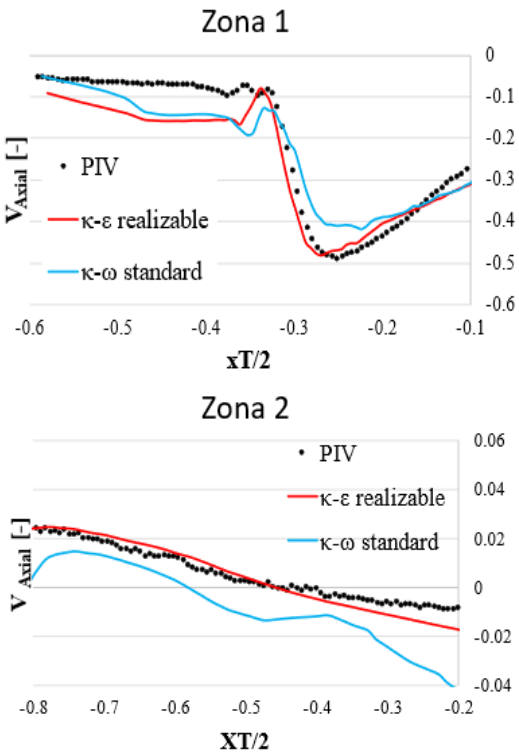


Figura 6. Perfiles de velocidad axial en diferentes zonas del tanque obtenidos con CFD y PIV.

La figura 7 exhibe planos de velocidad axial en proximidad al impulsor utilizando dos modelos de turbulencia. Ambos modelos predicen con precisión la región con los gradientes de velocidad más pronunciados, los cuales se observan en la punta del impulsor y se extienden hacia su parte inferior.

No obstante, el modelo *k-ω* estándar predicen una región de descarga del impulsor considerablemente más amplia en comparación con los resultados experimentales, mientras que el modelo *k-ε* realizable se ajusta más estrechamente a los datos observados.

En la zona superior del tanque, alejada del impulsor y cercana a los deflectores donde se esperan gradientes de velocidad más bajos, se presentan planos de velocidad axial en la figura 7. Estas condiciones pueden influir en la turbulencia del flujo, lo que complica la capacidad de los modelos para predecir el comportamiento del fluido en esta región.

Los resultados para la velocidad axial indican que solo el modelo k-ε realizable logra predecir adecuadamente este componente de velocidad en esta zona. Por el contrario, el modelo k-ω estándar no puede predecir con precisión la velocidad axial en esta área.

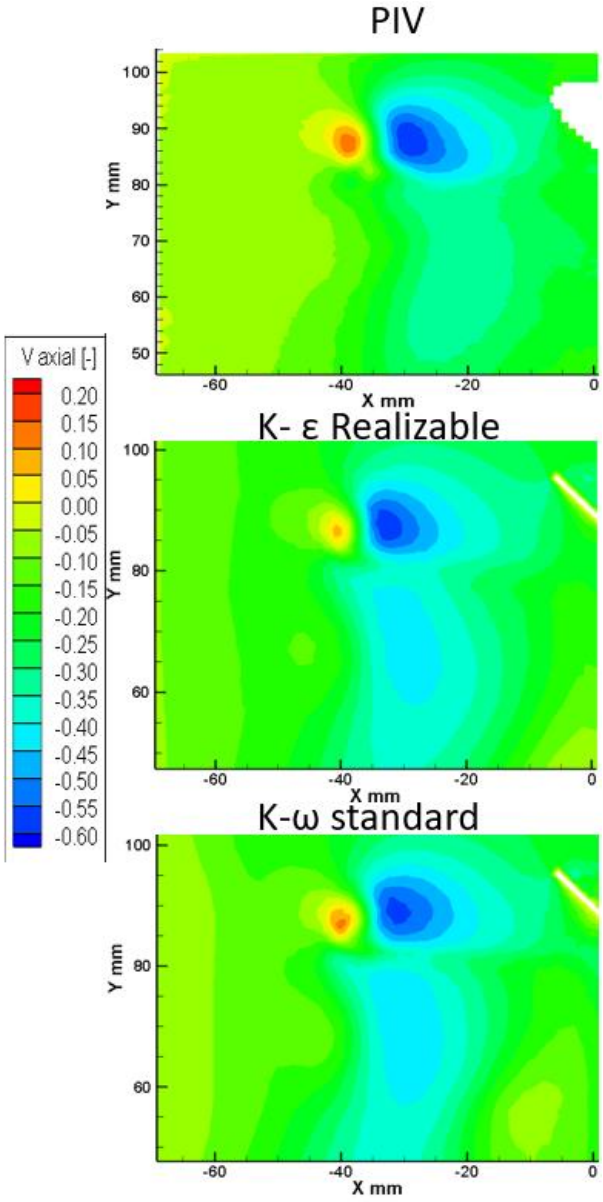


Figura 7. Planos de velocidad axial adimencionalizada obtenidos en la zona de descarga del impulsor (zona 1).

Es relevante señalar que los resultados experimentales no pueden ser correctamente anticipados por ningún modelo de turbulencia.

Aunque el modelo k-ε realizable sobreestima una zona cercana al fondo del plano, los tres modelos encuentran dificultades al aplicarse bajo estas condiciones específicas.

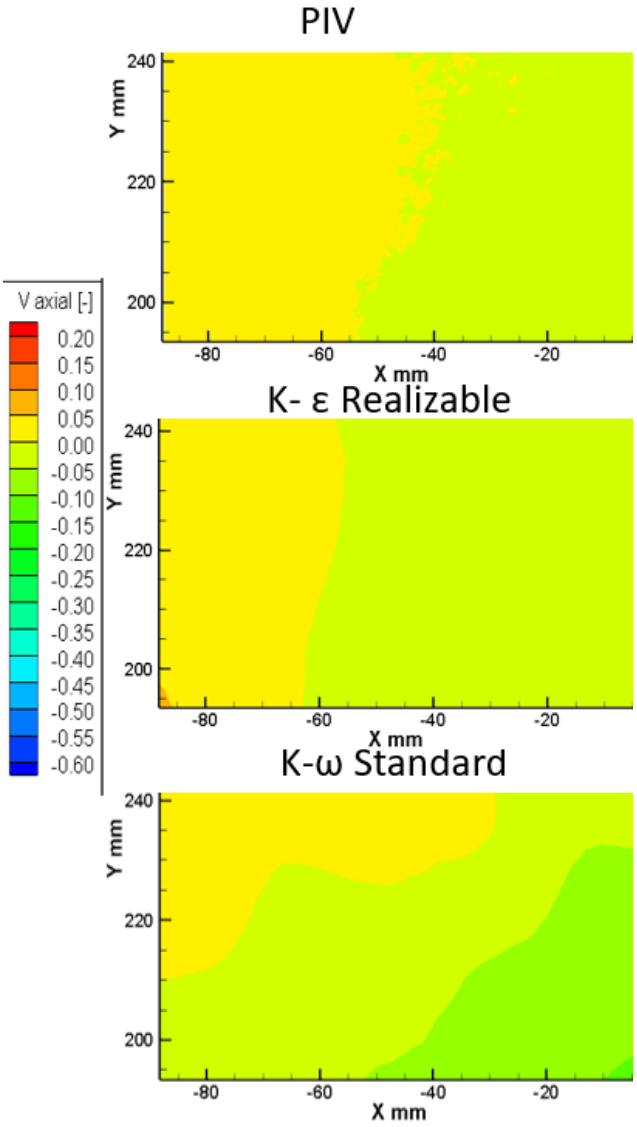


Figura 8. Planos de velocidad axial adimencionalizada obtenidos en la zona superior del tanque (zona 2).

Comparación de deflectores tubulares

En la tabla 2 se presentan los parámetros de consumo de energía para la agitación y el bombeo para diferentes disposiciones propuestas en este trabajo. El caso de evaluación, PBT-DP, representa la disposición más común con deflectores planos. En el caso de PBT-4DT, donde los deflectores convencionales son reemplazados por 4 deflectores tubulares, se observa una disminución del 11% en el consumo de energía.

Por otro lado, al reemplazar los deflectores planos por cuatro deflectores tubulares, se registra un aumento del 8% en el bombeo del impulsor.

Estos resultados resaltan que el reemplazo de deflectores tradicionales afecta al flujo volumétrico, ya que promueve una interacción más intensa con el impulsor, pero está limitada a la parte inferior.

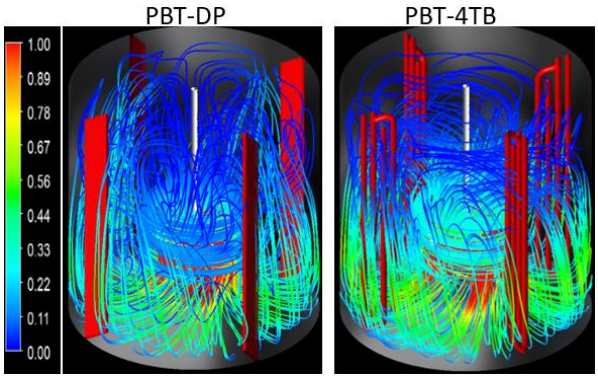
Al evaluar la eficiencia de bombeo (η_E), que está correlacionada con la potencia necesaria (N_P) y el flujo volumétrico (N_Q), se evidencia que la disposición PBT-4TB incrementa la eficiencia en un 18%. Esto sugiere que esta configuración podría ofrecer el rendimiento más alto. Sin embargo, se requiere un análisis exhaustivo para determinar la configuración óptima que pueda proporcionar la mejor eficiencia de mezcla en el tanque.

Tabla 2. Parámetros de números adimensionales de potencia y bombeo para los casos desarrollados en este proyecto.

Caso	N_P CFD	N_P exp	% Error	N_Q	$\eta_E = \frac{N_Q}{N_P}$
PBT-CB	1.18	1.22	3.95	0.79	0.67
PBT-4TB	1.05	1.07	2.44	0.86	0.82

Patrón de flujo generado por los deflectores tubulares

La figura 9 presenta el patrón de flujo generado para la configuración PBT-DP. Se observa que los bucles de circulación se agrupan cerca del impulsor, mientras que hay una circulación ascendente en las áreas cercanas a los deflectores. Esto promueve una mezcla uniforme de elementos en toda la altura del tanque. Se ha demostrado que los deflectores planos transforman la componente tangencial de la velocidad en una componente axial. Sin embargo, al utilizar deflectores tubulares, los bucles de circulación se concentran más alrededor del impulsor, con una mayor intensidad en la parte inferior del tanque y sin extensión a la región superior.



Figuira 9. líneas de corriente desarrolladas dentro del tanque por la interacción del impulsor y los deflectores convencionales y deflectores tubulares.

Además, el uso de deflectores tubulares resulta en la retención de bucles de circulación en un patrón circular alrededor del eje en la sección superior del tanque, lo que podría afectar negativamente el rendimiento del tanque. Como se muestra en la figura 10 la velocidad axial decrece considerablemente en la parte alta del tanque dificultando la homogeneización ya que cualquier reactivo introducido requeriría un tiempo para dispersarse por todo el tanque, este efecto podría ser adverso.

Además, se han identificado zonas de baja circulación cerca de los deflectores ubicados en la parte superior del tanque, lo que podría implicar áreas estancadas. Esto, a su vez, podría tener un impacto negativo en el rendimiento del tanque agitado, ya que prolongaría el tiempo de mezcla y favorecería la formación de áreas estancadas.

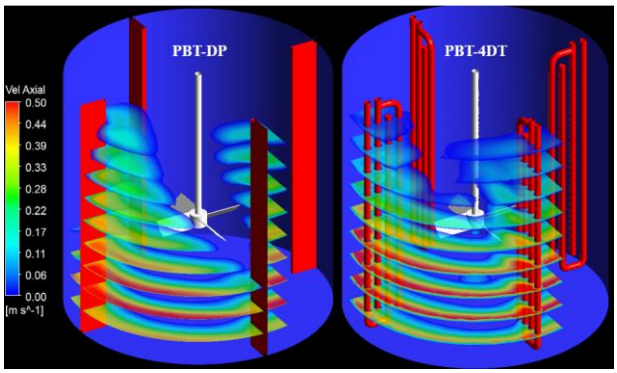


Figura 10. Contornos de velocidad axial en diferentes alturas del tanque obtenidos con los modelos CFD.

Evaluación de la turbulencia en el tanque agitado utilizando perfiles de chorro de pared

La figura 11 muestra el perfil de velocidad adimensional del chorro en el deflector para los diversos diseños experimentales propuestos en este estudio. La línea sólida negra representa el perfil de velocidad esperado descrito por la ecuación (4). Las líneas rojas y azules muestran los límites de confianza obtenidos a partir de la ecuación de un perfil esperado. Si los perfiles de velocidad ascendente del chorro obtenidos en diferentes alturas del tanque están fuera de este intervalo de confianza, se considera que hay un flujo no turbulento. En esta zona, puede estar presente un flujo transicional o laminar.

Para un tanque convencional con cuatro deflectores planos, el perfil de velocidad del chorro ascendente a lo largo del deflector indica que el tanque mantiene un régimen turbulento hasta una altura del 83%.

Sin embargo, a una altura del 92%, el perfil de velocidad sale del intervalo de confianza, lo que sugiere una posible transición a un flujo no turbulento. Estos resultados coinciden con los reportados por (Machado et al., 2013), quienes emplearon un enfoque similar para evaluar la turbulencia bajo condiciones de operación ligeramente diferentes.

Al reemplazar los deflectores convencionales por cuatro deflectores tubulares, se observa una reducción en la altura a la que se detecta la turbulencia. En este caso, la turbulencia solo se observa hasta una altura máxima del 58%. Se recomienda mantener un número constante de deflectores para asegurar un flujo óptimo.

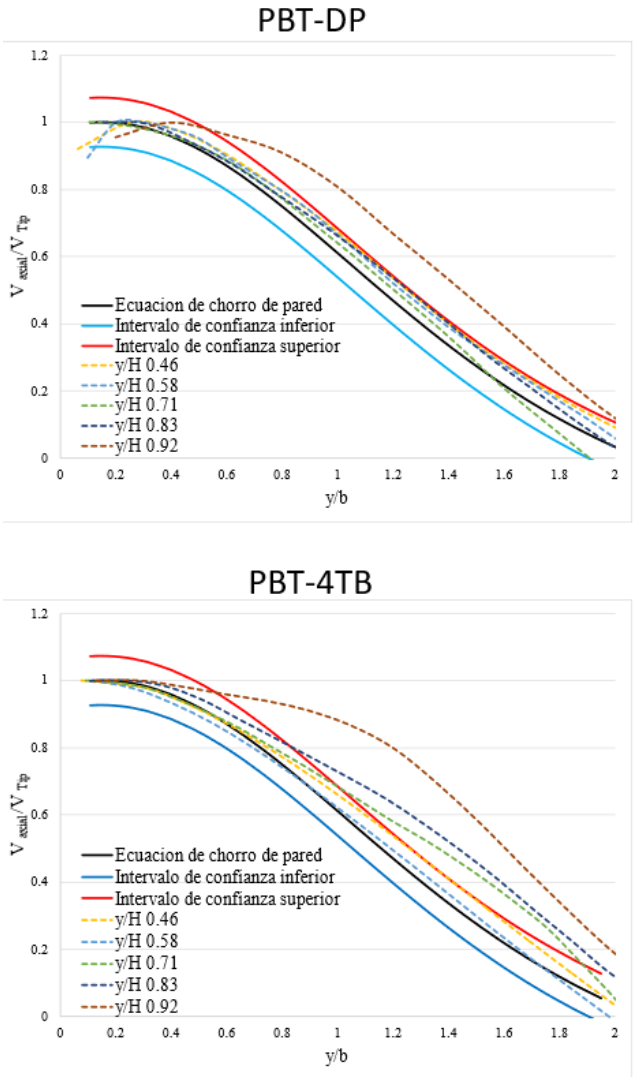


Figura 11. Perfiles de velocidad adimensionales del chorro de descarga del impulsor para los diferentes casos propuestos obtenidos a 5 mm delante de los deflectores.

Conclusiones

El uso de herramientas computacionales como CFD resulta fundamental para prever el comportamiento del fluido en tanques agitados al introducir modificaciones geométricas como los deflectores. Los deflectores tubulares generan patrones de flujo distintos a los de los deflectores planos, lo que incide directamente en el rendimiento del tanque. Aunque los deflectores tubulares ofrecen una ventaja del 20% en la evaluación de parámetros globales como la eficiencia de bombeo, es crucial considerar sus posibles repercusiones negativas en la parte superior del tanque, lo que podría ser desfavorable en ciertas aplicaciones.

Los modelos de turbulencia RANS son ampliamente empleados por su equilibrio entre precisión de resultados y costo computacional. Sin embargo, los modelos evaluados en este estudio muestran deficiencias en la predicción de parámetros turbulentos. A pesar de ello, el modelo *k-ε realizable* logra prever adecuadamente los campos de velocidad, incluso cuando subestima estos parámetros. Esta capacidad ha sido validada por resultados experimentales de PIV, lo que confirma la eficacia del modelo para anticipar patrones de flujo dentro del tanque, incluso en áreas donde las mediciones experimentales no son factibles.

Agradecimientos

El autor Jesús Eduardo Lugo Hinojosa con CVU 1016802, agradece a CONACYT por el apoyo económico brindado a través de la beca de estudios de posgrado

Referencias

Aubin, J., Fletcher, D. F., & Xuereb, C. (2004). Modeling turbulent flow in stirred tanks with CFD: The influence of the modeling approach, turbulence model and numerical scheme. Experimental Thermal and Fluid Science, 28(5), 431–445. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2003.04.001

Bhattacharya, S., & Kresta, S. M. (2002). CFD Simulations of Three-dimensional Wall Jets in a Stirred Tank. In The Canadian Journal of Chemical Engineering (Vol. 80).

Davidson, P. (2015). Turbulence: An Introduction for Scientists and Engineers: Vol. Second edition. OUP Oxford. https://bidi.uam.mx:2048/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=e000xww&AN=1201209&lang=es&site=eds-live&scope=site

Fan, Y., Sun, J., Jin, J., Zhang, H., & Chen, W. (2021). The effect of baffle on flow structures and dynamics stirred by pitch blade turbine. Chemical Engineering Research and Design, 168, 227–238. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.01.017

Kresta, S. M., Arthur W. Etchells, I. I. I., Dickey, D. S., & Atiemo-Obeng, V. A. (2016). Advances in industrial mixing: A companion to the handbook of industrial mixing (1st ed.). John Wiley & Sons.

Machado, M. B., Bittorf, K. J., Roussinova, V. T., & Kresta, S. M. (2013). Transition from turbulent to transitional flow in the top half of a stirred tank. Chemical Engineering Science, 98, 218–230. https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.04.039

Major-Godlewska, M., & Karcz, J. (2018). An effect of the tubular baffle's configuration in an agitated vessel with a high-speed impeller on the power consumption. Chemical Papers, 72(11), 2933–2943. https://doi.org/10.1007/s11696-018-0533-4

Mendoza-Escamilla, V. X., Alonzo-García, A., Mollinedo, H. R., González-Neria, I., Antonio Yáñez-Varela, J., & Martinez-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

Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V., & Kresta, S. (2004). Handbook of industrial mixing: Science and practice. John Wiley & Sons.

Silva Rosa, V., & Moraes Junior, D. (2017). Design of of Heat Heat Transfer Transfer Surfaces Surfaces in in Agitated Agitated Vessels Vessels Design. In Heat Exchangers– Design, Experiment and Simulation (pp. 37–60).

Análisis estadístico para la preparación de adsorbente a base de cáscara de pistache amargo

Rivadeneyra Romero Gabriela[1*], May Lozano Marcos[2], Domenzain González José[1], Elizalde Solís Octavio[3], García Morales Ricardo[3], Martínez-Galero Nelda Xanath[4]

[1]Universidad del Istmo, Instituto de Estudios de la Energía. Cd. Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz, 4a. Sección, Sto. Domingo Tehuantepec, Oaxaca., C.P. 70760. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[3]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.
[4]Universidad del Papaloapan, Instituto de Química Aplicada. Circuito Central #200, colonia Parque Industrial, Tuxtepec, Oaxaca., C.P. 68301. México.

*Autor para correspondencia: profesora.gaby.rivadeneyra@gmail.com ORCID *: 0000-0002-7925-1325

Recibido:
06/mayo/2024

Aceptado:
10/octubre/2024

Palabras clave:
ANOVA,
pistache,
adsorbente

Keywords:
ANOVA,
pistachie,
adsorbent

RESUMEN

El pistache amargo es un árbol nativo que crece en diversas regiones de México y América Central, tanto sus hojas como su corteza se han empleado con fines medicinales y su semilla para la elaboración de diversos productos cosméticos, sin embargo, la cáscara no presenta, hasta el momento, un uso comercial, por lo cual en la presente investigación se tuvo como objetivo realizar un análisis estadístico de dos factores involucrados en la preparación de carbón activado empleando cáscara de pistache amargo como precursor mediante activación básica. El proceso para la obtención de adsorbente constó de cuatro etapas; mediante una ANOVA y mediante prueba de medias se determinó que existe interacción entre los dos factores estudiados y que las condiciones de tamaño de partícula menor con concentración de impregnador menor permiten obtener una media más alta en cuanto al porcentaje de adsorción de azul de metileno.

ABSTRACT

Bitter pistachio is a native tree that grows in different regions of Mexico and Central America. Both its leaves and bark have been used for medicinal purposes and its seed for the production of cosmetic products. However, the shell does not have, until at the moment, commercial use, for which the research objective was to carry out a statistical analysis of two factors related to preparation of activated carbon using bitter pistachio shell as a precursor through basic activation. The process to obtain the adsorbent consisted of four stages; through an ANOVA and means test, it had as result that there was an interaction between the two factors studied. The conditions of smaller particle size with lower impregnator concentration allow obtaining a higher average in the percentage of methylene blue adsorption.

Introducción

Existen colorantes considerados de difícil biodegradación, entre los cuales se encuentra el azul de metileno (AM), el cual se emplea en diferentes industrias, tales como la cosmética, la de alimentos y la textil (Dardouri & Sghaier, 2017). En todos los casos, la cantidad de AM en aguas residuales, aunque sea en pequeñas dosis, puede generar daños a la salud humana y los ecosistemas en general, por lo cual resulta importante buscar una alternativa para su remoción. (Rodríguez Couto, 2009). Para la remoción del AM se han propuesto diversos métodos, tales como los métodos electroquímicos, los métodos de fotodegradación, métodos de coagulación química y adsorción, siendo este último una alternativa susceptible de emplearse dados los bajos costos que representa por la menor energía empleada en comparación con los otros métodos, así como también a que no se generan subproductos tóxicos (Zhang et al., 2014).

En el contexto anterior, como adsorbentes se han investigado una diversidad de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas, sin embargo, las sustancias de origen orgánico que además son considerados residuos, merecen particular atención, debido a que los adsorbentes obtenidos de las mismas son de bajo costo, tanto por el procesamiento, como por el costo cero de la materia prima para los precursores, que, de otra forma, sería un desecho.

En este sentido, el pistache amargo, es un árbol nativo que crece en diversas regiones de México y América Central (Figura 1), tanto sus hojas como su corteza se han empleado con fines medicinales y su semilla para la elaboración de diversos productos cosméticos (CONAFOR, 2024).



Figura 1. Pistache amargo.

La cáscara del pistache amargo no tiene un uso comercial registrado hasta el momento, por lo cual en la presente investigación se tuvo como objetivo realizar un análisis estadístico de dos factores involucrados en la preparación de carbón activado empleando cáscara de pistache amargo como precursor mediante activación básica.

Metodología

Se evaluó el efecto de dos factores: tamaño de partícula del precursor (TP) y concentración del activador (CI), en dos diferentes niveles cada uno (1 y 2), manteniendo el resto de factores fijos, con la finalidad de evaluar el efecto de los dos factores mencionados en la preparación de carbón activado con cáscara de pistache amargo sobre la adsorción de azul de metileno (AM). Para el análisis de datos se empleó un análisis de varianza con ayuda del software Minitab. Para la elaboración del adsorbente se siguió la metodología de la figura 2.



Figura 2. Metodología para preparación de adsorbente.

Preparación del precursor

La preparación del precursor consistió en la colecta del pistache amargo, residuo abundante en el Istmo de Tehuantepec como resto de jardinería. Posteriormente, los pistaches se lavaron con agua destilada, para retirar restos de tierra; se extrajo la semilla. Para la preparación del adsorbente se empleó únicamente la cáscara del pistache amargo, la cual se secó a 110 °C y reservó para la siguiente etapa.

Impregnación básica

El precursor seco se trituró y tamizó para obtener dos diferentes tamaños de partículas: 1000 – 6000 µm (1) y 250 – 500 µm (2). Para la impregnación de las muestras se prepararon dos diferentes soluciones de NaOH, identificadas como 1 y 2, respectivamente, de 40% y 30% (m/m), la impregnación se realizó en 2 g de precursor por muestra, con la distribución de la tabla 1, realizando tres réplicas por cada tratamiento.

El tiempo de impregnación fue de 24 h a una temperatura de 150 °C para todas las muestras.

Tabla 1. Factores y niveles empleados para evaluación de efectos sobre la adsorción de AM. TP: Tamaño de partícula, CI: Concentración del activador.

TP 1		TP 2	
CI 1	CI 2	CI 1	CI 2
R1	R1	R1	R1
R2	R2	R2	R2
R3	R3	R3	R3

Carbonización

La carbonización se realizó en un horno horizontal a una temperatura de 450 °C durante 2 h para todas las muestras.

Lavado y tamizado

Posterior a la carbonización, se efectuó el lavado con agua destilada del carbón activado obtenido, hasta el ajuste de pH a la neutralidad, seguido de secado de las muestras a 110 °C durante 12 h y se homogeneizó el tamaño de partícula pasando por un tamiz de malla 60.

Pruebas de adsorción con azul de metileno

Se pesaron 30 mg de cada muestra de carbón activado de cáscara de pistache preparado según la Tabla 1, y se adicionaron a 50 mL de una solución de 100 mg/L de azul de metileno, se mantuvieron en agitación durante 300 minutos, posterior a este tiempo, se filtró la solución y la presencia de azul de metileno se evaluó mediante espectrofotometría Uv-vis, a 664 nm; se evaluó la adsorción mediante el porcentaje de AM removido.

Resultados y discusión

Los resultados del porcentaje de adsorción de AM se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes de adsorción de AM obtenidos con tamaño de partícula 1 y 2 y con concentraciones de activador 1 y 2. TP: Tamaño de partícula, CI: Concentración del activador.

TP 1		TP 2	
CI 1	CI 2	CI 1	CI 2
95.171	99.096	85.300	99.950
95.262	99.058	85.220	99.590
95.344	99.069	85.400	99.750

Análisis de varianza para la adsorción de azul de metileno

El análisis de varianza realizado, según los porcentajes de adsorción mostrados en la Tabla 2, se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de varianza. TP: tamaño de partícula, CI: concentración del activador, TP*CI: interacción de los dos factores.

Fuente	GL	SC_{Ajust}	MC_{Ajust}	Valor F	Valor p
TP	1	64.357	64.357	5303.64	0.000
CI	1	250.399	250.399	20635.3	0.000
TP*CI	1	84.928	84.928	6998.93	0.000
Error	8	0.097	0.012		
Total	11	399.782			

Prueba de normalidad

Empleando un nivel de significancia de 0.05, se realizó una prueba de normalidad mediante las siguientes hipótesis:

H_0: Los errores tienen distribución normal

H_1: Los errores no tienen distribución normal

En la figura 3 se observa la distribución de los errores, la cual es normal, lo que también puede corroborarse con el valor p de 0.413, que resulta mayor que el nivel de significancia, por lo cual no se rechaza la hipótesis nula, estableciéndose que, en efecto, los errores tienen una distribución normal.

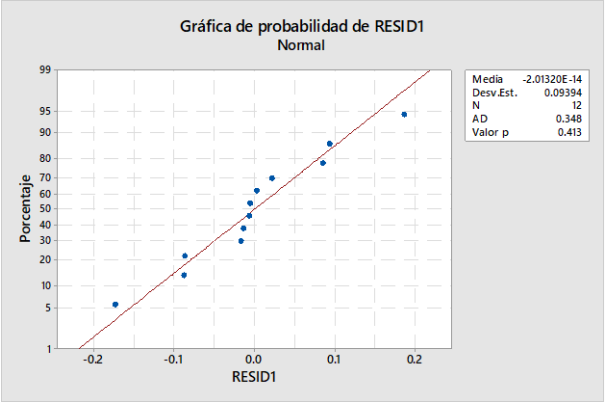


Figura 3. Gráfica de probabilidad normal.

Prueba de homogeneidad de varianzas

Para el desarrollo de la prueba de homogeneidad de varianzas se plantearon las siguientes hipótesis:

H_0: Todas las varianzas son iguales

H_1: Al menos una varianza es diferente

En la figura 4 se observan gráficamente los resultados de la prueba de Bartlett, considerando, además que el valor p es de 0.136, lo que representa que es mayor al nivel de significancia, no se rechaza la hipótesis nula, por lo cual se determinó que las varianzas son homogéneas.

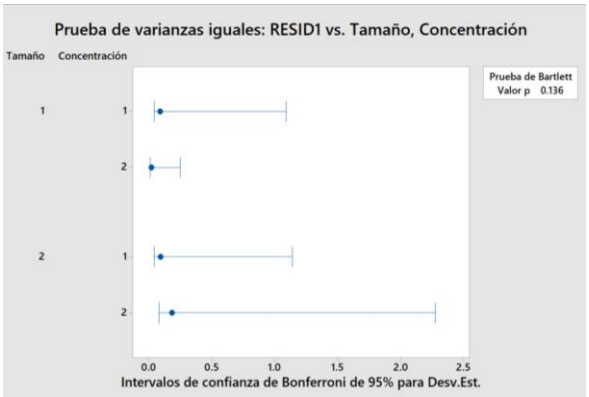


Figura 4. Gráfica de prueba de homogeneidad de varianzas.

Pruebas de efectos principales

Mediante el análisis de varianza (ANOVA), se evaluó el efecto tanto del tamaño de partícula como de la concentración del activador, por separado (Tabla 3). Para lo cual se plantearon las siguientes hipótesis:

Tamaño de partícula

H_0: No hay efecto significativo del tamaño de partícula sobre la adsorción de AM

H_1: El tamaño de partícula tiene un efecto significativo sobre la adsorción de AM

Concentración del activador

H_0: No hay efecto significativo de la concentración del activador sobre la adsorción de AM

H_1: La concentración del activador tiene un efecto significativo sobre la adsorción de AM

Para todas las hipósis se utilizó un nivel de significancia de 0.05.

Como se observa en la tabla 3, el valor p obtenido para los dos factores analizados es menor que el nivel de significancia, por lo cual en ambos casos se rechazó la hipótesis nula y se aceptó la alterna, es decir, tanto el tamaño de partícula como la concentración del activador, por separado, tienen un efecto significativo en la adsorción del carbón activado sobre el azul de metileno.

Pruebas de interacciones

Mediante ANOVA, se evaluó el efecto de la interacción entre el tamaño de partícula y la concentración del activador, mediante las siguientes hipótesis:

H_0: No hay efecto significativo de la interacción entre el tamaño de partícula y la concentración del activador sobre la adsorción de AM

H_1: La interacción entre el tamaño de partícula y la concentración del activador tiene un efecto significativo sobre la adsorción de AM

En la tabla 3 se observa que el valor p de la prueba señalada es menor que el nivel de significancia (0.05), por lo cual se encontró que la interacción entre el tamaño de partícula y la concentración del activador sí tiene un efecto significativo sobre la adsorción de AM, por lo cual, se rechazó la hipótesis nula.

Debido a que en la preparación de carbón activado, se requiere triturar el precursor antes de realizar la impregnación, no se puede despreciar el efecto de la interacción del tamaño de partícula y de la concentración del impregnador.

Pruebas de comparación de medias

En Minitab, se realizó una prueba de comparación de medias tanto para los efectos principales como para la interacción, dicho análisis se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Prueba de comparación de medias. MA: Media ajustada, ESM: error estándar de la media, TP: tamaño de partícula, CI: concentración del activador, TP*CI: interacción de los dos factores.

Término	MA	ESM
TP		
1	97.1667	0.0450
2	92.5350	0.0450
CI		
	90.2828	0.0450
	99.4188	0.0450
TP*CI		
1 1	95.2590	0.0636
1 2	99.0743	0.0636
2 1	85.3067	0.0636
2 2	99.7633	0.0636

Respecto a los efectos principales, el análisis de la prueba de medias indica que, si se evalúa únicamente el efecto del tamaño de partícula sobre la adsorción, el tamaño 1 (1000-6000 µm), presenta la media más grande en la variable de respuesta.

Si se evalúa el efecto de la concentración del activador, la concentración 2 (30 %), presenta una media más grande en la variable de respuesta. Por otra parte, se debe considerar el efecto de la interacción, ya que resultó significativa en el análisis, por lo cual, según la Tabla 4, con un tamaño de partícula de 250-500 µm y una concentración del impregnador de 30 %, se obtuvo el valor mayor en la media de todos los tratamientos, por lo cual es la combinación recomendada para el posterior desarrollo de pruebas con carbón activado proveniente de pistache amargo mediante activación básica con NaOH en cuanto a adsorción de AM.

Conclusiones

Mediante la estadística realizada, concluye que la probabilidad de ocurrencia de errores pequeños es mayor que la de errores grandes para las condiciones empleadas en esta investigación, justificado mediante el rechazo de la hipótesis nula, con lo cual se asegura que los datos siguen una distribución normal. Por otra parte, mediante la aceptación de la hipótesis nula, la prueba de Barlett permitió comprobar la homogeneidad de varianzas en los datos experimentales, lo cual implica que la variabilidad de los datos es la misma.

En las condiciones analizadas, se obtuvo un promedio máximo de adsorción de azul de metileno de 99.76 % en un lapso de 5 horas, lo cual representa un valor elevado para materiales orgánicos empleados como precursores para la elaboración de carbón activado.

Por otra parte, se debe considerar la interacción del tamaño de partícula del precursor con la concentración del activador básico empleado, ya que resultó significativa en el análisis de varianza (ANOVA). Las condiciones en las cuales se obtiene la mayor media en la adsorción de azul de metileno fueron: tamaño de partícula de 250-500 µm y concentración de activador básico de 30 % (m/m).

El empleo de pistache amargo para adsorción de azul de metileno es una alternativa que se recomienda investigar con mayor profundidad, debido a que los resultados obtenidos en esta investigación lo posicionan como un potencial adsorbente para colorantes azo.; por otra parte, el análisis de varianza es una herramienta útil para la preparación de precursores de origen orgánico en el proceso de adsorción, ya que permite evaluar los efectos de los factores principales y el de las posibles interacciones entre los mismos.

Referencias

Comisión Nacional Forestal. (28 de abril de 2024). *Simarouba glauca DC.* http://www.conafor.gob.mx:8080 /documentos/docs/13/1001Simarouba%20glauca.pdf

Dardouri, S., & Sghaier, J. (2017). Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. *Journal of Chemical Engineering*, 1037–1043.

Rodríguez Couto, S. (2009). Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnol Advances*, 227-235.

Zhang, Y. R., Shen, S. L., Wang, S. Q., & Hu, J. (2014). A dual function magnetic nanomaterial modified with lysine for removal for organic dyes from water solution. *Chemical Engineering Journal, 239*(1), 250-256.

Microscopía

Síntesis sonoquímica de nanoestructuras de TiO_2–Ni y su aplicación en la remoción de Cr(VI)

González-Reyes Leonardo[1*], Garibay Febles Vicente[2], Melo Máximo Dulce Viridiana[3], Melo-Máximo Lizbeth[4], Diaz-Barriga Arceo Lucia Graciela[5], Espinoza-Tapia Julio César[6]

[1]UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, México.
[3]Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Carretera Lago de Guadalupe km 3.5, Atizapán C.P. 52926, México
[4]Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico, S/N, Col. La Comunidad, C.P. 54070, México
[5]Instituto Politécnico Nacional – ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Ciudad de México C. P. 07738.
[6]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:
14/mayo/2024

Aceptado:
17/octubre/2024

Palabras clave:
TiO_2-Ni,
microscopía electrónica de barrido,
fotoreducción Cr(VI)

Keywords:
TiO_2-Ni,
electron microscopy,
photoreduction Cr(VI)

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis sonoquímica de nanoestructuras de TiO_2–Ni con aplicaciones en la remoción de Cr(VI) a un pH = 5, teniendo una eficiencia de 98% en 40 minutos. Análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Microscopia electrónica de alta resolución de barrido (MEB) y de transmisión (HRTEM) fueron utilizados para establecer la correlación entre las propiedades de superficie microestructurales en el desempeño y eficiencia fotocatalítica.

ABSTRACT

The present work shows the sonochemical synthesis of TiO_2–Ni nanostructures with applications in the removal of Cr(VI) at pH = 5, having an efficiency of 98% in 40 minutes. X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) analysis, high-resolution scanning (MEB) and transmission electron microscopy (HRTEM) were used to establish the correlation between microstructural surface properties in photocatalytic performance and efficiency are discussed in the paper.

Introducción

El continuo deterioro de los ecosistemas y en específico, la contaminación de los recursos hídricos representa una grave problemática tanto a nivel nacional como a nivel internacional. La contaminación de los recursos hídricos generada por la actividad industrial ha incrementado la concentración de compuestos orgánicos y la de metales pesados, por ejemplo Cr(VI), en los efluentes hídricos (Shan–Li W., *et. al*. 2009). Esta contaminación se ha extendido a las aguas superficiales y subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales que se generan durante los procesos de la descarga, por ejemplo, de la industria automotriz (Khalil L B., *et. al*. 1998). Específicamente, la acumulación de Cr (VI) en los ecosistemas posee efectos adversos para el ciclo de vida de todos los organismos. La capacidad de contaminación de Cr (VI) lo ha llevado a ser considerado como uno de los 10 contaminantes más peligrosos en el mundo (Ye J., *et. al*. 2019). Los materiales base cromo (Cr) son ampliamente usados en diversas aplicaciones industriales, como el cromado, pinturas, textil, almacenamiento de algodón, entre muchas otras (Wan J., *et. al.* 2019).

De los dos estados de oxidación del Cr en medios acuosos, el Cr (III) es menos contaminante que el Cr(VI) debido a que puede ser fácilmente depositado como $Cr(OH)_3$ (Chenthamarakshan C., *et. al.* 2000). En contraste, la exposición a Cr(VI) puede incrementar el riesgo de cáncer, náuseas y dolor estomacal debido a su fuerte toxicidad. Generalmente, cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) y CrO_3, son las formas más tóxicas del Cr(VI) ya que estos compuestos son altamente solubles en agua y presentan altos potenciales de oxidación y una alta movilidad a través de las membranas de los organismos vivos que residen en medios acuosos (Oliveira H. 2012). Contrario a lo anterior, el Cr (III) tiene una menor movilidad que el cromo Cr(VI) y es insoluble en agua. Además, el Cr(III) puede hidrolizarse fácilmente y formar hidróxidos de cromo, los cuales son insolubles, lo que pueden reducir la concentración de Cr(III) en sistemas acuosos. Por lo anterior, es imperativo el tratamiento para las aguas residuales para reducir la contaminación por Cr(VI) y reducirlo a la forma Cr(III) que es menos contamínate (Yang R., *et. al*. 2020).

En este contexto, diversas metodologías han sido aplicadas para la disminución del contaminante Cr(VI) tales como, adsorción, floculación, filtración, entre otras más (Cheng Q. , *et. al*. 2015). Sin embargo, estos métodos intrínsicamente generan productos secundarios que resulta en la transformación de una fase en otra y no se completa la remoción de este contaminante.

Recientemente, la fotocatálisis heterogénea ha sido aplicada para reducir Cr(IV) a su contraparte Cr(III) que es menos contaminante (Khairy M. y Zakaria W. 2014).

En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (POA) ha generado una amplia investigación debido a su bajo costo, estabilidad química, no toxicidad (Behnajady M. A. y Eskandarloo H.. 2013). La fotocatálisis mediante TiO_2 tiene la ventaja de que no genera productos secundarios de reacción que sean contaminantes al medio ambiente, pero tiene la desventaja de que solo es activado cuando es irradiado con una fuente de luz ultravioleta (Chen, C., *et. al.* 2002). Una vez activado el TiO_2 se genera un par de electrón–hueco (e^-, h^+) que es el resultado de la excitación electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción en el semiconductor. Estos pares de electrón-hueco (e^-, h^+) produce especies activas de radicales hidroxilos (Liu Y., *et. al.* 2013). Estos procesos son fenómenos de superficie, que convierte los contaminantes orgánicos, adsorbidos en la superficie del fotocatalizador en compuestos menos contaminantes. Sin embargo, el TiO_2 muestra una rápida recombinación del par electrón-hueco, por lo que es necesario introducir impurezas de metal a su estructura para que se active dentro del rango del espectro visible y se incremente la absorción del fotón. Por lo que, el método de síntesis sonoquímica es una técnica viable que es amigable con el ambiente y que permite obtener estructuras cristalinas en una sola etapa.

En la presente investigación, nanopartículas de TiO_2–Ni fueron sintetizadas mediante sonoquímica para emplearse como fotocatalizadores en la reducción de Cr(VI). Estudios de superficie son correlacionados para establecer la eficiencia de reducción del Cr(VI).

Metodología

Todos los reactivos fueron de grado analítico y sin purificación posterior. Las nanopartículas de TiO_2 fueron preparadas de acuerdo con la siguiente metodología: 30 mL de $[(CH_3)_2\,CHO]_4\,Ti$ (TTIP, como fuente de titanio) fueron mezclados con acetona y metanol (30 mL de cada uno) mediante agitación magnética durante 15 min a temperatura ambiente para formar una suspensión homogénea. Posteriormente, la mezcla fue irradiada con frecuencia de ultrasonido a 20 kHz durante 50 min, al término de los 50 min se agregaron 30 mL de acetato de níquel ($C_4H_6NiO_4{\cdot}4H_2O$, como fuente de níquel) y se mantuvo el tratamiento sonoquímica durante 20 minutos más. Al término del tratamiento, los solventes químicos fueron evaporados en una parrilla con agitación magnética a 60 °C hasta obtener el material libre de líquido.

Técnicas de Caracterización

Se realizo un análisis de la composición química y los estados de los elementos en la superficie de los materiales mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Microscopia electrónica de alta resolución de barrido (FEI-Nova-MEB) y de transmisión (FEI–Titan–HRTEM) fueron empleadas para análisis morfológico y estructural, respectivamente. Para la reacción de reducción de Cr (VI) espectroscopia UV a una longitud de onda de 542 nm fue utilizado. La conversión de Cr(VI) a Cr(III) fue determinado a través de la diferencia entre la concentración inicial y final de Cr (VI).

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el análisis químico de superficie y estados de valencia general mediante espectroscopia XPS. El pico de carbono es atribuido a la descomposición térmica de los precursores acetil acetonatos. Todos los picos fueron calibrados con el pico 1s del carbono a 284.6 eV. El espectro general indica que el titanio, oxígeno y nickel son los compuestos mayoritarios que se encuentran en la superficie de las nanopartículas. En la figura 2a-d) se muestra los espectros XPS de alta resolución. Para el Ti 2p, la energía de enlace de Ti $2p^{3/2}$ es 458.4 eV y para el Ti $2p^{1/2}$ es 464.16 eV. La diferencia de 5.7 eV entre los dos picos indican que el estado de valencia para el Ti es 4^+ en la muestra TiO_2–Ni (Rath C, *et. al*. 2009). Para Ni $2p^{1/2}$ la energía de enlace es 873.1 eV y la energía de 855.4 eV para Ni $2p^{3/2}$. Este valor es diferente para el Ni metálico (852.6 eV) y de Ni^{3+} (856.1 eV), pero muy cercano a Ni^{2+} (855 eV), (Bahadur N, *et. al*. 2012). Estos valores indican que el estado de valencia de Ni es 2^+. Además, la diferencia de 1.77 eV entre las señales de Ni $2p^{3/2}$ y Ni $2p^{1/2}$ indican un estado de valencia de 2^+ para el Nickel.

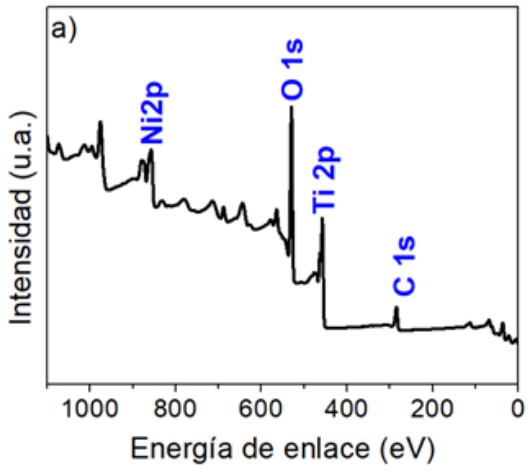


Figura 1. Analisis XPS general de la muestra TiO_2-Ni-C

La incorporación de Nickel como impureza, puede resultar en vacancias de oxígeno debido a la sustitución de Ti^{4+} por el Nickel para mantener la neutralidad eléctrica del cristal, por lo tanto, el contenido de vacancias puede incrementarse con el incremento de impurezas en la estructura. Para sustentar lo anterior, la señal de O 1s para el TiO_2 se muestra en la Figura 2 c), en donde las señales de O 1s muestran un pico asimétrico localizado en 530.4 eV. La señal O 1s corresponde a los átomos de oxígeno presentes en el TiO_2.

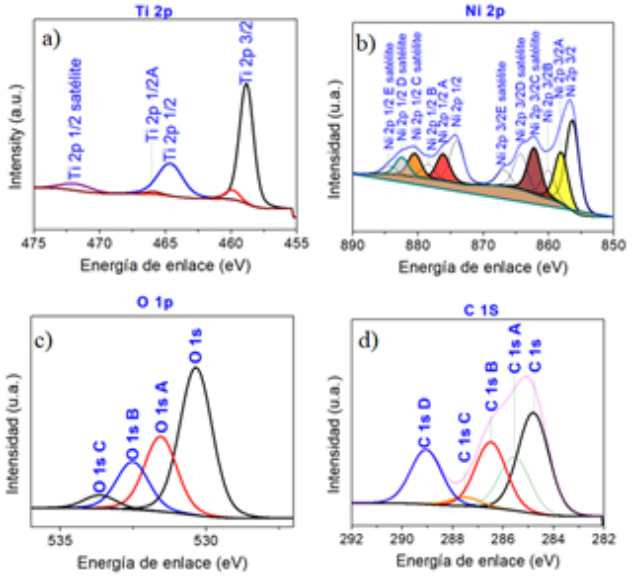


Figura 2. Analisis XPS de alta resolucion para Ti 2p, Ni 2p, O 1p, y C 1s, de la muestra TiO_2-Ni-C

La morfología y tamaño de los agregados de la muestra obtenida de síntesis sonoquímica fue realizado mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y los resultados se muestran en la figura 3.

La micrografía de la figura 3 representa a una muestra de TiO_2 sin incorporación de impurezas de nickel y la figura 4 muestra las nanopartículas de TiO_2–Ni, es importante señalar que ambas muestras fueron obtenidas por síntesis sonoquímica.

La figura 3 muestra al TiO_2 con una forma de barras y distribución de tamaño homogéneo. En tanto que en la muestra de TiO_2–Ni, figura 4, se observa una mayor porosidad en comparación con la muestra sin impurezas de nickel,

La alta porosidad observada es indicativa de la presencia de nickel en la muestra, lo que es confirmado con el análisis de XPS.

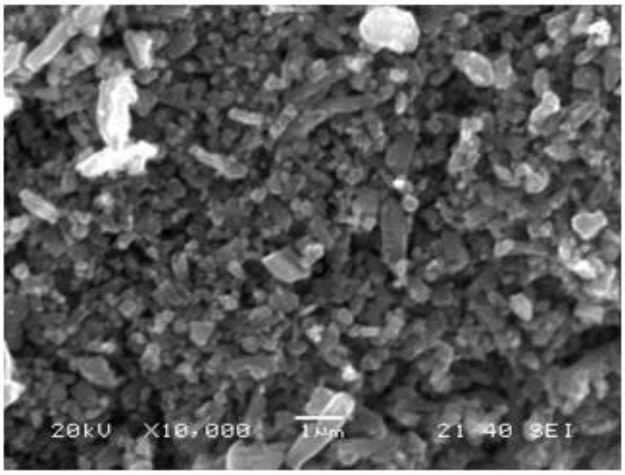


Figura 3. Analisis mediante MEB de la muestra TiO_2, obtenido por sonoquimica.

Análisis estructural de la muestra TiO_2–Ni fue realizado mediante microscopia electrónica de ultra alta resolución (HRTEM, por sus siglas en ingles). HRTEM muestra las características microestructurales de la muestra TiO_2-Ni.

La micrografía de la figura 5 muestra bordes bien definidos, marcados en color blanco, de la muestra TiO_2–Ni lo que tiene coincidencia con la morfología mostrada en la figura 4. En la parte superior derecha se muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) en donde se observan dos señales que corresponden al TiO_2 en su fase anatasa en el plano (101) y la señal que corresponde al nickel en el plano (211). Además, la FFT muestra varios "spots" señales que son indicativas de defectos estructurales en la muestra y que está en coincidencia con el análisis XPS.

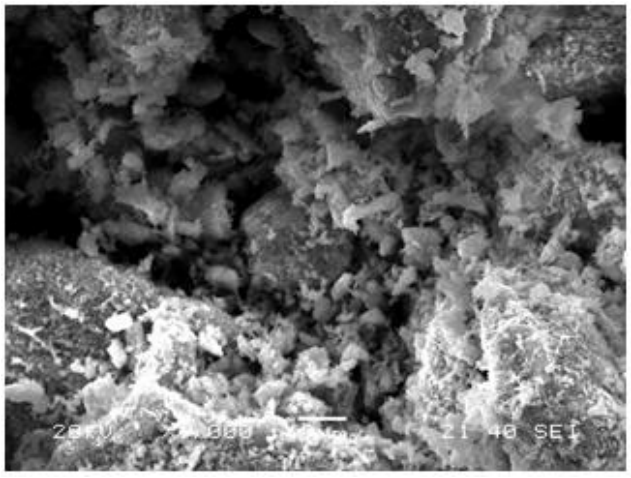


Figura 4. Analisis mediante MEB de la muestra TiO_2–Ni, obtenido por sonoquimica.

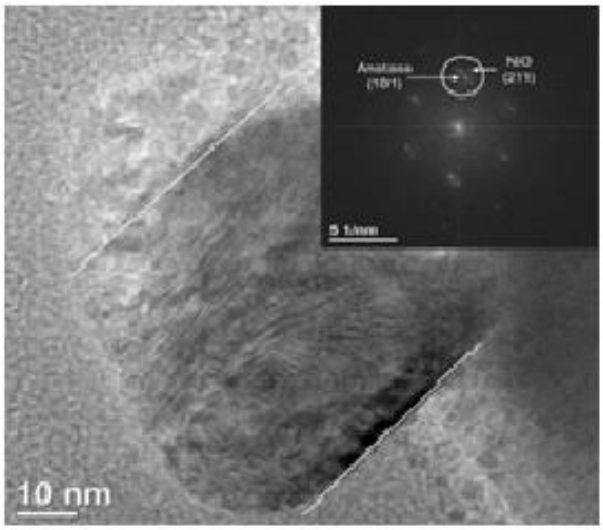


Figura 5. Analisis mediante HRTEM de la muestra TiO_2–Ni, obtenido por sonoquimica.

Asimismo, en la figura 6 se muestra el análisis microestructural mediante HRTEM para determinar la distancia interplanar y a que fase corresponde. Se confirma, mediante la medición de la distancia interplanar, que TiO_2 está presente en la muestra como TiO_2 anatasa con orientación en el plano (101). Además, se observa la presencia de NiO con una orientación en el plano (111).

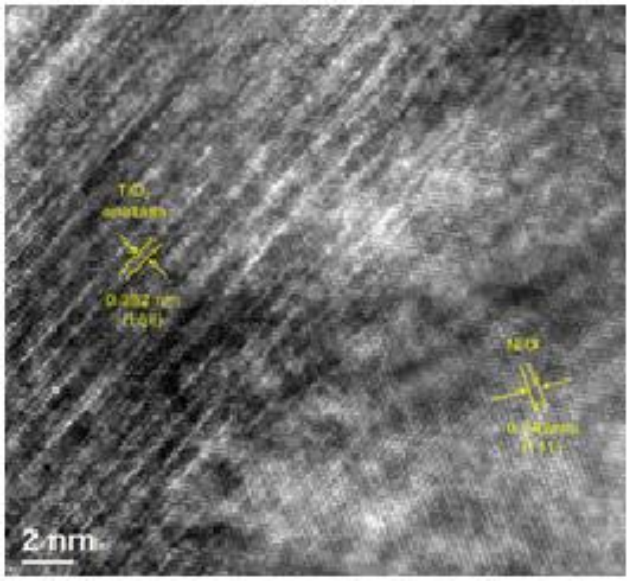


Figura 6. Analisis mediante HRTEM de las distancias interplanares de muestra TiO_2–Ni.

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron en viales de 40 ml que se recubrieron con papel aluminio antes de ser expuestos a una luz de 9 W con λ = 315–318 nm.

La lámpara fue colocada en forma horizontal en la parte superior del vial, como se muestra en el esquema de la figura 7, para que la irradiación de la luz fuera lo más homogénea posible.

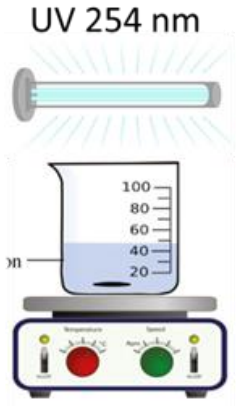


Figura 7. Esquema experimental de pruebas fotocatalíticas de reducción de Cr(VI).

Para todos los experimentos 250 mg de TiO_2–Ni fueron mezclados en un volumen de 25 ml con 5 mgL^{-1} de Cr(VI) como concentración inicial. Las pruebas mostraron una dependencia del pH de acuerdo con el siguiente orden pH2>pH4>pH6. Esto coincide con lo reportado en la literatura (Cappelletti G. G., *et. al.* 2008; Zheng S., et*. al.* 2015) que reportan que la fotoconversión de Cr(VI) a Cr(III) es dependiente a los valores pH que afectan los sitios de reducción. Por lo que, el incremento de la acidez afecta el tiempo total de reacción ya que se tiene que considerar los diferentes tipos de aniones cromatos. Es importante considerar la existencia de iones cromatos (CrO_4^{2-}), cromatos de hidrógeno ($HCrO_4$) y dicromatos (CrO_7^{2-}) que son dependientes del valor del pH. Los iones cromatos (CrO_4^{2-}) existen a altas concentraciones de Cr(VI), valores superiores a 1g/L, y pH mayores a 6.5. En tanto que a concentraciones menores, 5-10 mg/L y pH=2–6 las especies de Cr(VI) se presentan en la forma de aniones de $HCrO_4^-$ (Mohan D. y Pittman C. 2006).

La figura 8 muestra la eficiencia del fotocatalizador TiO_2–Ni en la remoción de Cr(VI) a una concentración de 2 mg/L y un valor de pH = 5. Se puede observar que a un tiempo de 40 minutos existe una remoción del 98 %, lo que muestra que la incorporación de Nickel en TiO_2 es efectiva para la remoción de Cr(VI), en la parte superior derecha de la figura 8 se muestra la curva de calibración, obtenida por espectroscopia UV–Vis, en donde se muestra el comportamiento lineal a diferentes concentraciones.

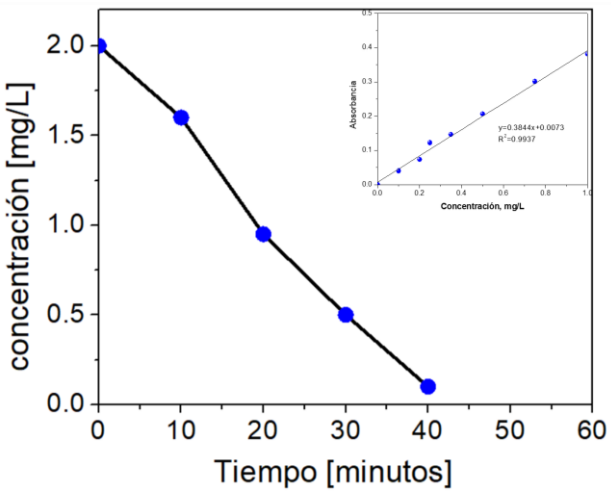


Figura 8. Eficiencia de remoción de Cr(VI) con el fotocatalizador TiO_2-Cr.

Conclusiones

La síntesis de nanoestructuras de dióxido de titanio y níquel (TiO_2–Ni) mediante métodos sonoquímicos ha demostrado ser altamente eficaz en la remoción de cromo hexavalente (Cr(VI)), incluso cuando se trabaja con concentraciones elevadas, como 2 mg/L. Los estudios realizados permiten observar que la correlación entre los datos estructurales, morfológicos y de química superficial es fundamental para comprender el comportamiento del material en aplicaciones fotocatalíticas.

En particular, se ha determinado que al reducir el tamaño de las partículas de TiO_2–Ni por debajo de los 50 nanómetros, se logra un desempeño óptimo en los ensayos de fotocatálisis, mostrando así su capacidad para degradar eficientemente contaminantes a nivel nanométrico. Esta eficiencia abre la puerta a aplicaciones potenciales en tratamientos de aguas y remediación ambiental, destacando la importancia de las características de superficie y tamaño de partícula en la actividad fotocatalítica del material

Agradecimientos

Los autores agradecen al 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” UAM-Azcapotzalco. Área de química de materiales.

Referencias

Bahadur N, Pasricha R, Govind, Chand S, Kotnala R. K. (2012) Effect of Ni doping on the microstructure and high Curie temperature ferromagnetism in sol–gel derived titania powders. *Mater Chem Phys,* 133, 471–479

Behnajady M. A., Eskandarloo H. (2013). Silver and copper co-impregnated onto TiO_2-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.,* 228, 1207–1213

Cappelletti G. G., Bianchi C. L., Ardizzone S. (2008). Nano–titania assisted photoreduction of Cr(VI). The role of the different TiO_2 polymorphs. *Appl. Catal. B*, 78, 193–201

Cheng Q., Wang Ch., Doudrick K., Chan C. K., (2015). Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Appl. Catal. B*, 176–177, 740-748

Chen, C., Li, X., Ma, W., Zhao, J., Hidaka, H., Serpone, N. (2002). Effect of transition metal ions on the TiO_2–assisted hotodegradation of dyes under visible irradiation: a probe for the interfacial electron transfer process and reaction mechanism. *J. Phys. Chem. B* 106, 318–324.

Chenthamarakshan C., Rajeshwar K., Wolfrum E. J. (2000). Heterogeneous photocatalytic reduction of Cr(VI) in UV–irradiated titania suspensions: effect of protons, ammonium ions, and other interfacial aspects. *Langmuir,* 16, 2715-2721.

Khairy M., Zakaria W. (2014). Effect of metal-doping of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes, *Egypt. J. Petrol.,* 23, 419-426

Khalil L B., Mourad W. E., Rophael M. W., (1988) Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Appl. Catal. B*, 17, 267-273

Liu Y., Hu X., Wang H., Chen A., Liu S., Guo Y., He Y., Hu X., Li J., Liu S., Wang Y., Zhou L., (2013). Photoreduction of Cr(VI) from acidic aqueous solution using TiO_2–impregnated glutaraldehyde–crosslinked alginate beads and the effects of Fe(III) ions. *Chem. Eng. J*., 226, 131-138

Mohan D., Pittman C. U. Jr. (2006). Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri– and hexavalent chromium from water Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri– and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater. B*, 137, 762-811

Oliveira, H. (2012). Chromium as an environmental pollutant: insights on induced plant toxicity. *J. Bot.* 1–8

Rath C, Mohanty P., Pandey A. C., Mishra N. C. (2009). Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO_2 nanoparticles. *J Phys D Appl Phys,* 42, 205101

Shan-Li W., Chung-Chi C., Yu-Min T. (2009) A mechanism study of light-induced Cr(VI) reduction in an acidic solution. *J. Hazard. Mater*., 164, 223-228

Wan J., Xue P., Wang R., Liu L., Liu E., Bai X., Fan J., Hu X. (2019). Synergistic effects in simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and tetracycline hydrochloride by Z-scheme Co_3O_4/Ag/Bi_2WO_6 heterojunction. *Appl. Surf. Sci*. 483, 677–687

Ye J., Liu J., Huang Z., Wu S., Dai X., Zhang L., Cui L. (2019). Effect of reduced graphene oxide doping on photocatalytic reduction of Cr(VI) and photocatalytic oxidation of tetracycline by ZnAlTi layered double oxides under visible light. *Chemosphere.* 227, 505–513

Yang R., Zhong, S., Zhang L., Liu B. (2020). PW_{12}/CN@Bi_2WO_6 composite photocatalyst prepared based on organic-inorganic hybrid system for removing pollutants in water. *Sep. Purif. Technol.* 235, 116270.

Zheng S., Jiang W., Rashid M., Cai Y., Dionysiou D., O'Shea K. E. (2015). Selective reduction of Cr(VI) in chromium, copper and arsenic (CCA) mixed waste streams using UV/TiO_2 photocatalysis. *Molecules*, 20, 2622-2635

Metalurgía

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Caracterización mecánica y microestructural de un acero AISI/SAE 1045 sometido a temple intercrítico

Torres Hernández Yaret Gabriela, Pérez Tavera Víctor Manuel, Burgoa García Kelsy Sheccid, Altamirano Torres Alejandro

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Área de Ciencia de Materiales. Av. San Pablo No. 420, Alcaldia Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: aat@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-9299-5778

Recibido:
28/mayo/2024

Aceptado:
13/octubre/2024

Palabras clave:
AISI/SAE 1045, aceros doble fase, temple intercrítico

Keywords:
AISI/SAE 1045, dual phase steel, intercritical tempering

RESUMEN

En el grupo de aceros avanzados, se encuentran los aceros Dual Phase (DP), los cuales al estar compuestos de una matriz de ferrita α y una fase dispersa de martensita, poseen excelentes propiedades mecánicas. En la presente investigación, se realizó el tratamiento térmico de temple intercrítico utilizando una temperatura de 755°C, con tres tiempos de permanencia (10, 15 y 20 minutos), y posterior temple en agua sobre un acero AISI/SAE 1045, con el objetivo de generar una microestructura de doble fase, es decir, compuesta por los constituyentes de martensita y ferrita α. Al incrementar el tiempo de permanencia, el porcentaje de martensita aumento, así como la dureza. Cabe mencionar que el acero AISI/SAE 1045 con 10 minutos de permanencia a la temperatura intercrítica, presentó las mejores propiedades con una dureza promedio de 48.35 HRC y un porcentaje de fases de 92.96% de martensita y 7.04% de ferrita α

ABSTRACT

In the group of advanced steels, there are Dual Phase (DP) steels, which, being composed of ferrite (α) matrix and a dispersed martensite phase, have excellent mechanical properties. In the present investigation, the intercritical temperature heat treatment was carried out using a temperature of 755 °C, with three permanency times (10, 15 and 20 minutes), with subsequent quenching in water, on an AISI/SAE 1045 steel, with the objective of generating a double-phase microstructure, that is, composed of the constituents of martensite and ferrite (α). By increasing the residence time, the percentage of martensite increased and the hardness as well. It is worth mentioning that the AISI/SAE 1045 steel, with 10 minutes stay at the intercritical temperature, presented the best properties, with an average hardness of 48.35 HRC and a phase of 92.96 % martensite and 7.04 % ferrites (α).

Introducción

Los aceros son aleaciones hierro-carbono las cuales son clasificadas principalmente por el contenido de carbono y el contenido de elementos de aleación, así como sus consecuentes microestructuras y propiedades mecánicas. El acero AISI/SAE 1045 puede ser templado y revenido con el propósito de endurecerlo y disminuir las tensiones internas generadas durante el temple. No obstante, el tratamiento térmico de temple tiene como factores dependientes la temperatura y el tiempo de permanencia con respecto a los microconstituyentes presentes y consecuentemente las propiedades mecánicas resultantes (Maldonado F., 1996). La temperatura de temple requiere es de 30 a 50 °C, por encima de la temperatura crítica superior (Ac_3), para alcanzar una temperatura de austenización completa, de lo contrario, al emplear una temperatura por debajo de Ac_3, el contenido de austenita que puede ser transformada será menor, conllevando una disminución en el contenido de martensita con la presencia de otras microestructuras con menor dureza. También, el tiempo de permanencia en el tratamiento influira en el contenido de austenita que transformará a martensita durante el enfriamiento, debido a que a mayor tiempo de permanencia a la temperatura del tratamiento se permitirá mayor difusión de carbono.

Por otro lado, el desarrollo de nuevos materiales, específicamente los aceros DP (Dual Phase), fue impulsado por la necesidad de obtener mejores propiedades como alta resistencia sin sacrificar la formabilidad de los aceros ya que implicara un aumento en los costos. En particular, la industria del automóvil ha exigido calidades de acero con alta elongación bajo tracción para garantizar la conformabilidad, alta resistencia a la tensión, para establecer resistencia a la fatiga y al impacto, y un bajo contenido de elementos de aleación para garantizar la soldabilidad, sin influir en el costo de producción. Años después, la demanda de aceros DP sigue siendo fuerte (Allain *et al.,* 2020). Los aceros con microestructura que presentan doble fase (DP), martensita y ferrita (α), pueden combinar alta resistencia y una buena conformabilidad, reduciendo así el peso de los vehiculos y otros productos, además de ofrecer una ventaja medioambiental y económica. Comparando los aceros DP con los aceros HSLA, los aceros DP muestran propiedades superiores (Granbom Y, 2010).

En la presente investigación se realizó un tratamiento térmico intercrítico a un acero AISI/SAE 1045, debido a que al contener un porcentaje de carbono menor al 0.8% y utilizando una temperatura intercrítica de austenización de 755 °C, permite que coexistan las fases $\alpha + \gamma$.

Modificando los tiempos de permanencia y utilizando como medio de enfriamiento el agua, para obtener las propiedades de los aceros doble fase (Dual Phase), cuya microestructura está compuesta por martensita y ferrita (α). La presencia de estas fases proporciona una mejora en las propiedades del material que se requieren a nivel industrial para la fabricación de componentes automotrices, tales como buena resistencia, ductilidad y dureza, además de implicar un ahorro energético al evitarse un posterior tratamiento térmico de revenido y con ello la disminución de costos de producción.

Metodología

Determinación de las temperaturas críticas

En la presente investigación se utilizó un acero AISI/SAE 1045 comercial, cuya composición química se muestra en la tabla 1. El cálculo de las temperaturas críticas (Ac_1 y Ac_3), se realizó utilizando las cantidades de elementos presentes en el acero y sustituyendo en las ecuaciones (1) y (2), reportadas por Andrews, 1965. Investigaciones realizadas reportan coincidencia entre los valores predichos con valores experimentales, verificándose para varios tipos de aceros (Ghali *et al.,* 2018)

Tabla 1. Composición química del acero AISI/SAE 1045.

Acero	Composición química [% en masa]				Temperaturas críticas [°C]	
	C	Mn	P	S	Ac_1	Ac_3
AISI/ SAE 1045	0.465	0.75	0.04 Max	0.05 Max	714.98	771.57

$$Ac_1 = 723\text{-}10.7Mn\text{-}16.9Ni\text{+}29.1Si\text{+}16.9Cr\text{+}290As \ \ \text{+}6.38W \quad \text{Ec. (1)}$$

$$Ac_3 = 910\text{-}203\sqrt{C}\text{-}15.2Ni\text{+}44.7Si\text{+}104V\text{+}31.5Mo\text{+}13.1W \quad \text{Ec. (2)}$$

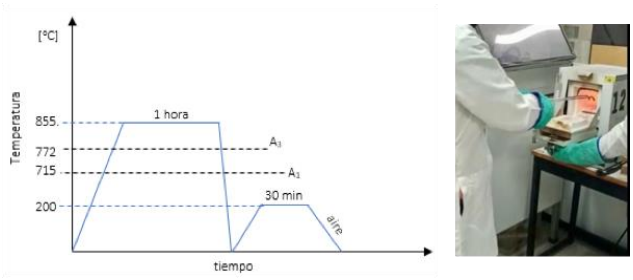
Preparación de las muestras

Se cortaron seis probetas de una barra cuadrada de acero AISI/SAE 1045, de 1cm x 1cm x 5.5 cm de longitud, utilizando una cortadora de disco marca Buehler modelo Delta AbrasiMet.

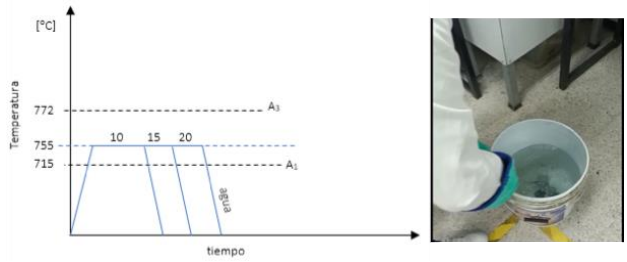
Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos de temple convencional e intercríticos, se llevaron a cabo utilizando una mufla marca Lindberg, modelo 51894. Los parámetros utilizados en la aplicación de los tratamientos térmicos se muestran en la figura 1 (a) y (b).

Para el temple convencional se elevó la temperatura a 855 °C, temperatura en la que permanecieron las probetas durante 1 hora y al completar dicho tiempo, con guantes de asbesto y pinzas, se extrajeron de la mufla para ser templadas en agua con agitación como se muestra en la figura 1 (b).



(a)



(b)

Figura 1. Parámetros utilizados en la aplicación de los tratamientos térmicos de: (a) Temple y revenido y (b) Temple intercrítico.

Caracterización microestructural

Preparación metalográfica

Se realizó el proceso metalográfico a todas las muestras, bajo las normas ASTM E3 y ASTM E7. Primeramente, se procedió a realizar el desbaste manual utilizando papel abrasivo de granulometría 80, 180, 20, 320, 400, 600, 100 y 2000, utilizando una desbastadora marca BUEHLER. Posteriormente, se llevó a cabo el proceso de pulido de las superficies de las muestras, utilizando alúmina de 0.05 y 0.3 µm en un paño, empleando una pulidora mecánica marca STRUERS, hasta obtener una superficie libre de líneas (acabado espejo).

Finalmente, se procedió al ataque químico para revelar la microestructura usando como reactivo Nital al 2 %. Posteriormente, se observaron las microestructuras mediante un Microscopio Óptico Metalográfico modelo PMG3 y se tomaron las respectivas micrografías. Los procedimientos descritos se ilustran en la figura 2.

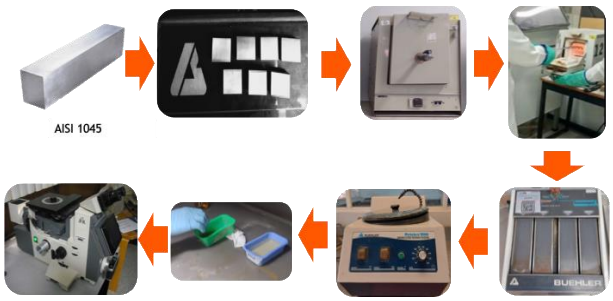


Figura 2. Esquema de la metodología seguida para la preparación metalográfica.

Caracterización mecánica

Ensayo de dureza

Se llevaron a cabo los ensayos de dureza en la escala HRC, utilizando un durómetro digital marca Mitutoyo HR300 y de microdureza empleando un Microdurómetro Vickers marca Wilson Hardness Tukon 1102.

Resultados y discusión

En la figura 3, se observa la microestructura del acero AISI/SAE 1045 testigo, cuyas fases corresponden a la presencia de granos equiaxiales de ferrita proeutectoide (α), y una distribución uniforme de granos del microconstituyente denominado perlita (P). La dureza promedio que presento es de 22.1 HRC.

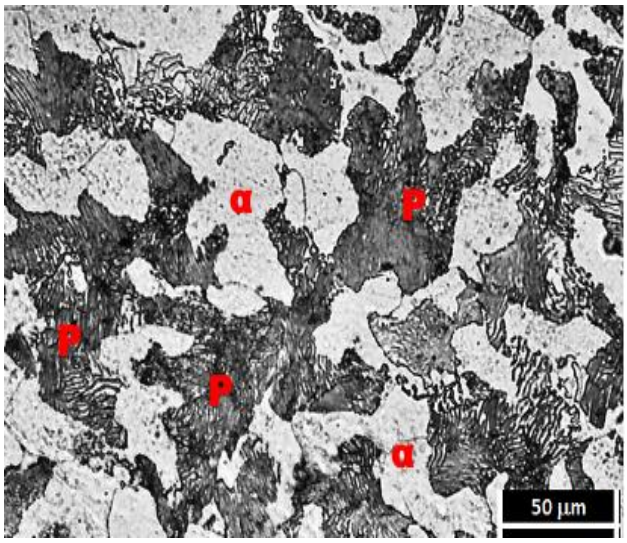


Figura 3. Microestructura del acero AISI/SAE 1045 testigo, donde se observa una distribución uniforme de las fases correspondientes a la ferrita α y perlita a 50 X, con una dureza promedio de 22.1 HRC.

En la figura 4, se observa la microestructura correspondiente al acero con tratamiento térmico de temple convencional, donde se muestra la presencia de una matriz martensita, al ser un acero con 0.46% de carbono aproximadamente, la morfología de dicha fase es de tipo listón. Este constituyente sobresaturado de carbono (martensita), incrementa sustancialmente la dureza del acero, cuyo promedio fue de 55 HRC, pero disminuye la tenacidad, es decir, fragiliza la aleación e incrementa su probabilidad a fallar.

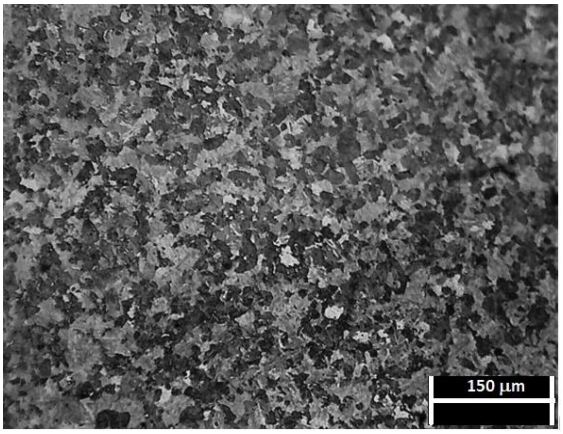


Figura 4. Microestructura del acero AISI/SAE 1045, austenizado a 855 °C x 1hr, templado en agua con agitación. Se obsrva la presencia de martensita con morfología tipo listón, a 20 X, dureza promedio de 59 HRC.

En la figura 5, se muestra la microestructura del acero AISI/SAE 1045 templado y revenido a 200 °C x 30 minutos, con enfriamiento al aire.

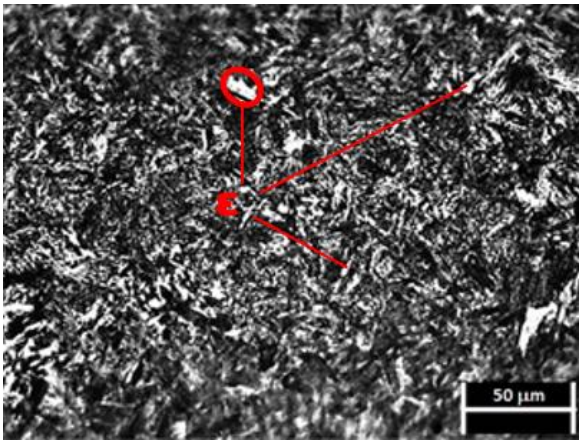
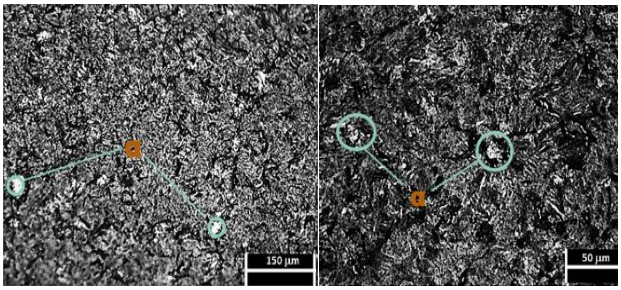


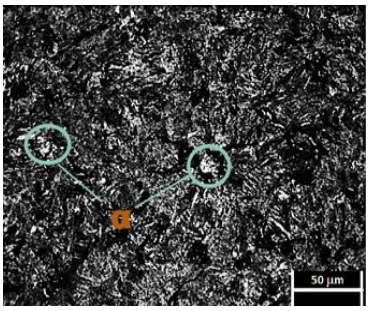
Figura 5. Microestructura del hacer AISI/SAE 1045, templado y revenido a 200 °C x 30 min, en la cual se observa la presencia del carburo de transición Epsilón, a 20X, dureza promedio de 48.68 HRC.

Bajo estas condiciones de proceso se observa un cambio a nivel microestructural, es decir, un engrosamiento de la fase martensita y debido a la temperatura de revenido.

Hay un proceso de segregación de carbono que sale de la martensita, generando una perdida de la tetragonalidad de la misma, lo cual se ve reflejado en una disminución de la dureza, cuyo valor promedio fué de 48.68 HRC. Por lo anterior, se observa la formación del precipitado denominado como carburo de transición Epsilón (ξ), mostrado en la figura 5.



(a) **(b)**



(c)

Figura 6. Microestructuras del acero AISI/SAE 1045, con tratamiento térmico de temple intercrítico, con un tiempo de permanencia a la temperatura de: (a) 10 min, (b) 15 min, y (c) 20 min, y durezas promedio de 48.35, 53.34 y 55.82 HRC, respectivamente. 20 X.

Como se observa en la figura 6, inciso (a) al emplear una temperatura intercrítica (temperatura entre A_1 y A_3), y un tiempo de permanencia de 10 minutos, a diferencia del tratamiento térmico de temple convencional, no se llevo a cabo una austenización completa, resultando en una matriz martensítica con pequeñas zonas donde se observa la presencia de la fase proeutectoide correspondiente a la ferrita α (marcados en circulos de color verde), generando un decremento de la dureza con un valor promedio de 48.35 HRC, en comparación con la dureza de la probeta sometida a temple convencional cuyo valor de dureza es de 59 HRC,

Sin embargo, al incrementar el tiempo de permanencia a 15 min, se favoreció una mayor difusión de carbono, generando un aumento en la cantidad de austenita, la cual transformó a martensita durante el proceso de temple, como se observa en la figura 6, inciso (b).

Lo anterior se ve reflejado en un incremento de la dureza cuyo valor promedio fue de 53.34 HRC.

Finalmente, al aumentar el tiempo de permanencia a 20 minutos, se observó el mismo comportamiento, es decir, se obtuvo una reducción en el porcentaje del constituyente proeutectoide correspondiente a la fase ferrita α, y un incremento en la cantidad de martensita, como se observa en la figura 6, inciso (c), esto repercute en un incremento de la dureza, cuyo valor promedio fue de 55.82 HRC. Un resumen de las durezas obtenidas con respecto al tratamiento térmico aplicado se muestra en la figura 7.

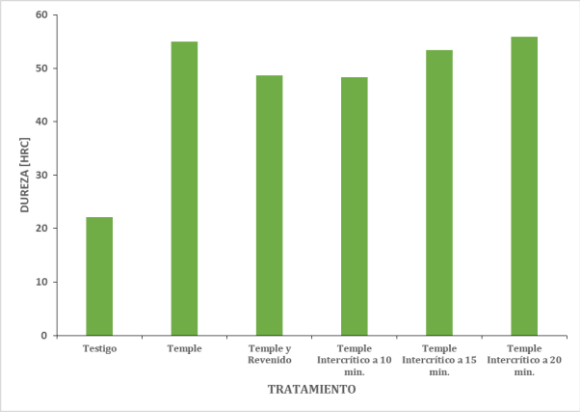


Figura 7. Gráfica de las durezas con respecto el tratamiento térmico del acero AISI/SAE 1045.

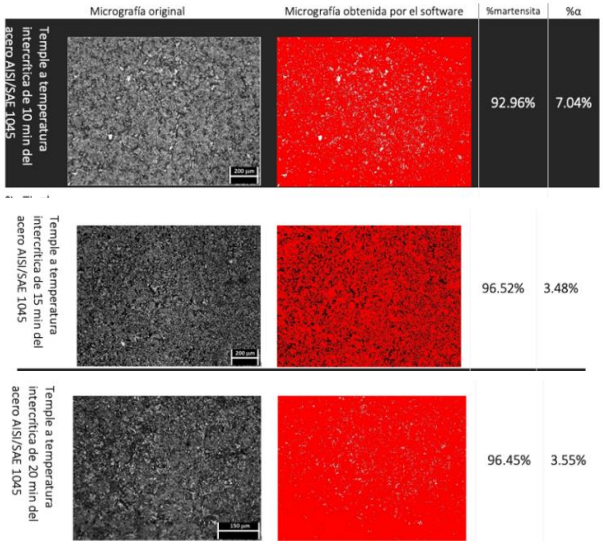


Figura 8. Cuantificación de fases del acero AISI/SAE 1045, utilizando el software libre Imaje J.

Por otro lado, para determinar la influencia del porcentaje de fases (ferrita α + martensita), sobre las propiedades mecánicas y su dependencia con el tiempo de permanencia a la temperatura intercrítica del proceso, se utilizó el software Imaje J para evaluar los porcentajes de cada fase, como se observa en la figura 8.

Como se puede observar en la figura 8, conforme el tiempo de permanencia a la temperatura intercrítica fue mayor, el contenido de martensita se incremento, es decir, a 10 minutos se tuvo un porcentaje de 92.96% y se aumento a 96.52 y 96.45%, a los tiempos de 15 y 20 minutos, respectivamente. El porcentaje de martensita produjo un incremento de la dureza, como se mencionó anteriormente.

Conclusiones

La aplicación de un tratamiento térmico utilizando una temperatura de austenización entre las temperaturas críticas A_1 y A_3 (zona bifásica de ferrita $\alpha + \gamma$), en el acero AISI/SAE 1045, y tiempos de permanencia de 10, 15 y 20 minutos, se obtuvieron microestructuras bifásicas correspondientes a la presencia de ferrita α (proeutectoide) sobre una matriz martensítica.

La evaluación del porcentaje de fases indicó que al aumentar el tiempo de permanencia a la temperatura de austenización intercrítica, incremento la dureza de la aleación, y la presencia de la fase ferrita proeutectoide ayuda a disminuir la fragilidad del acero, debido a que la ferrita es una fase menos dura y más tenaz, evitando un posterior tratamiento de revenido cuyo objetivo es aumentar la tenacidad del acero, ocasionando disminución de costos del proceso.

Referencias

Allain, S., Pushkareva, I., Teixeira, J., Goune M., Scott, C. (2020). Dual-Phase Steels: The First Family of Advanced High Strength Steels.

Andrews, K.W. (1965). Heat Treatment for Improvement in Low Temperature Mechanical Properties of 0.40 pct C-Cr Steels. *J. Iron Steel Inst.*, 20: 721-727.

Carpenter Aceros Fortuna, (2024). https://acerosfortuna.com.mx/ aceros-grado-maquinaria/

Ghali, S., Ahmed, A. and Mattar, T. (2018) Validation of Calculated Thermal Parameters with Experimental Results in SOFCs. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 6: 193-202.

Granbom, Y. (2010). Structure and mechanical properties of dual phase steels: An experimental and theoretical analysis. Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management. Doctoral Dissertation, KTH.

Krauss, G. (2015). Steels: Processing, Structure, and Performance, Second Edition. ASM International.

Maldonado F. (1996). Aceros y sus Aplicaciones. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León. México.

Mineralogía

Minerales autigénicos en rocas volcánicas del municipio de Tenango de Doria, Hidalgo, México

Cruz Sánchez Misael[1]*, Lobaco Mejía Violeta[1], Girón García María Patricia[2], Salcedo Luna María Cecilia[3], Esquivel Macías Carlos[1], Baños López Esperanza[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, Alcaldía de Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, USAII, Facultad de Química. Circuito de la Investigación Científica S/N, Alcaldía de Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: mcruz@uaeh.edu.mx ORCID *:0000-0001-8574-5690

Recibido:
15/mayo/2024

Aceptado:
26/octubre/2024

Palabras clave:
Alteración,
minerales,
arcillas

Keywords:
Weathering,
minerals,
clays

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se han identificado los principales minerales que constituyen una serie de muestras provenientes de una columna de rocas volcánicas del municipio de Tenango de Doria, en el estado de Hidalgo, México. De acuerdo con los resultados de los análisis químicos de fluorescencia de rayos X, microscopía óptica, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y microanálisis, las muestras poseen una naturaleza riolítica con un grado de alteración de intermedio a extremo, donde los feldespatos alcalinos y el vidrio volcánico han actuado como los precursores de minerales autigénicos como caolinita y esmectita.

ABSTRACT

In the present research work, the main minerals that constitute a series of samples from a column of volcanic rocks in the municipality of Tenango de Doria, in the state of Hidalgo, Mexico, have been identified. According to the results of chemical analyzes of X-ray fluorescence, optical microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and microanalysis, the samples have a rhyolitic nature with an intermediate to extreme degree of alteration, where alkali feldspars and volcanic glass have acted as the precursors of authigenic minerals such as kaolinite and smectite.

Introducción

En la naturaleza se distinguen tres tipos de rocas: ígneas o magmáticas, sedimentarias y metamórficas. Los minerales primarios son un conjunto de minerales que constituyen las rocas ígneas ya sea volcánicas o extrusivas; hipoabisales o subvolcánicas e intrusivas o plutónicas, todas ellas producidas durante el enfriamiento y solidificación del magma (Mukherjee, 2012).

Los minerales primarios se dividen en minerales esenciales (con una abundancia relativa mayor al 90%) y en minerales accesorios (con una abundancia relativa inferior al 10%). Dentro de los minerales esenciales se encuentran minerales del grupo de la sílice (tales como cuarzo, cristobalita y tridimita), feldespatos alcalinos (por ejemplo: sanidina, microclina y ortosa) y plagioclasas (como albita, anortita y andesina). Por otra parte, dentro de los minerales accesorios se puede mencionar al grupo de los olivinos, piroxenos, anfíboles y las micas (Nanzyo y Kanno, 2018).

Las rocas ígneas no solo se constituyen por minerales, sino también por vidrio que se encuentra disperso en la roca actuando como agente cementante. En ocasiones el vidrio y algunas fases amorfas se localizan en pequeñas proporciones al interior de cavidades y fisuras en las rocas (Gill, 2010).

Debido a que los minerales primarios cristalizan a elevadas temperaturas (entre 1200 °C y 600°C) mediante el enfriamiento del magma, de acuerdo con la serie de cristalización de Bowen (Mukherjee, 2012), a temperatura ambiente son más sensibles al intemperismo, es decir, al conjunto de cambios físicos y químicos que conducen a su transformación en minerales secundarios o autigénicos.

De esta manera, en la serie de cristalización continua de Bowen, la secuencia de reactividad en orden descendente es: plagioclasa cálcica> plagioclasa sódica> feldespato potásico> cuarzo. En la serie discontinua se encontrarían los olivinos, piroxenos, anfíboles y micas como los más lábiles (Langmuir, 1997). Algunos ejemplos de transformación de minerales primarios en secundarios se indican mediante las siguientes reacciones químicas:

$$CaAl_2Si_2O_8 + H_2O + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Al_2Si_2O_5(OH)_4 \quad (1)$$

$$NaAlSi_3O_8 + H^+ + 9/2\ H_2O \rightarrow Na^+ + \tfrac{1}{2}\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2\ H_4SiO_4 \quad (2)$$

$$Fe_2SiO_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 + 3H_20 \rightarrow 2\ (\alpha\text{-}FeOOH) + H_4SiO_4 \quad (3)$$

Siendo anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), albita ($NaAlSi_3O_8$) y fayalita (Fe_2SiO_4) los minerales primarios y caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) y goethita (α-FeOOH) los minerales secundarios, además del ácido ortosilícico (H_4SiO_4) generado como un subproducto (Langmuir, 1997).

Los minerales autigénicos o secundarios desarrollados a partir de los minerales primarios y vidrios volcánicos dan origen a grupos de minerales con diversas aplicaciones industriales que van desde la catálisis hasta la remediación ambiental, debido a sus características estructurales, propiedades fisicoquímicas y abundancia relativa, tal es el caso de las zeolitas (Breck, 1984) y las arcillas (Ismadji *et al*., 2015). Destacando que, debido a la complejidad de los sistemas naturales, por lo general la presencia de minerales autigénicos en rocas volcánicas se traduce en la combinación de dos o más variedades de minerales secundarios (Cruz *et al*., 2021; Cruz *et al*., 2023).

Las arcillas son un grupo mineralógico relativamente abundante y bastante frecuente en los productos de alteración de rocas ígneas, definiéndose como aluminosilicatos hidratados constituidos por tetraedros de [SiO_4] y octaedros de [AlO_6] denominados capa T (tetraédrica) y O (octaédrica) con grupos OH terminales, la sucesión de capas T-O conduce a diferentes estructuras de arcillas que van desde aquellas con sólo una capa T y una capa O, tal como en la caolinita (figura 1), o bien capas alternadas T-O-T como en el grupo de las esmectitas (figura 2).

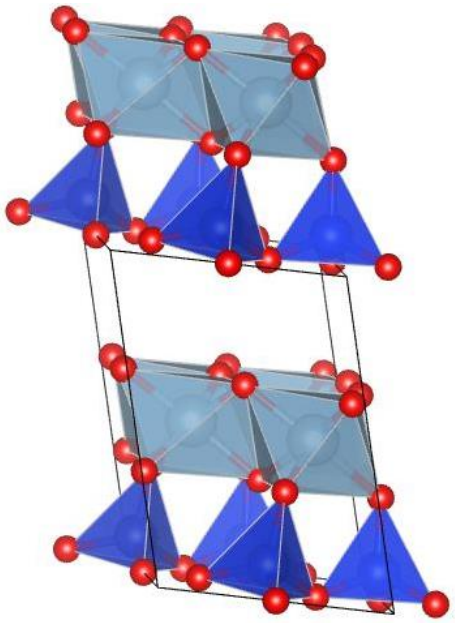


Figura 1. Representación de la estructura de caolinita, una arcilla tipo T-O. Se indican en color azul los tetraedros de [SiO_4] y en color gris los octaedros de [AlO_6]. Los átomos de oxígeno se ilustran en color rojo (Momma e Izumi, 2011; Grazulis *et al*., 2009; COD ID 9009230.CIF).

La sustitución de algunos elementos como Fe^{2+} o Mg^{2+} en los octaedros de $[AlO_6]$ o bien Al^{3+} en los tetraedros de $[SiO_4]$, genera un desequilibrio eléctrico en las capas T y O, por ello es necesaria la presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos como Na, K, Mg o Ca (incluso Al^{3+} y Fe^{3+}) interlaminares en la estructura de las arcillas, así como los grupos OH terminales (Meunier, 2005).

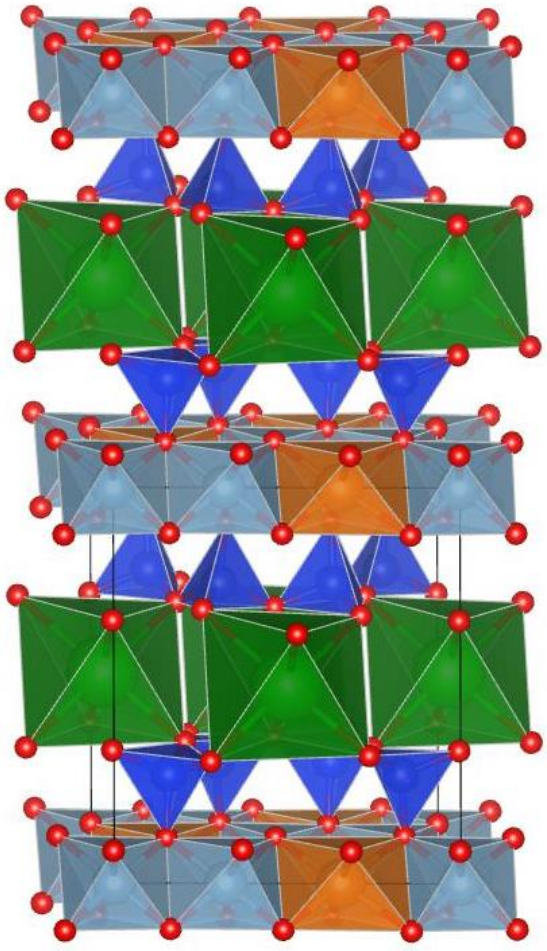


Figura 2. Representación de la estructura de montmorillonita, una arcilla T-O-T. Se indican los tetraedros de $[SiO_4]$ en color azul, los octaedros de $[AlO_6]$ en color gris y en color naranja cuando hay sustitución isomórfica de Mg^{2+} o Fe^{2+} por Al^{3+}, además de los octaedros verdes que indican los iones interlaminares como K (Na o Ca). Los átomos de oxígeno se encuentran representados en color rojo (Momma e Izumi, 2011; Grazulis *et al*., 2009; COD ID 1100102.CIF, S.Ref.)

El objetivo del presente trabajo de investigación fue identificar el tipo de minerales secundarios presentes en una sección vertical de una roca de naturaleza volcánica, localizada en el sureste del municipio de Tenango de Doria, en el estado de Hidalgo, México.

Descripción del área de estudio

Localización

El municipio de Tenango de Doria se localiza en el este del estado de Hidalgo.

Las coordenadas geográficas de la cabecera municipal son 20°20´08" de latitud norte y 98°13´36" de longitud oeste y se ubica a 1660 m s.n.m., a una distancia aproximada de 103 Km de la ciudad de Pachuca, capital del estado. El municipio colinda al norte con el municipio de San Bartolo Tutotepec, al noreste con el municipio de Huehuetla, al suroeste con el municipio de Metepec y al noroeste con el municipio de Agua Blanca de Iturbide, en el estado de Hidalgo. En la sección noreste y sur colinda con el estado de Puebla (figura 3).

La zona bajo estudio se encuentra en el suroeste del municipio de Tenango de Doria, en la vecindad del poblado La Cruz de Tenango, entre las coordenadas geográficas 20°17'03" N y 98°16'27" W y 20°17'04" N y 98°16'28" W, con una elevación aproximada de 2435 m s.n.m. (figura 3).

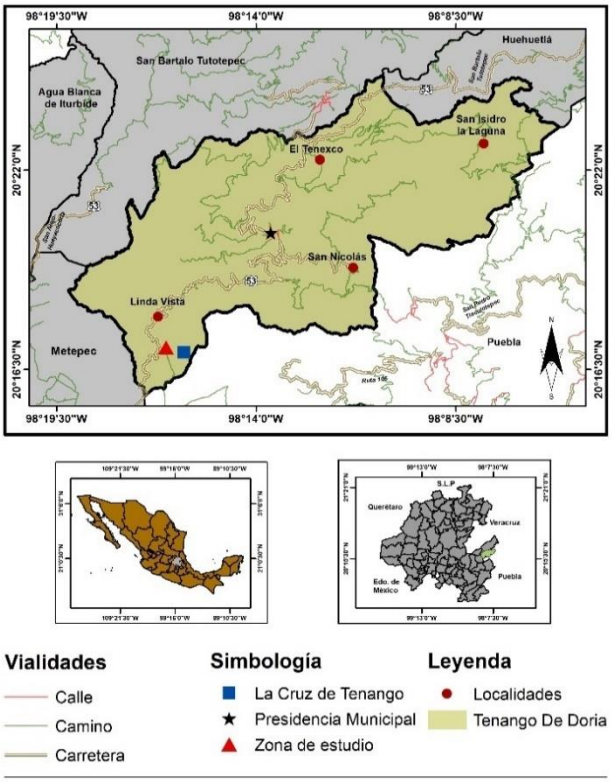


Figura 3. Localización del municipio de Tenango de Doria, en el estado de Hidalgo, indicando el sitio bajo estudio (Yta *et al.*, 1999; Servicio Geológico Mexicano, s.f.).

Geología

El municipio de Tenango de Doria se localiza en la Sierra Madre Oriental, este se compone de rocas sedimentarias y metamórficas del Mesozoico, deformadas durante el periodo de la Orogenia Laramide.

Debido a su proximidad con la Faja Volcánica Transmexicana, existen regiones dominadas por rocas ígneas extrusivas del periodo Cenozoico (figura 4), dotando a la región de un relieve heterogéneo (BC Consultores Ambientales y de Riesgos S.C., 2013).

En el municipio se identifica la Formación (Fm.) Huayacocotla correspondiente al jurásico inferior con características detríticas y que se ha interpretado como una sedimentación de relleno de cuenca de extensión continental, presentándose lutita con intercalaciones de conglomerado, arenisca, lentes de caliza, estratos de arenisca, limolitas y material piroclástico. Sobre esta unidad sobreyace la Fm. Cahuasas, compuesta por arenisca y conglomerado con arenisca, gneis, limolita, lutita y horizontes de rocas ígneas que van desde félsicas a intermedias, así como la presencia de glauconita, evidenciando actividad hidrotermal marina rica en potasio.

Además de la Fm. Cahuasas, también sobreyace la Fm. Tepexic de carácter marino, con una naturaleza detrítica en la cima y calcárea-arcillosa en la base, ésta se compone de conglomerado, arenisca cuarcífera, caliza pisolítica, caliza arcillosa y marga, con evidencias de actividad hidrotermal y mineralización. La Fm. Tepexic subyace a la Fm. Santiago que se encuentra conformada por caliza con horizontes de lutita calcárea alternada con caliza manganesífera intercalada con lutita, calcarenita y limolita, esta secuencia se interpreta como talud (Fm. Chipoco). La Fm. Tamán también subyace a la Fm. Tepexic y corresponde a una serie de caliza arcillosa, lutita, lutita carbonosa y calcárea con materiales terrígenos y lentes de pedernal que posteriormente cambia a la Fm. Pimienta que es una secuencia calcárea con niveles de caliza arcillosa y lutita calcárea y bentonítica con nódulos de pedernal (Yta *et al.*, 1999).

Al sureste del municipio de Tenango de Doria afloran paquetes masivos de naturaleza volcánica del periodo Cenozoico, diferenciándose tres tipos de composición: una unidad basáltica-andesítica conformada por coladas de lava intercaladas por depósitos piroclásticos, la segunda unidad tiene una composición dacítica- riolítica con flujos de lava en bloques y en la tercera unidad se presenta un depósito piroclástico estratificado (BC Consultores Ambientales y de Riesgos S.C., 2013).

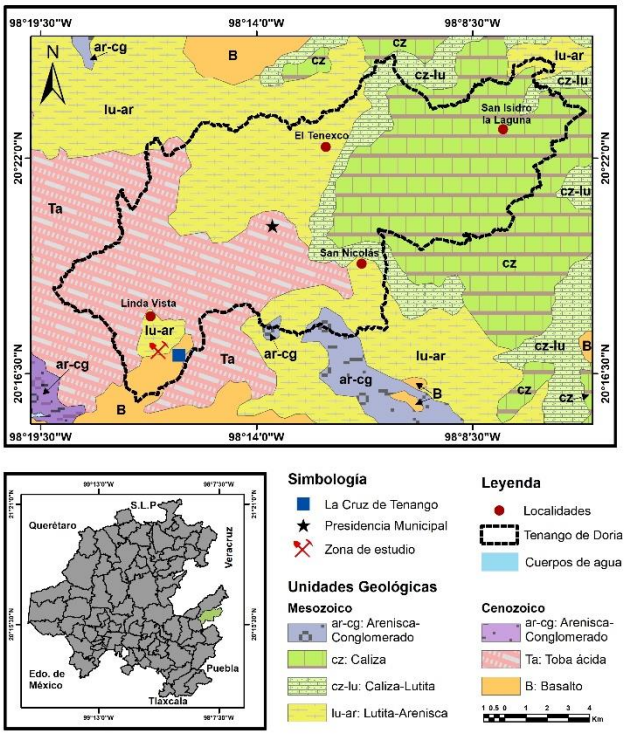


Figura 4. Unidades litológicas superficiales que conforman la region y el municipo de Tenango de Doria, Hgo. (Yta *et al.*, 1999; Servicio Geológico Mexicano, s.f.).

Clima

El municipio de Tenango de Doria presenta una temperatura máxima anual promedio de 21.46 °C y una temperatura mínima anual promedio de 11.74 °C con una precipitación anual de 80.25 mm, siendo los meses de julio-septiembre los de mayor precipitación y diciembre-febrero los de menor precipitación (Weather Atlas, 2024). El municipio cuenta con una diversidad de climas, tales como: semicálido-humedo en el 10.73% de la superficie municipal; templado-húmedo con lluvias todo el año en el 48.04%, templado-húmedo con lluvias abundantes en verano 31.86%, templado-subhúmedo con lluvias en verano 0.82% y semifrío con abundantes lluvias en verano 8.55% (Gobierno del Estado de Hidalgo, 2002).

Metodología

Descripción de las muestras

Para el presente trabajo de investigación, se colectaron cinco muestras de una sección vertical correspondiente a una roca volcánica conformada por material piroclástico litificado que se caracteriza por una estratificación laminar y diques (figuras 5 y 6).

Las muestras se colectaron cada tres metros desde la base hacia la cima, conservándolas en bolsas de polietileno y etiquetadas para su transporte y análisis en el laboratorio.



Figura 5. Roca volcánica característica de la región, donde se distinguen estratos laminares que indican diferentes eventos de sedimentacion de material piroclástico.

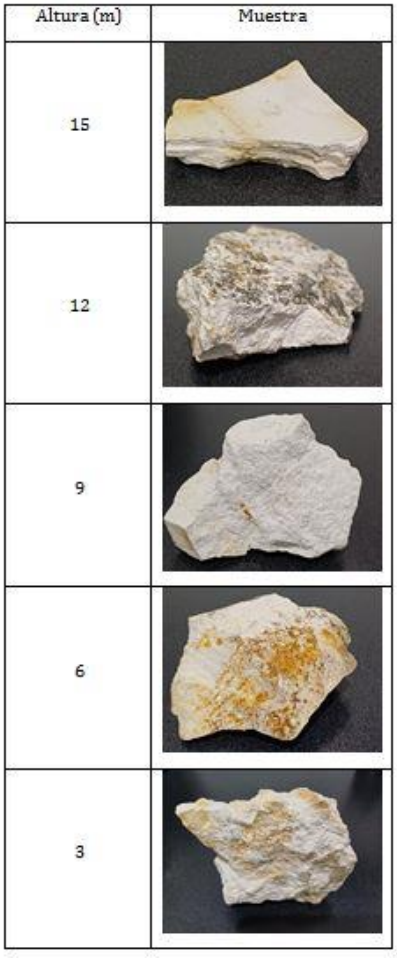


Figura 6. Apariencia de las muestras colectadas en la sección vertical.

Caracterización química

Para establecer la composición química de las muestras de roca, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Rigaku, modelo ZSK Primus II, utilizando como fuente primaria de rayos X una lámpara de Rh equipada con una ventana de Be. Los elementos mayores se analizaron mediante el método de preparación de perlas de vidrio, en tanto que para los elementos traza se utilizó el método de prensado en cera. El análisis cuantitativo de los elementos se determinó mediante curvas de calibración estándar usando como muestras de control referencias geoquímicas internacionales. Las pérdidas por calcinación se evaluaron a 950 °C.

Clasificación geoquímica

La clasificación geoquímica de las muestras se realizó mediante el diagrama de TAS (Total Alkali- Silica) a través de la relación entre el $\%(Na_2O+K_2O)$ y el $\%SiO_2$ (Le Bas y Streckeisen, 1991), estimando el grado de alteración mediante 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), empleando las concentraciones molares de cada óxido y las siguientes ecuaciones:

$$CIA=Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)]x100 \quad (1)$$

$$PIA=[(Al_2O_3-K_2O)/(Al_2O_3+CaO+Na_2O-K_2O)]x100 \quad (2)$$

$$CIW=[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O)]x100 \quad (3)$$

Mineralogía

Norma CIPW

La concentración de los minerales primarios en las muestras de roca se estableció a través de la composición química y la Norma CIPW (Hollocher, 2004; Gill, 2010), empleando los óxidos mayores y el elemento Zr determinados mediante fluorescencia de rayos X.

Microscopía óptica

La observación de los minerales pirogénicos y el vidrio se llevó a cabo en muestras preparadas en láminas delgadas 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 Bruker, modelo D8 Advance, con radiación CuKα1 1.5406Å.

Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de $3° \leq 2\theta \leq 90°$ empleando un tamaño de paso de 0.020°. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 40 kV y 40 mA. La identificación se llevó a cabo mediante el método Hanawalt y el programa MATCH!® (2011), comparando los datos experimentales con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Espectroscopía infrarroja

Las principales frecuencias de vibración de los minerales presentes en las muestras se analizaron en un Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin-Elmer, modelo 1605, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} empleando pastillas de KBr y el modo de transmisión de la radiación. La proporción entre la muestra y el KBr fue de 2 mg:200 mg.

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

Caracterización química

La composición química de las muestras de roca volcánica presenta una abundancia relativa de los principales óxidos que disminuye en el siguiente orden: $SiO_2 > Al_2O_3 > K_2O$ y con los principales elementos traza en orden descendente de concentración: Zr > Rb > Y > Ba, con Zr como el elemento de mayor concentración. Las pérdidas por calcinación varían desde 2.01% hasta 4.87% (Tabla 1).

Clasificación geoquímica

De acuerdo con los análisis químicos y el diagrama de TAS, las muestras se clasifican como rocas volcánicas de naturaleza riolítica (figura 7).

Tabla 1. Composición química de las muestras seleccionadas: valores mínimos (Min), máximos (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Desv). PPC* pérdidas por calcinación.

Óxidos mayores (%Peso)	Min	Max	Prom	Desv
SiO_2	73.441	77.503	75.898	1.782
TiO_2	0.104	0.213	0.149	0.057
Al_2O_3	12.200	13.969	13.169	0.782
Fe_2O_3	0.263	0.460	0.354	0.081
MnO	0.006	0.024	0.011	0.007
MgO	0.299	3.515	1.055	1.377
CaO	0.063	0.513	0.360	0.178
Na_2O	0.083	2.208	1.395	0.818
K_2O	3.465	5.110	4.567	0.636
P_2O_5	0.021	0.035	0.025	0.005
PPC*	2.010	4.870	3.014	1.128
Elementos traza (mg/Kg)				
Rb	132	176	164	18.330
Sr	12	24	19	4.358
Ba	96	142	126.4	17.686
Y	100	143	115.2	18.061
Zr	184	235	206.8	18.417
Nb	45	55	49.2	4.024
V	3	3	3	0
Cr	2	252	58	108.827
Co	2	2	2	0
Ni	6	8	7.2	0.836
Cu	3	10	5.4	2.701
Zn	11	110	67	40.993
Th	17	24	20.6	2.509
Pb	4	39	21.6	13.049

La evaluación del índice de intemperismo químico CIA va de intemperismo bajo a intemperismo medio (Figura 8), en tanto que los valores del índice de alteración de plagioclasas PIA van de intemperismo medio a intemperismo extremo, los cuales son congruentes con los valores del índice de intemperismo CIW (Figura 9). De manera general, se puede establecer que las muestras de roca volcánica de composición riolítica presentan un grado de alteración de intermedio a extremo.

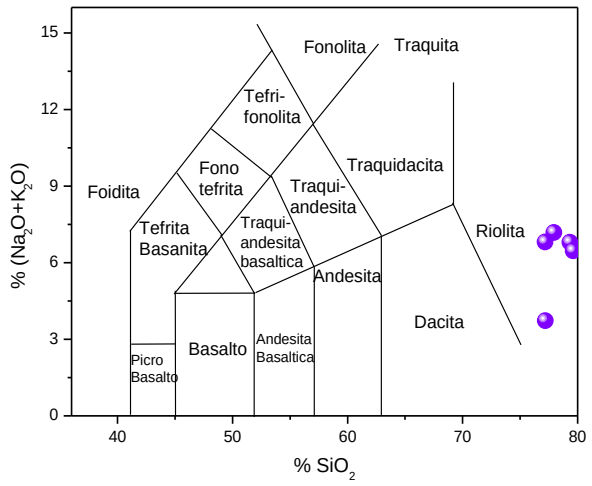


Figura 7. Clasificación de las muestras en el diagrama de TAS (Le Bas y Streckeisen, 1991).

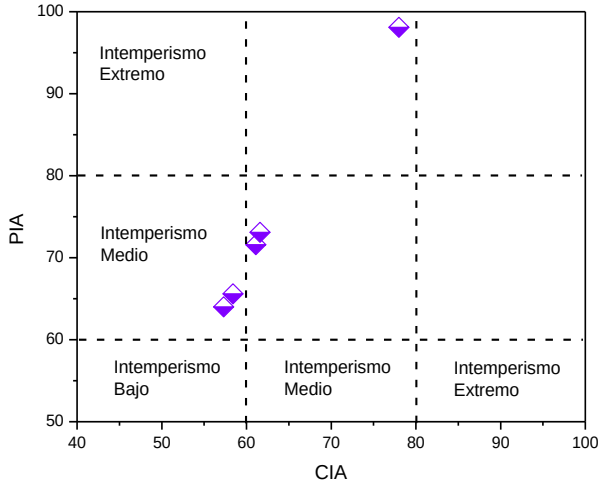


Figura 8. Relación entre PIA y CIA para las muestras analizadas.

Mineralogía

Norma CIPW

La estimación de la abundancia relativa de los minerales normativos se indica en la tabla 2, destacan como minerales primarios más abundantes en las muestras cuarzo (SiO_2), ortoclasa ($KAlSiO_3$), albita ($NaAlSiO_3$) y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), con un porcentaje promedio en orden descendente de 49.386, 27.854, 12.108 y 1.668, respectivamente.

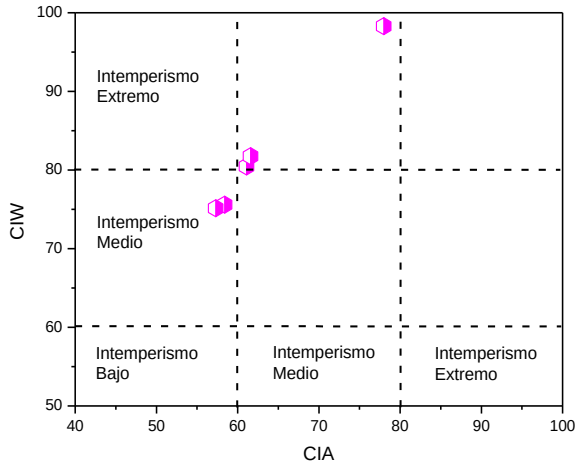


Figura 9. Relación entre CIW y CIA para las muestras seleccionadas.

Tabla 2. 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	44.67	56.89	49.386	4.969
Ab	0.74	19.07	12.108	7.068
An	0.17	2.47	1.668	0.911
Or	21.59	31.25	27.854	3.665
Cor	3.17	10.53	5.518	2.910
Hyp	0.99	9.69	3.004	3.743
Ilm	0.21	0.42	0.292	0.112
Mag	0.05	0.07	0.062	0.008
Ap	0.05	0.08	0.064	0.011
Zir	0.04	0.05	0.044	0.005

Microscopía óptica

En las figuras 10 y 11 se aprecian dos imágenes del microscopio óptico en muestras preparadas en lámina delgada y observadas con luz polarizada, destacando la presencia de una matriz vítrea no alterada con una abundancia relativa del orden del 15% coexistiendo con vidrio alterado (aproximadamente 50%), así como globulitos de cuarzo (25%) y microcristales de feldespatos alcalinos (10%).

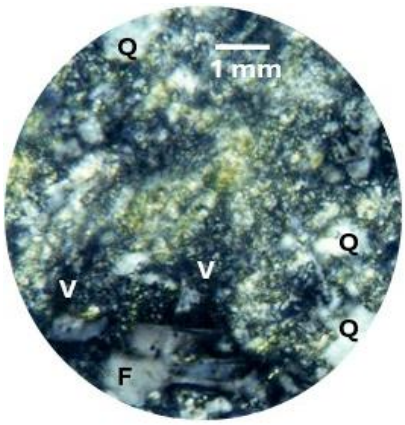


Figura 10. Imagen del microscopio óptico con prisma de nicol cruzado donde se aprecian microcristales y globulitos de cuarzo (Q) así como cristales subhedrales de feldespatos alcalinos (F) dispersos en una matríz de vidrio volcánico (V).

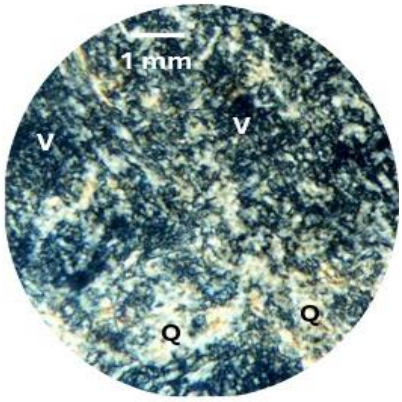


Figura 11. Imagen del microscopio optico con prisma de nicol cruzado, destancando una microdispersion de cristales de cuarzo (Q) en una matríz vítrea (V) parcialmente alterada.

Difracción de rayos X (polvos)

De acuerdo con los patrones de difracción de rayos X para las muestras (figuras 12, 13 y 14), se identificaron como principales fases cristalinas minerales primarios como cuarzo (SiO_2) con archivo JCPDF 86-1560 y sanidina ($KAlSi_3O_8$) con archivo JCPDF 80-2109, así como minerales secundarios o autigénicos como montmorillonita ($Ca_{0.2}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$) con archivo JCPDF 13-0135 y caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) con archivo JCPDF 14-0164.

La estimación semicuantitativa de la abundancia relativa de las fases cristalinas es: cuarzo 14.32 ± 3.2%; sanidina 17.72 ± 5.1%, montmorillonita 59.08 ± 4.6% y caolinita 10.15 ± 1.6 % (Rius *et al.*, 1987; Esteve *et al.*, 2000; Reventós *et al.*, 2002).

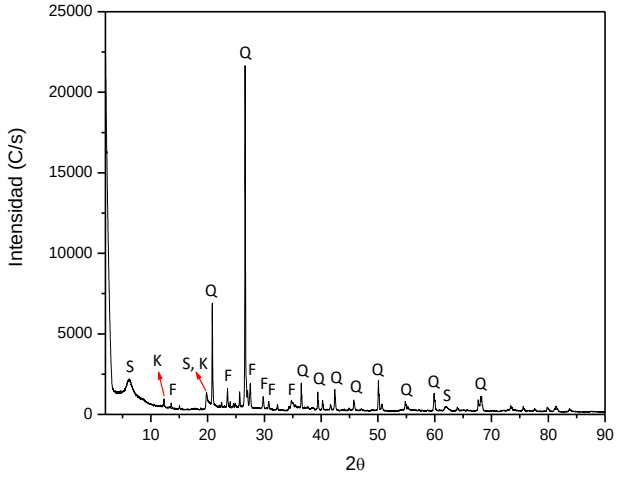


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X característico para las muestras colectadas, indicando las principales reflexiones asociadas a cuarzo (Q), feldespatos alcalinos (F), esmectita (S) y caolinita (K).

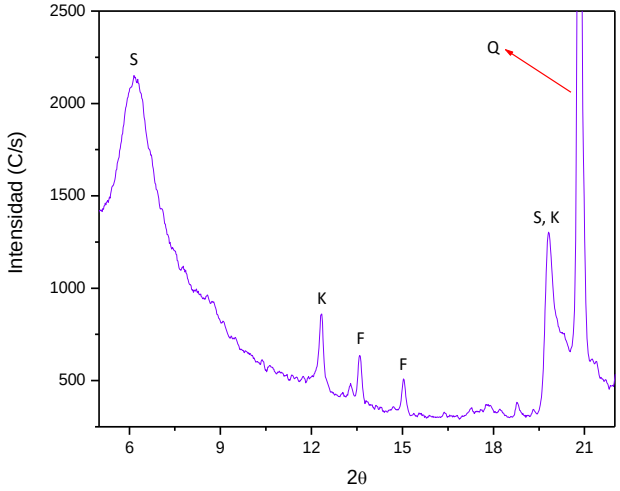


Figura 13. Ampliación del patrón de difracción de rayos X de la figura 10 en la sección 5° ≤ 2θ ≤ 22°. Se enfatizan las reflexiones asociadas a cuarzo (Q), feldespatos alcalinos (F), esmectita (S) y caolinita (K).

Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojo característicos para las muestras se aprecian en la figura 15, se indican las principales vibraciones asociadas a los minerales primarios como cuarzo (796 y 780 cm^{-1}) y feldespatos alcalinos como sanidina (644 y 586 cm^{-1}); a los minerales autigénicos como caolinita (3704, 3673, 1002 y 502 cm^{-1}) y esmectita (3624, 1115, 1037 y 695 cm^{-1}), además de las vibraciones para siderita $FeCO_3$ (1426 y 738 cm^{-1}) y H_2O (3440, 3240 y 1635 cm^{-1}) (Van der Marel y Beutelspacher, 1976; Chukanov, 2014).

Debido a que los espectros infrarrojo corresponden a una mezcla de minerales, resulta complejo establecer de manera clara las vibraciones correspondientes a cada fase, sin embargo, destacan las vibraciones de estiramiento del grupo OH características de las arcillas entre 3600-3700 cm^{-1}, aproximadamente.

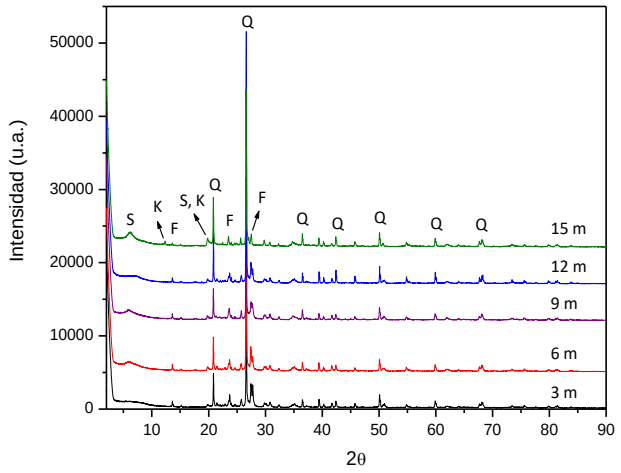


Figura 14. Variación de los patrones de difraccion de rayos X en el perfil seleccionado, se indican las principales reflexiones asociadas a cuarzo (Q), feldespatos alcalinos (F), esmectita (S) y caolinita (K).

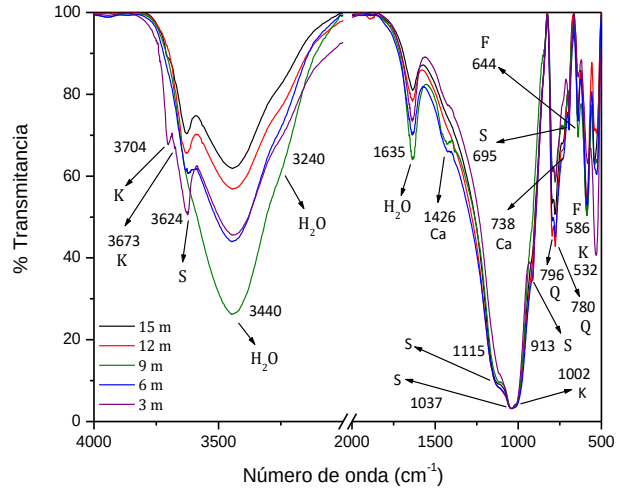


Figura 15. Espectros de radiación infrarroja para las muestras. Destacan las vibraciones asociadas a cuarzo (Q), feldespatos alcalinos (F), siderita (Ca), esmectita (S), caolinita (K) y agua (H_2O).

Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

Las micrografías obtenidas presentan diversos aspectos de las muestras de roca volcánica. En la figura 16 se aprecian cristales de minerales primarios como cuarzo y feldespatos alcalinos que coexisten con cristales subhedrales de caolinita y posibles listones de illita, cementados en una matriz vítrea.

En la figura 17 se puede observar el desarrollo de esmectita con hábito de hojuelas a partir de la disolución del vidrio volcánico; esmectita también se forma a partir de material amorfo depositado sobre la superficie de los feldespatos (figuras 18 a 21) (Keller, 1977; Keller y Haenni, 1978; Keller *et al.*, 1986; Lombardi *et al.*, 1987).

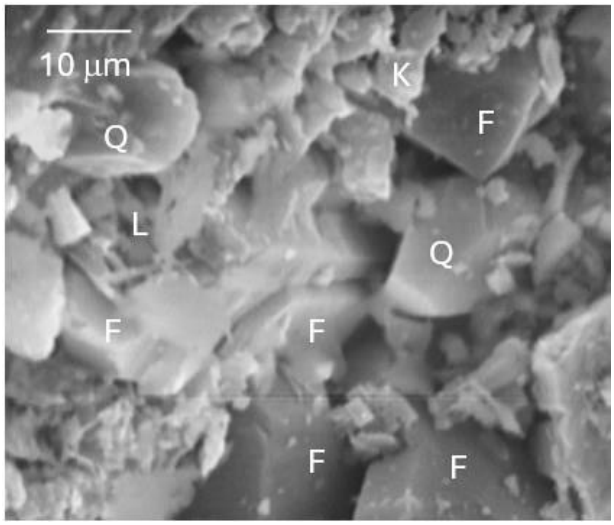


Figura 16. Microcristales de cuarzo (Q) y feldespatos alcalinos (F) intermezclados en una matriz con incipiente desarrollo de caolinita (K) y listones de illita (L) que se originan bajo disolución de los feldespatos.

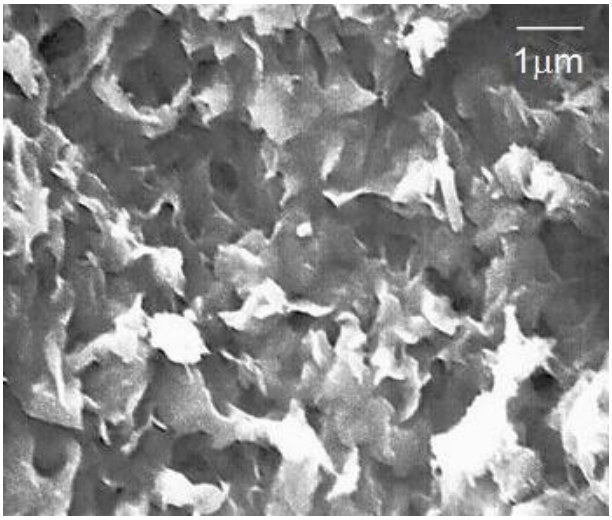


Figura 17. Hojuelas de esmectita desarrollándose sobre la superficie del vidrio volcánico parcialmente disuelto.

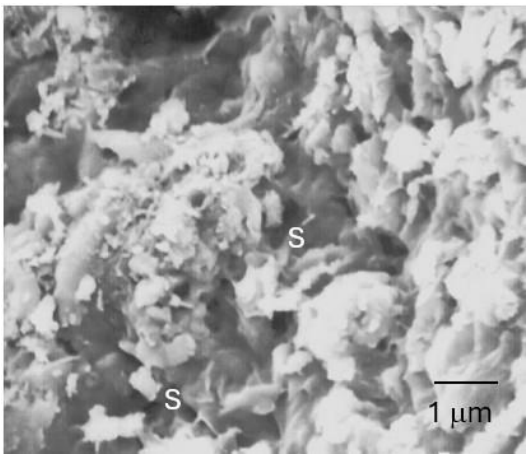


Figura 18. Esmectita con hábito de hojuelas (S) sobre una superficie de feldespato alcalino parcialmente disuelto.

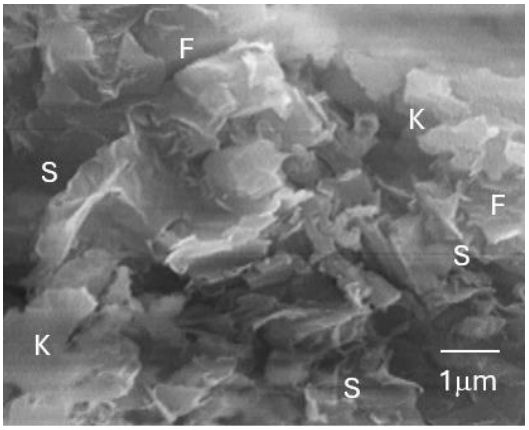


Figura 19. Desarrollo de caolinita (K) con hábito laminar sobre una superficie de feldespato alcalino (F) parcialmente disuelto, coexistiendo con esmectita (S) con hábito de hojas de maple.

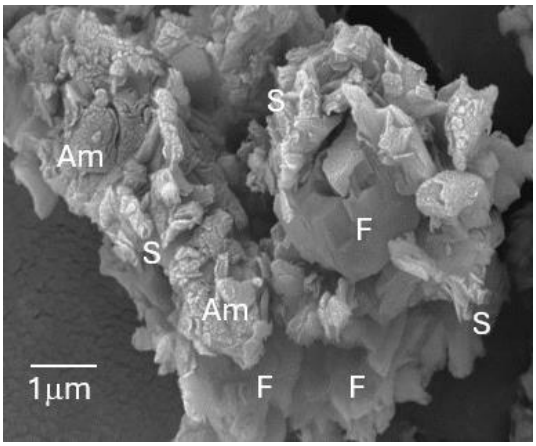


Figura 20. Disolución de feldespatos alcalinos (F) e incipiente desarrollo de arcillas, posiblemente esmectita (S) coexistiendo con material amorfo (AM).

De acuerdo con los análisis químicos puntuales de los feldespatos alcalinos obtenidos mediante emisión de energía dispersiva de rayos X (tabla 3), su composición química se puede representar entre los límites: $K_{0.341\text{-}0.503}Na_{0.166\text{-}0.278}Ca_{0.019\text{-}0.072}Mg_{0.014\text{-}0.039}Al_{0.95\text{-}1.082}Si_{2.968\text{-}3.156}O_8$, que corresponden a una solución sólida asociada a sanidina (figura 22).

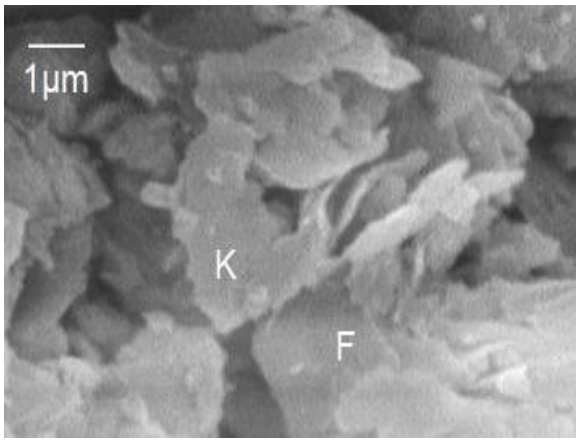


Figura 21. Desarrollo de caolinita (K) con hábito laminar sobre una superficie de feldespato alcalino (F) parcialmente disuelto.

Tabla 3. Composición química para cristales seleccionados de feldespatos alcalinos.

Óxidos (%Peso)	1	2	3	4	5
SiO_2	66.88	71.23	70.50	73.03	70.22
Al_2O_3	20.69	16.03	18.38	16.15	19.21
MgO	0.38	0.48	0.22	0.24	0.59
CaO	1.20	0.82	1.53	0.41	0.85
Na_2O	3.45	2.55	3.27	1.95	1.10
K_2O	7.40	8.89	6.10	8.22	8.03
Total	100	100	100	100	100
Celda Unitaria					
Si	2.968	3.156	3.09	3.20	3.08
Al	1.082	0.837	0.95	0.834	0.993
Mg	0.025	0.032	0.014	0.016	0.039
Ca	0.057	0.039	0.072	0.019	0.040
Na	0.297	0.219	0.278	0.166	0.094
K	0.419	0.503	0.341	0.460	0.449
O	8	8	8	8	8

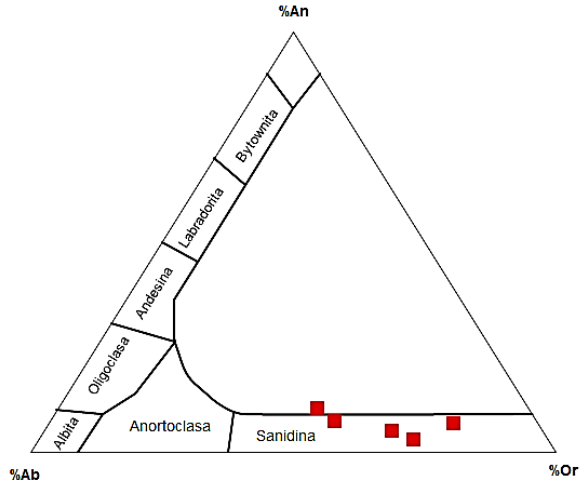


Figura 22. Representación de la composición química de los feldespatos en el diagrama ternario de compatibilidad de soluciones sólidas representados como %anortita (%An), %albita (%Ab) y %ortoclasa (%Or) (Gill, 2010; Marshall, 1996).

En la tabla 4 se presentan los resultados de los análisis químicos puntuales de esmectita, con una composición química anhidra que varía entre los límites: $K_{0.176\text{-}0.706}Na_{0.041\text{-}0.308}Ca_{0.02\text{-}0.055}(Al_{1.63\text{-}1.90}Fe_{0.009\text{-}0.05}Ti_{0.013\text{-}0.063}Mg_{0.011\text{-}0.126})[Si_{3.46\text{-}3.99}\ Al_{0.01\text{-}0.54}]O_{11}$ donde se han indicado los elementos que conforman los octaedros entre paréntesis y los tetraedros entre corchetes (sin considerar los átomos de oxígeno, que se representan como oxígeno total). Por otra parte se ha observado que la composición química promedio de caolinita se aleja de la composición química ideal, debido posiblemente al grado de alteración o a la presencia de material amorfo depositado en su superficie, representándose entre los siguientes límites de composición en su forma anhidra como: $K_{0.098\text{-}0.111}Na_{0.022\text{-}0.037}\ [Al_{1.551\text{-}1.772}](Si_{2.137\text{-}2.304})O_7$.

En el caso del vidrio volcánico (considerado como vidrio de sílice) se ha establecido una composición química entre los siguientes límites: $K_{0.071\text{-}0.128}Na_{0.053\text{-}0.076}Ca_{0.018\text{-}0.031}Al_{0.247\text{-}0.441}Fe_{0.001\text{-}0.003}Ti_{0.001\text{-}\ 0.003}Si_{0.766\text{-}0.852}O_2$.

De acuerdo con las observaciones previas, se puede establecer que los minerales autigénicos como esmectita y caolinita pueden tener la siguiente secuencia de cristalización a partir de los minerales primarios y el vidrio volcánico:

(a) Vidrio volcánico + intemperismo → vidrio alterado + esmectita

(b) Feldespatos alcalinos + intemperismo → Feldespatos parcialmente disueltos + caolinita + material amorfo

(c) Feldespatos alcalinos + intemperismo → feldespatos parcialmente disueltos + caolinita + esmectita

Tabla 4. Composición química de celda unitaria para cristales seleccionados de esmectitas (Caillère y Hénin, 1963). 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+Al=4, el excedente de Al se asignó a sitios octaédricos (Al^{VI}).

Óxidos (%Peso)	1	2	3	4	5
SiO_2	55.35	60.39	61.96	66.51	67.49
TiO_2	---	0.87	1.43	0.35	0.29
Al_2O_3	30.99	30.61	32.68	24.62	25.31
FeO	0.96	0.72	0.23	0.18	0.98
MgO	0.49	0.21	0.19	0.12	1.46
CaO	0.82	0.60	0.74	0.52	0.32
Na_2O	2.54	0.35	0.42	0.39	1.12
K_2O	8.85	6.25	2.35	7.31	8.21
Total	100	100	100	100	100
Celda unitaria					
Si	3.46	3.64	3.64	3.99	3.91
Al (IV)	0.54	0.36	0.36	0.01	0.09
Suma (T)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al (VI)	1.74	1.82	1.90	1.73	1.63
Fe	0.05	0.036	0.011	0.009	0.047
Ti	---	0.040	0.063	0.016	0.013
Mg	0.046	0.019	0.017	0.011	0.126
Suma (O)	1.836	1.915	1.991	1.766	1.816
Ca	0.055	0.039	0.047	0.033	0.020
Na	0.308	0.041	0.048	0.045	0.126
K	0.706	0.482	0.176	0.561	0.607
Na+K+Ca	1.069	0.562	0.271	0.639	0.753

Destacando que los feldespatos alcalinos y el vidrio volcánico actúan como precursores de las arcillas, donde los factores ambientales y el tiempo definen las variedades mineralógicas identificadas en este trabajo de investigación.

Conclusiones

El análisis mineralógico de una serie de muestras en una columna de rocas volcánicas permitió identificar los minerales primarios que las constituyen, siendo cuarzo y feldespatos alcalinos las principales fases, además de vidrio volcánico.

Los resultados derivados de esta investigación indican que los feldespatos alcalinos y el vidrio volcánico actúan como precursores de caolinita y esmectita, dos arcillas con amplias aplicaciones industriales.

Se planea desarrollar algunas estrategias para el aprovechamiento de estas rocas en aplicaciones tecnológicas de remediación ambiental previa caracterización de sus propiedades fisicoquímicas.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a Sonia Ángeles García por su valioso apoyo en la obtención de las micrografías y los análisis de energía dispersiva de rayos X.

Referencias

BC Consultores Ambientales y de Riesgos S.C. (2013). Atlas de Riesgos Naturales del Municipio de Tenango de Doria, Hidalgo. http://tenangodedoria.hidalgo.gob.mx/descargables/ATLAS.pdf

Breck D. W. (1984). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. Robert Krieger Publishing Company.

Caillère S., Hénin S. (1963). Minéralogie des Argiles. 1ere Ed. Masson et Cie Editeurs.

Chukanov N. V. (2014). Infrared spectra of mineral species: extended library. Springer Science & Business Media.

Cruz S. M., Becerril E. C., Girón G. P., Salcedo L.C. (2021). Identificación de esmectita-illita en rocas volcánicas del municipio de Epazoyucan, Hidalgo. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. Año 7, No. 7, pp. 368-379.

Cruz S. M., Girón G. P., Ángeles G. S., Baños L. E., Esquivel M. C. (2023). Identificación de minerales fibrosos en residuos sólidos de una cantera en Mineral del Monte, Hidalgo. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. Año 9, No. 9, pp. 384-398.

Esteve V., Ochando L. E., Reventós M. M., Peris G., Amigó J. M. (2000). Quantitative phase analysis of mixtures of three components using Rietveld and Rius standardless methods. Comparative results. Crystal Research and Technology: *Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 35(10), 1183-1192.

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.

Gill R. (2010). Igneous rocks and processes: a practical guide. 1st ed. John Wiley & Sons.

Gobierno del Estado de Hidalgo. (2002). Enciclopedia de los municipios de México, Estado de Hidalgo: Tenango de Doria. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. http://www. e-local.gob.mx/work /templates/enciclo/hidalgo/municipios/13060a.htm.

Grazulis S., Chateigner D., Downs R. T., Yokochi A. T., Quiros M., Lutterotti L., Manakova E., Butkus J., Moeck P., Le Bail A. (2009). Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 42, 726-729. doi: 10.1107/S00218898090 16690

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.

Hollocher K. (2004). CIPW Norm Calculation Program. Geology Department, Union College.

Ismadji S., Soetaredjo F. E., Ayucitra A. (2015). Clay materials for environmental remediation (Vol. 1). Springer International Publishing AG.

Keller W. D. (1977). Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin—IV. Georgia kaolin and kaolinizing source rocks. *Clays and Clay Minerals*, 25, 311-345.

Keller W. D., Haenni R. P. (1978). Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, 26 (6), 384-396.

Keller W. D., Reynolds R. C., Inoue A. (1986). Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 34, 187-197.

Langmuir D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. 1st ed., Prentice-Hall.

Le Bas M.J., Streckeisen A.L. (1991). The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society*, *148*(5), 825-833.

Lombardi G., Russell J. D., Keller W. D. (1987). Compositional and structural variations in the size fractions of a sedimentary and a hydrothermal kaolin. *Clays and Clay Minerals*, 35 (5), 321-335.

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

Meunier A. (2005). Clays. Springer Science & Business Media.

Momma K., Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr*., 44(6), 1272-1276.

Mukherjee S. (2012). Applied mineralogy: applications in industry and environment. Springer Science & Business Media.

Nanzyo M., Kanno H. (2018). Inorganic constituents in soil: Basics and visuals. Springer Nature.

Nesbitt H., Young G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, *299*(5885), 715-717.

Reventós M. M., Clausell J. V., Esteve V., Delgado J. M., Ochando L. E., Rius J., Martí F., Amigó J. M. (2002). Caracterización mineralógica de materias primas cerámicas por métodos cuantitativos de difracción de rayos x. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 41(6), 509-512.

Rius J., Plana F., Palanques A. (1987). A standardless X-ray diffraction method for the quantitative analysis of multiphase mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), 457-460.

Servicio Geológico Mexicano. (s.f.). Cartas impresas editadas por el SGM. https://www.gob.mx/sgm/articulos/descarga-las-cartas-impresas-editadas-por-el-sgm-70622

Van der Marel H. W., Beutelspacher H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company.

Weather Atlas. (25 de abril 2024). Clima y previsión meteorológica mensual Tenango de Doria, México. https://www.weather-atlas.com/es/mexico/tenango-de-doria-clima

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.

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Pruebas físicas y caracterización de arcilla San Andrés, Zacatecas, México

Chávez Martínez Margarita[1]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Carmona Rubio Luis Gerardo[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 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]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7423-4278

Recibido:
28/abril/2024

Aceptado:
18/septiembre/2024

Palabras clave:
Arcilla,
Montmorillonita,
San Andrés, Zacatecas,
México

Keywords:
Clay,
Montmorillonite,
San Andrés, Zacatecas,
México

RESUMEN

Se realizó un estudio y caracterización de arcilla Zacatecas proveniente de la mina San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el ejido El Sitio, en el sureste del estado de Zacatecas. Esta investigación surgió por el interés de conocer que tan expansiva es y la huella ambiental para su obtención. Es un aporte de tipo social para que su explotación no divida a la comunidad por un beneficio ambiental. Por Difracción de Rayos–X de polvos (DRX), se determinó las fases mineralógicas de Cuarzo, Caolinita-1A, Cristobalita, Montmorillonita y Muscovita. El contenido de Montmorillonita fue de un 30%, lo que determino que es una arcilla medianamente expansiva y que podrá ser utilizada para cerámica tradicional fina. Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se determinó Si, Al, Na, K y Ba. Se realizaron pruebas físicas, tales como grado de expansión y plasticidad. Por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se determinó morfología pseudopolygonal y tamaño de cristalito de 1 a 10 µm.

ABSTRACT

A study and characterization of Zacatecas clay from the San Andrés de los Cinco Señores mine in the Municipality of Pinos, in the El Sitio ejido, in the southeast of the Zacatecas state, was carried out. This research arose from the interest of knowing how expansive it is and the environmental footprint for obtaining it. It is a social contribution so that its exploitation does not divide the community for an environmental benefit. By X-ray powder diffraction (XRD), the mineralogical phases of Quartz, Kaolinite-1A, Cristobalite, Montmorillonite and Muscovite were determined. The Montmorillonite content was 30%, which determined that it is a moderately expansive clay that can be used for fine traditional ceramics. By Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Si, Al, Na, K and Ba were determined. Physical tests were carried out, such as degree of expansion and plasticity. Using Scanning Electron Microscopy (SEM), pseudopolygonal morphology and crystallite size of 1 to 10 µm were determined.

Introducción

El estado de Zacatecas, México, tiene una superficie territorial de 75 539 Km². Está ubicado en la región centronorte de México. Colinda al norte con Coahuila, al Noreste con Nuevo León, al este con San Luis Potosí, al sur con Guanajuato, Jalisco y Aguascalientes, al suroeste con Nayarit y al Oeste con Durango. Las coordenadas geográficas de Zacatecas de latitud son: al norte 25°07'31", al sur -21°02'31" de longitud norte; al este 100°44'32", al oeste -104°21'13. Zacatecas está dividido en 58 municipios. Una de sus principales actividades económicas es la minería. Es conocido por sus grandes depósitos de plata y otros minerales. (Cartografía, 2019). Ver el mapa de la figura 1.

La minería en Zacatecas es una de las actividades más antiguas realizadas en Zacatecas, así como una de las más importantes, destacan principalmente la plata, oro, mercurio, hierro, zinc, plomo, bismuto, antimonio, sal, cobre, cuarzo, caolín, ónix, cantera, cadmio y Wollastonita (Dana, 1969). La riqueza de estos minerales fue descubierta después de la Conquista española, en 1546. Una de las minas más productivas, es la mina de Alvarado, de la que se extra-plata. México es uno de los primeros países productores de plata a nivel mundial. Actualmente las zonas mineralizadas más importantes, contienen principalmente agregados minerales en forma de óxidos y sulfuros complejos de plomo, zinc y cobre, pata y oro (INEGI, 2024).

Estas zonas están localizadas principalmente en 13 distritos mineros, entre los que destacan por su importancia los de minerales no metálicos de uso industrial, tales como, el caolín, ónix, cantera, wollastonita, arcilla, entre otros más importantes. Actualmente, existe 86 unidades económicas en la actividad minera zacatecana (Secretaría de Economía del Estado de Zacatecas, 2024).

Por otra parte, existe la problemática ambiental asociada a la minería debido a la extracción y a los residuos que se producen en este tipo de productos. El impacto ambiental que se genera es visible, comenzando por la destrucción del paisaje, destrucción del hábitat y pérdida de biodiversidad del lugar, degradación del suelo, contaminación del agua de ríos o subterránea, emisiones a la atmósfera, generación de drenaje ácido. Lo más angustiante son los efectos o riesgos a la salud, pues día a día se generan mayor número y concentración de contaminantes. Esto causa preocupación de los habitantes cercanos en donde se explotan minas o yacimientos (Ramírez, 2020).

En 2019 se presentó un incidente para la explotación de un yacimiento de arcilla virgen en San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México (Valadez, 2019). Ver figura 1.

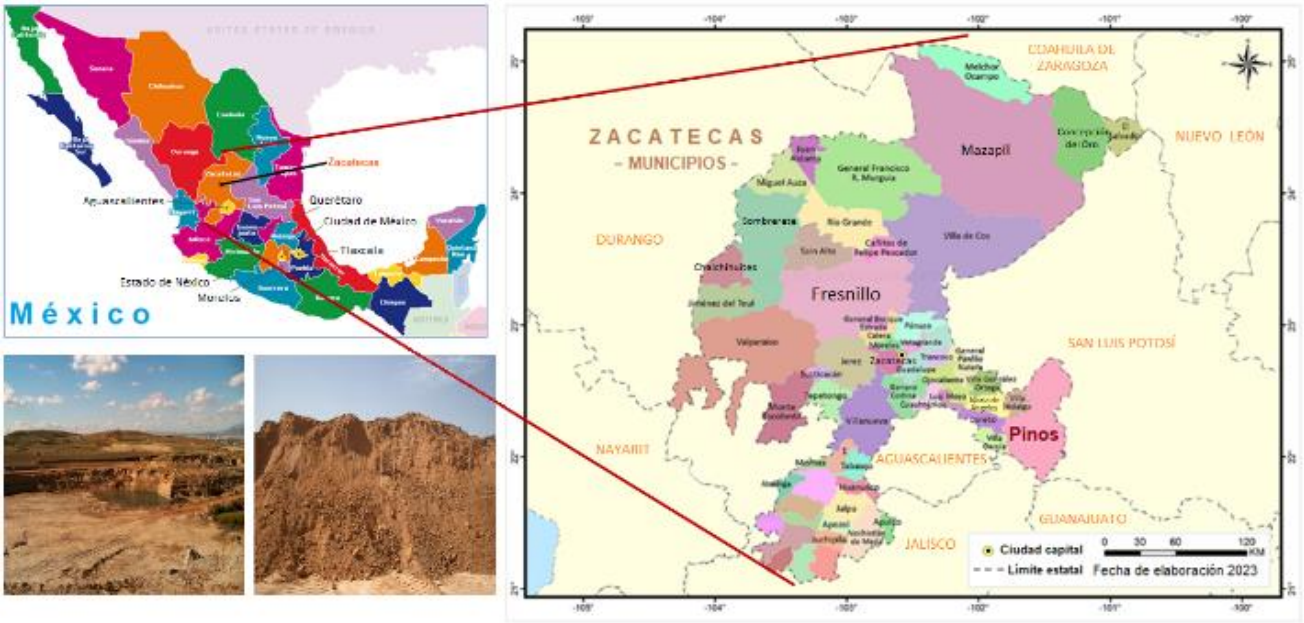


Figura 1. Mapa de Zacatecas, México. Siete distritos mineros de mayor importancia: Fresnillo, la capital Zacatecas, Concepción del Oro, Mazapil, Sombrerete, Chalchihuites, Noria de Ángeles. Yacimiento de arcilla virgen, motivo de este estudio, se encuentra ubicado en San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio.

En el contexto del párrafo anterior, un centenar de habitantes de esta comunidad ha bloqueado el camino de terracería que conduce a la mina de arcilla. Otra inconformidad de los habitantes y trabajadores de minas, quieren que las empresas explotadoras que operan los yacimientos minerales no metálicos, es que se les paguen más regalías. Sin embargo, otro grupo de personas está a favor de que las empresas sigan operando. El conflicto se reinició en 2020, en el que acudieron unos 50 policías estatales y ministeriales para intentar mediar, sin éxito. El conflicto quedó parado por la pandemia del SARS COVID 19. En 2023 se comenzó con una movilización contra la empresa encabezada por ejidatarios y delegado municipal, quienes rechazaron la incursión policiaca y la Secretaría de Seguridad Pública (Valadez, 2019).

Una de las decisiones que se tomaron fue el de investigar las características químicas del yacimiento arcilloso. Para lo cual, se designó la incursión de la Asociación Nacional de Industrias Químicas, ANIQ, por una parte. Por otro al Consejo Estatal de Minería de Zacatecas, hoy Clusmín o Clúster minero de Zacatecas. México cuenta con cinco clústers mineros: Sonora, Chihuahua, Coahuila, Zacatecas y Guerrero, México Minero Organización (2024).

En diversas ocasiones la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, UAM-A ha tenido representación en subcomités a través de la Secretaría de Trabajo y Previsión Social en las Normas Oficiales Mexicanas, con sede en a ANIQ. Debido a estas relaciones, se han derivado trabajos colaborativos de investigación. En este caso, la UAM-A mediante el proyecto de investigación CB004-19 Estudio de materiales cerámicos tradicionales y avanzados, realizó un estudio de caracterización del material arcilloso proveniente de la mina San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México (SIAPI, 2024).

Así que el objetivo de este trabajo fue el de caracterizar el material arcilloso de la mina en conflicto. Principalmente la caracterización se realizó por difracción de rayos-X, (DRX) para determinar las fases mineralógicas, que resultaron ser Cuarzo, Caolinita-1A, Cristobalita, Montmorillonita y Muscovita. El contenido de Montmorillonita fue de un 30%, lo que determinó que es una arcilla medianamente expansiva y que podrá ser utilizada para cerámica tradicional fina. Principalmente fue el resultado que determinó que su explotación no será muy severa con el ambiente, ya que no se encontraron minerales metálicos nocivos. Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se determinó Si, Al, Na, K y Ba.

Metodología

En la expedición a la mina de San Andrés a cielo abierto, se observó y se estudió el lugar, en el que se encontró arcilla rosada rojiza. Este yacimiento natural está constituido principalmente de material que resulta de la erosión de la corteza terrestre durante grandes períodos de tiempo. Lo que originalmente era el mineral feldespato en las rocas ígneas, que era granito principalmente, se descompone con el tiempo y se convierte en arcillas sedimentarias de partículas microscópicas finas de tamaño menor a 0.002 mm mezcladas con otros materiales. Se extrajeron 25 muestras, las cuales fueron trituradas por separado con martillo. Todas estas operaciones se realizaron con mucho cuidado, ya que estas muestras serían estudiadas y analizadas.

Posteriormente las Muestras se molieron en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 30 segundos. Se realizó una granulometría para evaluar la proporción de los tamaños de partículas, de tal manera que la muestra obtenida de la molienda se pasó por tamices marca FIICSA por las mallas # 4, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 140, 200, 325 y 400. Las muestras separadas fueron pesadas en una balanza analítica OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. La figura 2 exhibe Parte del trabajo en campo, selección de las muestras, cuarteo, tamizado, observación al microscopio óptico y los estudios de gabinete como lo fueron Difracción de Rayos-X de Polvos (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

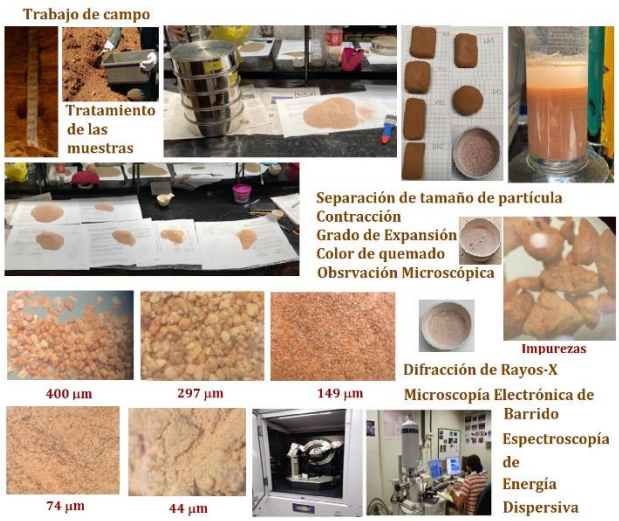


Figura 2. Actividades principales de la parte experimental.

Las muestras elegidas para todos los análisis fueron de las mallas 100 y 325, cuyos tamaños de partículas corresponden a 149 y 44 μm. Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos – X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue CuKα_1 con λ = 1.54056 Å.

Los estudios de morfología y análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) a superficies de una muestra sólida de las muestras, y determinación de tamaño de cristalito; se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 20.00 KX KX y alta tensión o diferencia de potencial de 5 kV y WD = 4.1 mm, tamaños de 2 y 5 μ m.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X y Cristaloquímica

La figura 3 muestra el espectro representativo de Difracción de Rayos–X de Polvos (DRX Polvos) del material arcillosos de la mina San Andrés. Es decir, aunque se realizó la separación de diferentes tamaños de partícula, prácticamente se encontraron las mismas fases cristalinas. Se puede observar que se determinaron cinco fases cristalinas de minerales de Quarzo, Caolinita 1A, Montmorillonita, Cristobalita y Muscovita. La identificación se realizó con la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997 – 2018), Las tarjetas respectivas son PDF 04-008-7651, PDF 01-080-0886, PDF 04-013-9484, PDF 00-003-0016 y PDF 01-7208170. (PD-F4+, 2018).

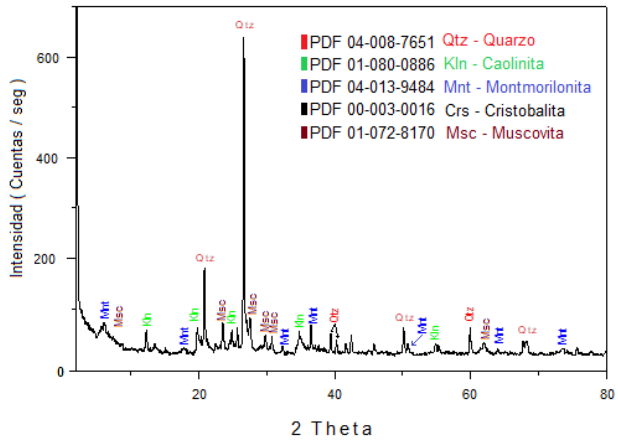


Figura 3. Patrón de difracción de rayos-X de las cinco fases cristalinas de los minerales que constituyen la arcilla San Andrés, de los Cinco Señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México.

Los datos de las principales señales de difracción de rayos-X de las fases cristalinas de los cinco minerales encontrados en la arcilla, como lo son: 2θ, distancias interplanares, intensidades, hkl y algunos datos cristalográficos se presentan en las tablas 1 a 15.

Tabla 1. Señales de difracción de rayos – X de la Sílice, SiO_2 en su forma de β-Quarzo identificado en las muestras de la arcilla San Andrés. PDF 04-008-7651.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**20.8595**	**4.255**	**16**	**1**	**0**	**l**
2	**26.6393**	**3.344**	**100**	**1**	**0**	**0**
3	36.54.31	2.457	9	1	1	1
4	39.4641	2.281	8	1	0	0
5	40.2989	2.236	4	1	1	2
6	42.4490	2.127	6	2	0	1
7	45.7918	1.980	4	2	0	0
8	**50.1375**	**1.818**	**13**	**1**	**1**	**1**
9	59.9584	1.541	9	2	1	2
10	67.7421	1.382	6	2	1	1

Tabla 2. Datos cristalográficos SiO_2 en su forma de β-Quarzo.

d	4.255	3.344	1.818
I	16	100	100
Sistema: Hexagonal		a = b = 4.913 Å, c = 5.405 Å	
SG: P3221 (154)		α = β = 90°, γ = 120°	
c/a = a/b = c/b = 1.0		Z = 3	
Categoría: Óxido o Silicato Trigonal si es α-SiO_2 Hexagonal si es β- SiO_2 Variedades de color con impurezas metálicas y termoluminiscente		M = 60.08g/mol Vol = 113.01 $Å^3$ D_x = 2.649 g/cm^3 Color: incoloro Dureza: 7 (Mohos)	

Tabla 3. Posiciones atómicas de Wyckoff para β-Quarzo.

Átomo	Wyckoff	simetría	x	y	z
Si	3a	2	0.4723	0.0	0.0
O	6c	1	0.416	0.2658	0.7881
Parámetros de desplazamiento anisotrópico					
	Uani11	Uani22	Uani33	Uani12	Uani13
Si	0.0075	0.0095	0.0063	0.00475	-0.002
O	0.026	0.02	0.0124	0.016	-0.003

Tabla 4. Señales de difracción de rayos – X de la Caolinita 1A $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ identificada en las muestras de la arcilla San Andrés. PDF 01-080-0886.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**12.4**	**7.17**	**100**	**0**	**0**	**1**
2	19.7	4.478	35	0	2	0
3	**20.3**	**4.366**	**60**	**1**	**1**	**0**
4	21.2	4.186	45	1	1	1
5	21.4	4.139	35	-1	1	1
6	23.1	3.847	40	0	2	1
7	23.8	3.745	25	0	2	1
8	**24.9**	**3.579**	**80**	**0**	**0**	**2**
9	35.9	2.495	45	2	0	0
10	37.4	2.347	40	2	0	2

Tabla 5. Datos cristalográficos de la Caolinita 1A.

d	7.17	4.366	3.579
I	100	60	80
Sistema: Triclínico	a = 5.155 Å, b = 8.959 Å, c = 7.407 Å		
SG: C1(1)	α = 87.26°, β = 84.50°, γ = 60.13°		
c/a = 1.4368; a/b = 0.575; c/b = 0.827	Z = 2		
Filosilicato exfoliado mineral de arcilla, Arcilla china Elevada refractariedad Dureza = 2 a 2.5 en la Escala Mohs	M = 258.1604 g/mol Vol = 99.29 Å^3 D_x = 2.60 g/cm^3 Color: blanco		

Tabla 6. Posiciones atómicas de Wyckoff para la Caolinita 1A.

Átomo	Wyckoff	simetría	x	y	z
Al	2a	1	0.2986	0.4955	0.4755
Al	2a	1	0.7937	0.3306	0.4744
Si	2a	1	-0.0032	0.3383	0.0924
Si	2a	1	0.5108	0.1668	0.0938
O	2a	1	0.0503	0.3538	0.3161
O	2a	1	0.1217	0.6627	0.3166
O	2a	1	0.0	0.5	0.0
O	2a	1	0.2103	0.2318	0.0244
O	2a	1	0.2037	0.7639	3.0E-4
O	2a	1	0.0504	0.9687	0.3253
O	2a	1	-0.0411	0.1657	0.6043
O	2a	1	0.0373	0.4732	0.6041
O	2a	1	0.0364	0.8564	0.608
H	2a	1	0.1425	1.0353	0.3474
H	2a	1	0.056	0.18	0.701
H	2a	1	0.036	0.486	0.708
H	2a	1	0.033	0.795	0.698

Parámetros de desplazamiento anisotrópico

	Uani11	Uani22	Uani33	Uani12	Uani13
Al	0.0077	0.0088	0.0074	1.0E-4	0.0016
Al	0.0078	0.088	0.0082	1.0E-4	0.0016
Si	0.0068	0.0078	0.0066	-5.0E-4	0.0018
Si	0.0062	0.0075	0.0072	-2.0E-4	0.0017
O	0.0072	0.0117	0.0065	-0.0014	0.002
O	0.0097	0.0101	0.007	-0.0016	6.0E-4
O	0.0142	0.0093	0.0104	0.0	0.003
O	0.0074	0.0132	0.0112	0.0039	0.0018
O	0.0081	0.0124	0.0086	-0.0035	0.002
O	0.0092	0.0122	0.0124	0.0031	0.0038
O	0.0116	0.0097	0.0095	1.0E-4	-0.0016
O	0.0112	0.0131	0.0094	-0.0032	0.0047
O	0.108	0.0151	0.0094	0.0021	0.0034

Tabla 7. Señales de difracción de rayos – X de la Montmorillonita $Al_2O_3{\cdot}4SiO_2{\cdot}xH_2O$ identificada en las muestras de la arcilla San Andrés. PDF 04-013-9484.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**6.25**	**14.243**	**60**	**0**	**0**	**2**
2	**20.1**	**4.4138**	**100**	**0**	**0**	**4**
3	**28.9**	**3.0853**	**80**	**1**	**1**	**0**
4	32.0	2.7945	60	1	1	1
5	35.8	2.5060	60	0	2	2
6	38.5	2.3362	60	1	1	2
7	49.85	1.8393	40	1	1	3
8	55.8	1.6451	60	0	2	3
9	62.2	1.4912	40	0	0	6
10	74.0	1.2798	40	1	3	1

Tabla 8. Datos cristalográficos de la Montmorillonita.

d	14.243	4.4138	2.5060
I	100	75	40
Sistema: Monoclínico	a = 5.17 Å, b = 8.94 Å, c = 9.95 Å		
SG: C2/m	α = 90°, β = 99.9°, γ = 90°		
c/a = 1.9245; a/b = 0.578; c/b = 1.113	Z = 1		
Filosilicato, arcilla expansiva Pertenece al grupo de Esmectitas di-octaédricas alumínicas Insoluble en agua, pero se expande al contacto con agua o humedad	M = 362.61 g/mol Vol = 133.447 Å^3 D_x = 2.7 g/cm^3 Color: blanco Dureza = 2.5 a 3 Mohs		

Tabla 9. Señales de difracción de rayos – X de la β-Cristobalita, polimorfo de SiO_2 identificada en las muestras de la arcilla San Andrés. PDF 00-003-0016.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	**20.8595**	**4.255**	**16**	**1**	**0**	l
2	**26.6393**	**3.344**	**100**	**1**	**0**	**0**
3	36.54.31	2.457	9	1	1	**1**
4	39.4641	2.281	8	1	0	0
5	40.2989	2.236	4	1	1	2
6	42.4490	2.127	6	2	0	1
7	45.7918	1.980	4	2	0	0
8	**50.1375**	**1.818**	**13**	**1**	**1**	1
9	59.9584	1.541	9	2	1	**2**
10	67.7421	1.382	6	2	1	1

Tabla 10. Datos cristalográficos de la β-Cristobalita SiO_2.

d	4.255	3.344	1.818
I	16	100	13
Sistema: Tetragonal	a = 4.9732Å, c = 6.9236 Å,		
SG: P41212 (92)	α = β = γ = 90°		
c/a = 1.392; a/b = 1.000; c/b = 1.392	Z = 4		
Es polimorfo del cuarzo, Tridimita, coesita y stishovita Hábito: dendrítico a esquelético, fibroso a microcristalino, puede hacer macla con Tridimita Fluorescencia con UV: rojo-verde Dureza = 6 a 7 en la Escala Mohs	M = 60.08g/mol Vol = 171.24 Å^3 D_x = 2.331 g/cm^3 Color: amarillento, puede ser incoloro o blanco lechoso Centrosimétrico		

Tabla 11. Posiciones atómicas de Wyckoff para la β-Cristobalita.

Átomo	Wyckoff	simetría	x	y	z
Si	4a	2	0.3034	0.3034	0.0
O	8c	1	0.2386	0.1087	0.1812
Parámetros de desplazamiento anisotrópico					
	Uani11	Uani22	Uani33	Uani12	Uani13
Si	0.0065	0.0065	0.005	0.0057	7.0E-4
O	0.0264	0.0021	0.0134	-0.023	0.0042

La figura 4 exhibe el patrón de difracción de rayos-X, de separación de todas las fases cristalinas de los minerales encontrados en la Arcilla San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México.

Tabla 12. Señales de difracción de rayos – X de la Muscovita, Bario $K_{0.74}$ $Na_{0.20}$ $Ba_{0.05}$ $Al_2(Si_{3.06}Al_{0.94}O_{10})$ $(OH)_2$ identificada en las muestras de la arcilla San Andrés. PDF 01-072-8170.

Señal	2θ(°)	d(Å)	I	h	k	l
1	8.8844	9.9900	80	0	0	2
2	17.8320	4.9700	60	0	0	4
3	**19.8457**	**4.4700**	**90**	**1**	**1**	**0**
4	20.6874	4.2900	40	1	1	1
5	21.6041	4.1100	40	0	2	2
6	22.4903	3.9500	20	1	1	2
7	22.9615	3.8700	40	1	1	3
8	23.9661	3.7100	50	0	2	3
9	**26.8311**	**3.3200**	**100**	**0**	**0**	**6**
10	**35.0222**	**2.5600**	**90**	**1**	**3**	**1**

Tabla 13. Datos cristalográficos de la Muscovita, Bario.

d	4.47	3.32	2.56
I	90	90	100
Sistema: Monoclínico	a = 5.18Å, b = 9.02 Å, c = 20.04 Å		
SG: C2/c (15)	α = 87.26°, β = 84.50°, γ = 60.13°		
c/a = 3.869; a/b = 2.222; c/b = 0.574	Z = 4		
Filosilicato foliado laminar Soluble en ácido clorhídrico Aislante Dureza = 2 a 2.5 en la Escala Mohs	M = 120.07g/mol Vol = 932.03 Å^3 D_x = 2.53 g/cm^3 Color: dorado		

Tabla 14. Posiciones atómicas Wyckoff para Muscovita, Bario.

Átomo	Wyckoff	simetría	x	y	z
K	4e	2	0.0	0.0992	0.25
Si	8f	1	0.451	0.2587	0.1355
Si	8f	1	0.0354	0.4298	0.3646
Al	8f	1	0.2506	0.0838	2.0E-4
O	8f	1	0.3872	0.2525	0.0543
O	8f	1	0.0366	0.4431	0.4459
O	8f	1	0.4178	0.0931	0.1685
O	8f	1	0.2475	0.3712	0.1685
O	8f	1	0.2509	0.3132	0.3424
O	8f	1	0.0422	0.0622	0.4492

Las fases cristalinas de minerales mayoritarias son el Cuarzo y la Montmorillonita. Las fases minoritarias se hallaron en las muestras de la malla 100 con tamaño de partícula de 149 μm.

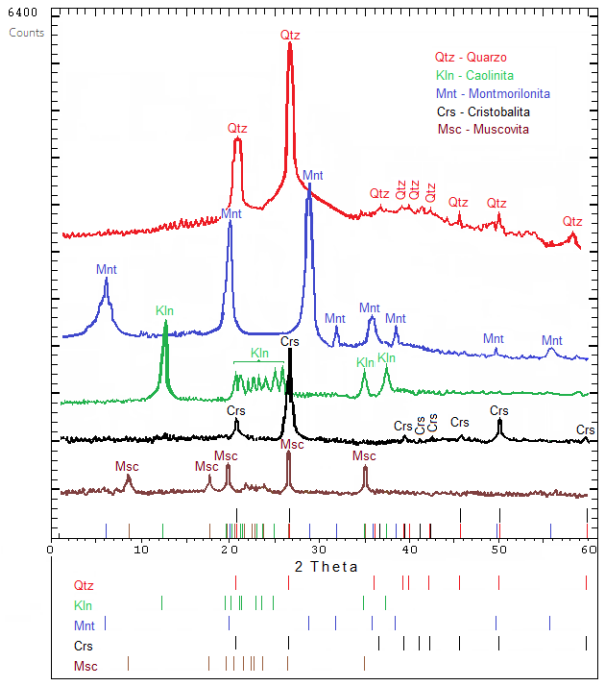


Figura 4. Patrones de Difracción de rayos-X por separado de todas las fases cristalinas de minerales encontrados en la arcilla San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México.

Las fases minoritarias fueron: feldespato del tipo Albita (Na, Ca) (Si, Al)$_4O_8$ PDF 9-457 y Sanidina (Na, K) $AlSi_3O_8$ PDF 19-1227. Las cuales fueron interpretadas con la base de datos Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997 – 2018). La tabla 15 muestra las tres señales de difracción más intensas.

Tabla 15. ICDD-PDF y DRX de las tres señales más intensas de las fases cristalinas de minerales minoritarios presentes en la arcilla San Andrés de los cinco señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México.

Fases minoritarias	ICDD-PDF	Las tres señales DRX de mayor Intensidad	
		2θ	d
Feldespato tipo albita (Na, Ca)(Si,Al)$_4O_8$	PDF 00-009-0457	4.03$_8$ 3.20$_8$ 3.01$_X$	22.0 27.8 29.7
Sanidina (Na, K)$AlSi_3O_8$	00-019-1227	3.76$_8$ 3.26$_X$ 3.22$_9$	23.6 27.3 27.6

La Montmorillonita pertenece al grupo de las Esmectitas, que a su vez son arcillas provenientes de rocas sedimentarias. Su estructura es 2:1, es decir, una lámina de octaedros entre dos láminas de tetraedros.

La fórmula general de las esmectitas es: $M_{0.33}Al_2(Si_{3.67}, Al_{0.33})\ O_{10}(OH)_2$; M = Ca^{2+} y Mg^{2+}. Tiene gran área superficial y son arcillas expansivas, es decir, que se hinchan con la humedad o al contacto con el agua. Se contraen cuando se secan, propiedad de expansión-contracción. Particularmente, la Montmorillonita tienen una gran capacidad de intercambio de bases, adsorbe fácilmente iones Na^{1+}. Útil en diversas aplicaciones catalíticas, se encuentra en la naturaleza, económica y ecológica. El arreglo estructural de la Montmorillonita se exhibe en la figura 5. Se puede apreciar la secuencia**:**

T-O-T espacio interlaminar T-O-T; espacio en el que se pueden alojar moléculas de agua y iones Mg^{2+} y Ca^{2+} e intercambiar iones como el Na^{2+}, el K^{1+} no se fija fácilmente.

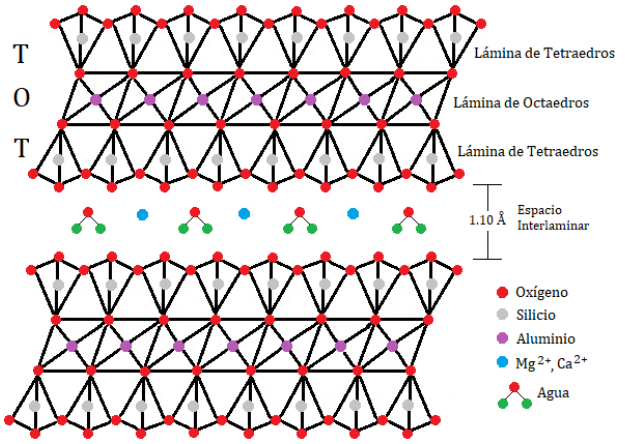


Figura 5. Arreglo estructural de la Montmorillonita, es uno de los minerales mayoritarios de la arcilla San Andrés.

El otro mineral mayoritario encontrados en la arcilla San Andrés, fue el β-Cuarzo. Su estructura es muy diferente al α-Cuarzo. El modelo estructuras es un poco difícil de entender. En esta representación se muestran tetraedros azules y verdes, dispuestos en orientaciones opuestas.

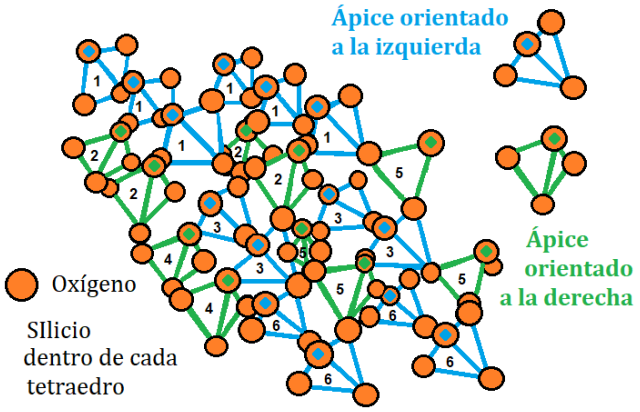


Figura 6. Disposición en direcciones opuestas de los tetraedros en la β-Cristobalita.

Los números del 1 al 6 señalados dentro de los tetraedros, significa la secuencia de láminas de tetraedros en esas posiciones. Es por ello que se observan átomos de oxígeno encimados. La realidad es una construcción de ordenamiento de la lámina 1 a la 6. El ápice de los tetraedros fue señalado con un punto del mismo color, de esta manera, se puede observar que la disposición de los tetraedros azules y verdes es opuesta.

Estudio granulométrico de la arcilla San Andrés

Se realizó el estudio granulométrico para separar los diferentes tamaños de partículas o granos de la arcilla San Andrés. La abundancia de los tamaños de grano se representa mediante una gráfica de tamaño de partícula *vs* abundancia o peso retenido en los tamices. Existe la escala granulométrica de Wentworth que determina el tipo de grano dependiendo de su tamaño (Geoxnet, 2016). El método granulométrico utilizado para separar los tamaños de grano fue mediante los tamices de las mallas 40, 50, 100, 200 y 325 con tamaños de apertura de malla de 400, 297, 149, 74 y 44 respectivamente. Si un micrómetro equivale a:

$$1\ \mu m = 10^{-6}\ m$$
$$1\ mm = 10^{-3} m$$
$$\text{por lo que } 0.002\ mm = 2\ \mu m$$

Así el tamaño de partícula de las arcillas es del orden de 2 micrómetros. Pero se grafica en milímetros, el cual se refiere al tamaño de la partícula o apertura del poro del tamiz en términos de diámetro.

En la tabla 16 se muestran los pesos en gramos separados o retenidos de la arcilla San Andrés, partiendo de una muestra de 2 404.85 gramos.

Tabla 16. Cantidades en gramos y porcentaje de las fracciones retenidas en los tamices o mallas.

Malla	Apertura	Masa retenida	% Retenido	% Retenido acumulado	% Pasa
4	4.75	7.79	0	0	99.66
10	2.00	410.3	17.06	17.06	82.6
20	0.84	393.01	16.34	33.4	66.26
40	0.42	303.01	12.6	46.0	53.66
60	0.25	306.68	12.75	58.75	40.91
80	0.177	243.15	10.11	68.86	30.8
100	0.149	229.3	9.53	78.39	21.27
140	0.106	204.28	8.49	86.88	12.78
200	0.075	154.33	6.42	93.3	6.36
325	0.044	98	4.07	97.37	2.29
400	0.037	55	2.29	99.66	
Peso total muestra		2404.85	99.66		

Con los valores de las columnas 2 y 6 se construyó una gráfica en escala logarítmica en el eje X del diámetro de la partícula. En la curva los tamices #4 y #200 son los más importantes para clasificar o realizar una separación en la curva granulométrica. Estos tamices o mallas tienen un tamaño de abertura de 4.75 mm y 0.075 mm respectivamente. Al ubicar el valor de 0.075 se trazó una línea de color rojo, tomando en cuenta que la escala aumenta de derecha a izquierda en 0.01 mm y así hasta llegar a 0.075 mm. De la misma manera, sobre el eje X se ubicó el valor de 4.75 mm en la escala que avanza hacia la izquierda en 1 mm, también se trazó una línea de color rojo. Para clasificar un suelo se debe tomar la siguiente base:

% Gravas = 100% - % que pasa por el tamiz o malla # 4
% Finos = % que pasa por la malla # 200
Arenas = 100% -% Gravas - % Arenas

El diámetro es el parámetro que clasifica a las gravas, arenas, limos y arcillas es.

Gravas 75.0 mm < d < 4.75 mm
Arenas 4.75 mm < d < 0.074 mm
Limos y arcillas < d < 0.074 mm

En la gráfica de la figura 7 se interceptó la línea roja de la malla # 200 con el porcentaje del polvo fino que paso por esta malla. Se puede observar que 58% es polvo fino y el 42% es arena. Por lo tanto, se trata de una arcilla.

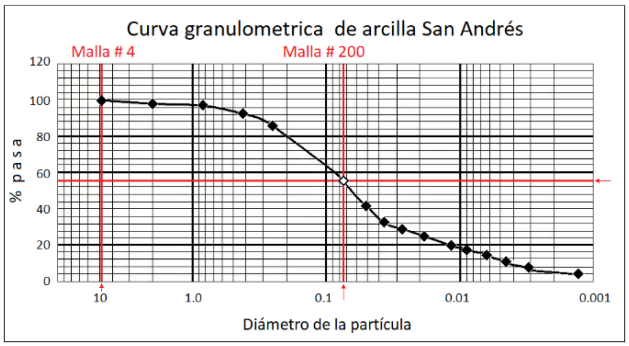


Figura 7. Grafica de la curva granulométrica de la Arcilla San Andrés.

Microscopía Electrónica de barrido

La micrografía de la figura 8 es de la muestra obtenida de la malla 325. En (a) se pueden observar algunos puntitos brillantes de Muscovita, caras poligonales de β-cuarzo, todo lo demás es Montmorillonita. Después se aumentó la distancia de trabajo, WD, por lo que se perdió la resolución, pero paralelamente se mejoró la profundidad de campo, con lo que se logró observar algunos poliedros con hábito de simetría cuasi cúbica. (b) Espectro EDS.
(c) Se cambiaron las condiciones, esto fue, un aumento de alta tensión, disminución de WD y la magnificencia con lo que se lograron ver cristalitos hexagonales de β-cuarzo.

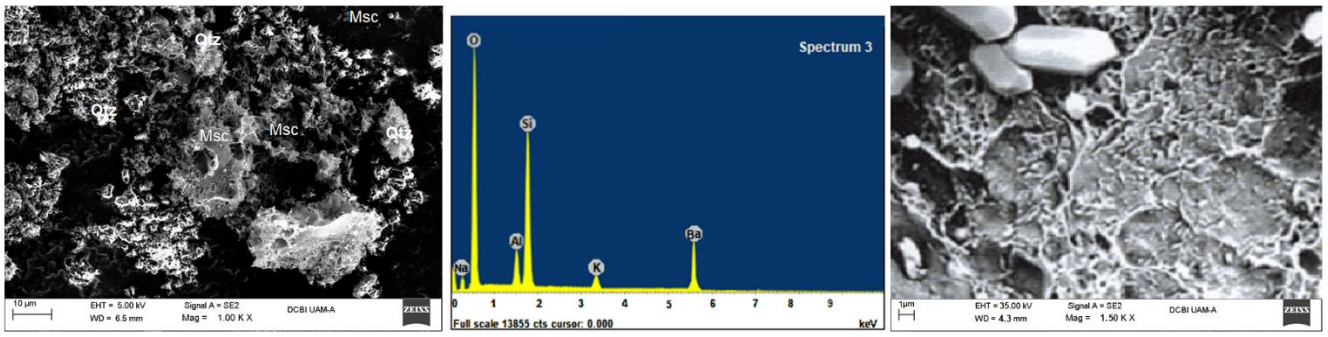


Figura 8. Micrografías de la Arcilla San Andrés, malla # 325. En (a) Se pueden observar algunos puntitos brillantes de Muscovita, caras poligonales de β-cuarzo y los rosetones de Montmorillonita. En (b) Espectro EDS reveló la presencia de Na, K, Si, Al y Ba. En (c) Se mejoraron las condiciones de trabajo y se logró ver cristalitos con simetría hexagonal de β-Cuarzo.

Pruebas físicas

Plasticidad

La cantidad de agua necesaria para alcanzar la plasticidad de la arcilla San Andrés fue de 32.5% de agua para 20 gramos de arcilla de la malla 100. Es decir, se requirieron 6.5 mL de agua para obtener una barra de 10.3 cm por 0.5 cm.

Dilatación

A esta prueba se le conoce como Dilatación, pero en realidad es la contracción que sufrieron lo pequeños tabiques que se modelaron y fabricaron con la arcilla San Andrés después de un proceso de secado a temperatura ambiente y después a 900°C/1hora. La tabla 17 presenta las mediciones de largo, ancho y espesor de las muestras.

Tabla 17. Medición de las dimensiones de las muestras de arcilla San Andrés a 24, 48 horas y después de 900°C/1hora.

# Malla	Largo (cm)			Ancho (cm)			Grueso (cm)		
	24 h	48 h	900°C 1h	24 h	48 h	900°C 1h	24 h	48 h	900°C 1h
40	4.0	3.8	3.5	3.1	2.9	2.8	0.9	0.8	0.6
50	3.7	3.5	3.3	2.9	2.7	2.5	2.0	1.8	1.7
100	4.4	4.2	4.0	2.1	1.9	1.7	1.5	1.3	1.1
200	3.9	3.7	3.5	2.4	2.2	2.0	1.6	1.4	1.2
325	4.3	4.1	3.9	2.8	2.6	2.4	0.7	0.6	0.4

El porcentaje de la contracción que sufrieron las barras de arcilla San Andrés de secado a temperatura ambiente, a las 48 horas y después del tratamiento térmico de 900°C/1 hora, se muestran en la tabla 18.

Los porcentajes mayores de contracción en las barras de arcilla, se dieron después del tratamiento térmico a 900°C/1 hora.

Las arcillas son fundamentales para la fabricación de diversos objetos, los cuales al ser tratados térmicamente ya nunca podrán deformarse. El Porcentaje de mayor contracción fue a menor tamaño de partícula. Este valor es relativo, ya que los valores de medición de las barritas de arcilla solo variaron en una unidad, por una parte. Por otra, si se toman los valores de la malla 100 como base o de referencia, entonces el mayor porcentaje de contracción fue del 26.6% después de 900°C/1 hora.

Tabla 18. Porcentaje de contracción de las muestras de arcilla San Andrés a 48 horas y después de 900°C/1hora.

# Malla	Largo (cm)		Ancho (cm)		Grueso (cm)	
	48 h	900°C 1h	48 h	900°C 1h	48 h	900°C 1h
40	5	10.5	6.5	6.4	11.1	33
50	5.4	10.8	6.9	13.8	10	15
100	4.5	9.1	9.5	19	13	26.6
200	5.13	10.3	8.3	16.6	12.5	25
325	4.6	9.3	7.14	14.3	14.3	42.8

Grado de expansión

En arcillas, el grado de expansión se define como la capacidad del cambio de volumen al contacto con el agua. En este caso, al absorber agua la arcilla, el volumen de agua disminuyó. En la tabla 19 se muestra el resultado del grado de expansión de la arcilla San Andrés.

Tabla 19. Determinación del grado de expansión de arcilla que pasó por la malla 100.

Peso (g)	Volumen de agua(mL) en probeta			Grado de expansión
	2 horas	24 horas	48 horas	
50.125	130	130	125	3.85%

Con la formula siguiente se calculó el grado de expansión:

G. E = [(Vi- Vf) /Vi] x 100

G. E = Grado de expansión Vi = Volumen inicial

Vf = Volumen final

Color de quemado

Es una prueba en la que solo se observa el cambio de color cuando la muestra de arcilla es sometida a tratamientos térmicos. En la figura 2 se pueden observar los cambios de color, de la arcilla natural a la sometida a 1000°C/10 minutos, en la se observó un color más obscuro. En esta misma figura se pueden apreciar fotografías de la parte experimental.

Conclusiones

Fue posible caracterizar la arcilla San Andrés, de los Cinco Señores en el Municipio de Pinos, en el Ejido El Sitio, Zacatecas, México. La caracterización de las fases cristalinas mineralógicas se resolvió por DRX. Se encontraron cinco fases cristalinas de minerales de Quarzo, Caolinita 1A, Montmorillonita, β-Cristobalita y Muscovita con Bario. El contenido de Montmorillonita fue de un 30%, lo que determino que es una arcilla medianamente expansiva y que podrá ser utilizada para cerámica tradicional fina.

Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se determinó Si, Al, Na, K y Ba. Por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se determinó morfología hexagonal para β-Cuarzo, rosetones de Montmorillonita, y pequeñas manifestaciones de puntos brillantes de Muscovita y tamaño de cristalito de 1 a 10 µm.

Mediante el estudio de granulometría se determinó que el material arcilloso es del 30%.

Para obtener la plasticidad de la arcilla malla 100 se requirió utilizar 32.5% de agua para una muestra de 20 gramos. Se observó que a menor tamaño de partícula se requirió mayor cantidad de agua. Para la contracción de las piezas fabricadas tomando como referencias la de la malla 100 se concluye que en 48 horas la contracción a temperatura ambiente fue del 4.5%. La contracción a 900°C/1 hora fue de 9.1%. Generalmente las piezas que contienen arcilla deben llevar un tratamiento térmico para que no se deformen y puedan ser útiles. Se puede concluir que la mayor contracción siempre será en material arcilloso cocido, independientemente del tamaño por separación de tamices o mallas. El grado de expansión para 50.125 gramos de arcilla que pasó por la malla 100 fue de 3.85%. El volumen absorbido de agua por esta cantidad de arcilla fue de 5 mL después de haber transcurrido 48 horas.

Agradecimientos

Se agradece a la DCBI, UAM Azcapotzalco por el financiamiento al proyecto de investigación: Estudio de materiales cerámicos tradicionales y avanzados.

Referencias

Cartografía, Gobierno del estado de Zacatecas, https://coepla.zacatecas.gob.mx › uploads › 2019/07

Dana Eduard Salisbury y Ford William E. (1969). Tratado de Mineralogía, Con un tratado extenso sobre cristalografía y mineralogía física. 4ª. Edición. Editorial C. E. C. S. A.

ICDD-PDF International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, (2018). 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA.

International Tables for X ray Crystallography, (2005). Vol III Birmingham: Kynoch Press (present distributor D. Reidel. Dordrecht.

Lloyd Wright Frank (2019). Arquitectura Sostenible, Barro cocido. Un tradicional material sostenible. https://arquitectura-sostenible.es/barro-cocido-un-tradicional-material-sostenible/

México Minero Organización (2024). Clústers mineros México, Concentración Geográfica de Empresas Relacionadas con el Tema de la Minería https://mexico minero.org/nosotros/

Minería de datos, (2018). Base de datos PDF-4+, del International Centre for Diffraction Data (ICDD), International Union Crystallography (IUCr).

Ramírez Herrera Mariana, (2020). Acondiciones de vida y perspectivas de bien-estar multidimensional: México 2012. Tesis Doctoral 2020, Centro de Estudios Demográficos Urbanos y Ambientales, Colegio de México. Repositorio. https://repositorio.colmex.mx/ concern/ theses/73666560d?locale=es

Secretaría de Economía del Estado de Zacatecas, (2024). https://economia.zacatecas.gob.mx/zacatecas-semantie ne-como-líder-nacional-en-minería/

SIAPI, Sistema de Información de Áreas y Proyectos de Investigación, (2024). Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. https://dcbi.azc.uam.mx/siapi/

Valadez Alfredo, (2019). Explotación de arcilla divide a la comunidad. La Jornada. https://www.jornada.com. mx/ 2015/08/11/estados/027n3est

Nanoquímica

Desarrollo de un sistema de medición de turbidez para el análisis de nanoemulsiones termosensibles

Hevia Hidalgo Audrey, Rebollar Rebollar Jorge, Bandala Solano Yamir, González López Vianney*

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería y Ciencias, 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:
30/abril/2024

Aceptado:
22/agosto/2024

Palabras clave:
Nanoemulsiones termosensibles, turbidez, estabilidad termodinámica

Keywords:
Nanoemulsions, thermosensitive, turbidity, thermodynamic stability

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y aplicación de un sistema innovador para medir la turbidez en nanoemulsiones (NEs) termosensibles, destacando su importancia en la evaluación de la estabilidad cinética y termodinámica de estas formulaciones. El sistema, basado en un fotodiodo de espectro infrarrojo cercano y un tubo de ensayo alineado dentro de un soporte impreso en 3D, permite mediciones en tiempo real bajo condiciones controladas de temperatura. Los resultados demostraron que la turbidez, correlacionada con el tamaño de gota y la estabilidad de las NEs, varía significativamente con la temperatura. La capacidad de controlar y medir estas variaciones en tiempo real proporciona una herramienta esencial para entender y mejorar la formulación de NEs, con aplicación potencial en la optimización de productos en la industria farmacéutica y cosmética.

ABSTRACT

This work presents the design and application of an innovative system to measure turbidity in thermosensitive nanoemulsions (NEs), highlighting its importance in evaluating the kinetic and thermodynamic stability of these formulations. The system, based on a near-infrared photodiode and a test tube aligned within a 3D printed support, allows real-time measurements under controlled temperature conditions. The results demonstrated that turbidity, correlated with droplet size and NE stability, varies significantly with temperature. The ability to control and measure these variations in real time provides an essential tool to understand and improve the formulation of NEs, with potential application in the optimization of products in the pharmaceutical and cosmetic industries.

Introducción

El interés en los aceites esenciales (AEs) aumenta constantemente gracias a sus propiedades biológicas que son útiles en diversos campos, como la cosmética, entrega de fármacos, conservación de alimentos o en la industria agrícola. Sin embargo, su uso generalizado y comercialización aún está restringido debido a sus deficientes propiedades fisicoquímicas (alta volatilidad, descomposición térmica, baja solubilidad y poca estabilidad). Un método utilizado para mejorar dichas propiedades se basa en el proceso de encapsulación mediante la preparación de nanoemulsiones (NEs), gracias a la facilidad de formulación, manipulación y costes de fabricación. (Pavoni et al., 2019)

Las nanoemulsiones son sistemas coloidales donde se dispersa un líquido en otro inmiscible, se caracterizan por formar gotas de tamaño pequeño (10-300 nm) con gran estabilidad cinética. (Naesema et al., 2021; Gayathri et al., 2023)

No obstante, las NEs son sistemas termodinámicamente inestables que comúnmente presentan poca estabilidad a largo plazo. Esto se debe a que depende de las barreras de energía entre el sistema coloidal y las fases dispersas en el medio. Cuanto más bajas sean estas barreras, más rápido se producirán los fenómenos de inestabilidad. (Pavoni et al., 2019). Por esto, las NEs son especialmente propensas al proceso de maduración de Ostwald, el cual consiste en la condensación y agregación de gotas más pequeñas en otras más grandes que se ven favorecidas energéticamente. La maduración de Ostwald está impulsada por la difusión molecular del aceite a través de la fase continua. La solubilidad en fase acuosa del aceite es el parámetro crítico que influye en el surgimiento de este fenómeno. (Wooster et al., 2016)

La floculación derivada del fenómeno de maduración de Ostwald presenta una relación directa con la estabilidad de la emulsión y de sus propiedades térmicas y ópticas. Señalando a la turbidez como un indicador de diferentes propiedades, desde el tamaño de gota y estabilidad termodinámica, hasta de propiedades antimicrobianas. Permitiendo de igual manera establecer diferentes métodos para una evaluación experimental de la tasa de floculación y otras propiedades a partir de mediciones de turbidez. (Rahn, k. et al., 2012; Mehran, M. et al., 2023)

Debido a los componentes volátiles de los AEs, la temperatura se convierte en el factor primordial que permite comprender y controlar la solubilidad y por ende la estabilidad y tamaño de gota en las NEs. Características que, a su vez, se ven reflejadas en las propiedades ópticas de la emulsión.

En el presente trabajo se utilizó un método para la obtención de NEs altamente termosensibles previamente establecido, con el cual se observan propiedades ópticas transitorias con el objetivo de estudiar detalladamente la relación directa entre la temperatura, el tamaño de gota y las propiedades ópticas de nanoemulsiones aceite en agua (O/W) basadas en aceites esenciales. Para lo cual es indispensable medir la cuantificación de la turbidez y el tamaño de gota de las dispersiones en temperaturas controladas.

Para medir dicho parámetro, de manera comercial, se emplean turbidímetros. Equipos analíticos que se basan en medir la cantidad de luz absorbida por la muestra bajo estudio, donde la absorbancia es directamente proporcional a la concentración y/o tamaño de las partículas dispersas en una solución. El equipo cuenta principalmente de 3 partes. El emisor de Luz, la muestra en estudio y el fotodetector. (Acebo y Hernández, 2012) No obstante, por la naturaleza misma de los equipos no se ha establecido un instrumento capaz de realizar la cuantificación de la turbidez en un ambiente termorregulado.

En este trabajo se diseñó, desarrolló y aplicó un sistema, de bajo costo de elaboración, capaz de medir la turbidez de distintas muestras en ambientes termorregulados. Empleando el uso de herramientas de impresión 3D, tinas de baño termorregulado y emisores y receptores de fotones que se encuentren en el espectro de infrarrojo cercano (750 – 1400 nm).

Los datos obtenidos del sistema propuesto se relacionaron directamente con los valores de tamaño de gota presentes en las nanoemulsiones buscando obtener un modelo que represente una relación final entre la turbidez propia de un sistema coloidal y el tamaño de partícula de este. Que por ende conduciría a la relación de la estabilidad y las distintas temperaturas y valores de turbidez.

Metodología

Preparación de nanoemulsión termosensible

La formulación base de la nanoemulsión consistió en una mezcla (W%) formada por 15.0% de surfactante, 7.5% de cosurfactante, 11.5% de una combinación de aceites que determina la fase oleosa y 66% de agua destilada como la fase acuosa. En primer lugar, se llevó a cabo la adición del surfactante seguido de los aceites, posteriormente la mitad de la fase acuosa y el cosurfactante, para finalmente agregar la segunda mitad de la fase acuosa.

Una vez añadidos todos los componentes, se colocaron por 10 min en un baño María a 60 °C, agitando manualmente, observando la emulsificación instantánea, indicada por el cambio en la opacidad del líquido.

Caracterización de la nanoemulsión

Evaluación cualitativa

Como primer paso, se realizaron pruebas de termosensibilidad (cambio físico de blanco a traslúcida, ver figura 1) de las NE, sometiendo la formulación terminada en baños María a 0, 20, 40, 60 y 80 °C observando cambios en la opacidad del líquido.

Para evaluar que la sustancia mantenía un carácter nano estructurado se implementó una prueba de presencia del efecto Tyndall y de flouresencia. Para la caracterización mediante la observación del efecto Tyndall se empleó un láser verde clase III, 532nm, 100 mW y para la determinación cualitativa de fluorescencia una lámpara de luz UV, 254 y 365 nm.

Tamaño de gota y dispersidad de tamaños

Para determinar el tamaño de gota se empleó dispersión dinámica de luz (DLS, Zetasizer Pro, Malvern Panalytical) con capacidad de medir dispersiones coloidales en el rango de 0.3 nm a 10 µm para determinar el tamaño de las gotas y el índice de polidispersidad (PDI) de las NEs. Las mediciones se controlaron termostáticamente a diferentes temperaturas.

Diseño y construcción del sistema de medición de turbidez

Diseño eléctrico del sistema

Como se expuso anteriormente, un sistema para medir la turbidez de una solución tiene tres componentes principales. Para el caso de este sistema se utilizó un fotodiodo emisor de espectro infrarrojo cercano de 5 mm de diámetro que emite una longitud de onda de 940 nm y su par receptor (Steren, México). Con el fin de establecer un sistema de medición portátil, se definió una fuente de alimentación de 9 VCD y a partir de la Ley de Ohm se determinó las resistencias necesarias para el manejo seguro de los componentes.

Modelado e impresión 3D de la base del sistema

Para el modelado de la base del sistema se consideraron 2 aspectos importantes; primero que el emisor y receptor de la radiación infrarroja deben de estar alineados a lo largo de todas las mediciones hechas, como segundo aspecto se consideró que todas las muestras a analizar se colocarían en tubos de ensayo.

El modelo se diseñó en el software SolidWorks (Dassault Systèmes) y para su impresión se utilizó el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y el Polietileno Tereftalato (PET).

Calibración y comparación de datos

Para realizar la calibración del sistema propuesto se empleó el registro de las señales electrónicas detectadas por un multímetro digital de 6 ½ dígitos (34401A, Agilent) de las muestras para la calibración de un turbidímetro (HI88713-ISO, Hanna Instruments) a 0, 15, 100, 750 y 2000 NTU. Mientras el equipo se encontraba alimentado por una fuente de alimentación triple de CC de 80 vatios de potencia (Agilent) a 9 VCD (Volts de corriente directa).

Medición de turbidez con sistema construido

Una vez calibrado el sistema, se prepararon 3 diferentes baños de agua circulante termorregulados (HCTB-3030, Omega). Se colocó el tubo de ensayo con el analito dentro de la base y esta se sumergió en el baño, el cual se estabilizó durante 5 min. Las señales registradas fueron la variación en el potencial y la corriente eléctricos.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica

Efecto termosensible

La naturaleza y composición de las gotas, la concentración de los componentes oleosos, su densidad, las características interfaciales y especialmente la energía contenida en cada gota podrían dar lugar a diferencias sustanciales en las propiedades ópticas de las nanoemulsiones. (Petralito et al., 2024). Por estas razones, las NEs pueden parecer ópticamente transparentes o ligeramente turbias, por lo que cualquier pérdida de componentes de las gotas con el tiempo o cambios en el espesor de la película interfacial estabilizadora formada por moléculas anfifílicas podrían provocar variaciones en el tamaño de las gotas y, como consecuencia podría afectar las propiedades ópticas, además de la estabilidad física de estos sistemas coloidales. (Petralito et al., 2024).

En el caso de este proyecto se inducen estos cambios por medio de la variación de temperatura. En la figura 1 se puede observar una comparación entre el estado óptico de la NE a temperatura estándar y cuando se encuentra en el máximo punto de estabilización (60°C).

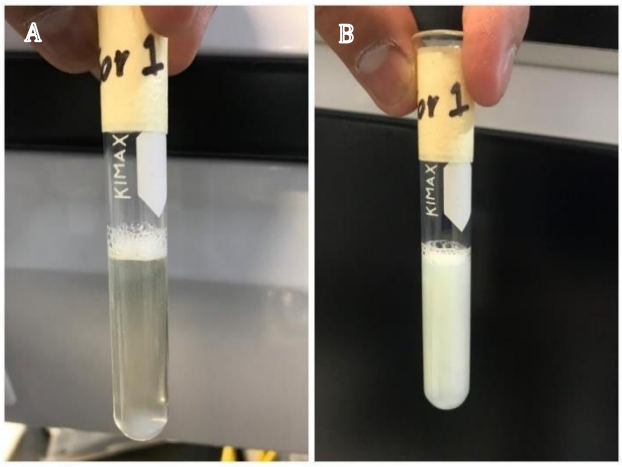


Figura 1. Comparación óptica de la NE a distintas temperaturas (A) 60°C, (B) 25°C.

Efecto Tyndall

El efecto Tyndall (TE), es una de las características ópticas básicas de un coloide. Es un fenómeno que se produce cuando la luz visible (400 a 760 nm) interactúa con un centro de dispersión de tamaño menor que la longitud de onda. Es decir, genera una "trayectoria de luz visible" originada por la dispersión de un haz de luz por las partículas dispersas en el medio. Cuando se forma una NE se puede definir la presencia de gotas de tamaño nanométrico gracias a la presencia de este efecto. Ya que, a su vez, la intensidad depende positivamente del tamaño o la concentración de las partículas coloidales. (Hada et al., 2024; Yuan et al., 2022).

En la figura 2. Se observa el efecto Tyndall en las NEs cuando a 60 °C, gracias al efecto se pude intuir que las gotas dispersas en el medio son de menor tamaño que 500 nm la cual es la longitud de onda de la fuente de luz.

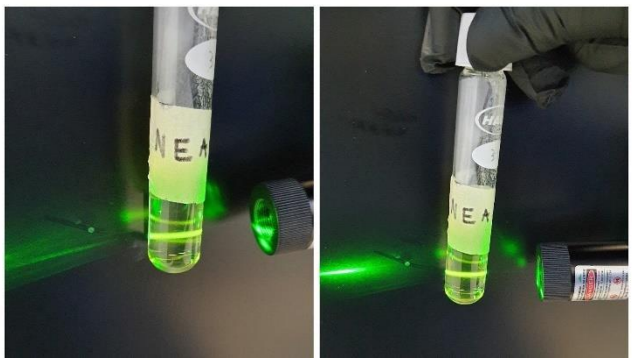


Figura 2. Observación del efecto Tyndall.

Fluorescencia

Otra particularidad óptica de las nanoemulsiones es que las gotas presentan fluorescencia al entrar en presencia de una fuente de excitación como lo es la luz ultravioleta. Esto se debe a que el tamaño de gota dispersada es igual o muy cercana a la longitud de onda recibida, generando un efecto de resonancia. Este fenómeno incluso se ha utilizado como método para el seguimiento de partículas individuales en células vivas. (Wang, X. et al., 2019)

En la figura 3 se puede observar la presencia de fluorescencia en las muestras analizadas bajo la lámpara UV a una longitud de onda de 240 nm.



Figura 3. Observación de Fluorescencia.

Tamaño de partícula

El tamaño de las gotas y la distribución del tamaño generalmente se expresan como el diámetro medio de las partículas y el índice de polidispersidad (PDI) que describe el ancho o la dispersión de la distribución del tamaño de las partículas. Estas mediciones se obtienen mediante un análisis de Dispersión Dinámica de Luz (DLS, por sus siglas en inglés). (Petralito et al., 2024).

Utilizando esta técnica se determinó el tamaño promedio de gota y la polidispersidad de la misma NE termosensible a diferentes temperaturas. En la figura 4 se realiza una comparación entre la muestra a 25°C y 60°C. De igual manera en la tabla 2 se concentra el tamaño promedio de gota de la NE en las temperaturas comparadas con la señal eléctrica recibida del sistema propuesto.

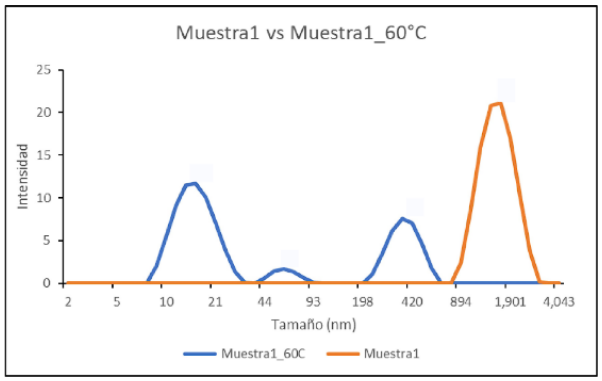


Figura 4. Comparación de tamaño promedio de gota entre muestra caliente y a temperatura ambiente.

Construcción y diseño del sistema

Diseño eléctrico

Se implemento un circuito divisor de potencial eléctrico sencillo para medir las variaciones de este con un voltímetro (instrumento para medir potencial eléctrico) y se calculó la resistencia requerida en cada punto para polarizar los diodos emisores y receptores con una fuente de energía eléctrica de 9 VDC (volts de corriente continua), sin que se viera afectada la respuesta del sistema. Para ello se empleó la Ley de Ohm, que establece que la corriente eléctrica en un circuito, es proporcional al potencial eléctrico e inversamente proporcional a la resistencia I=VR y se definió que las resistencias deberían de ser de 330 Ohms y 470 Ohms respectivamente. En la figura 5 se aprecia una ilustración básica de los componentes electrónicos del sistema.

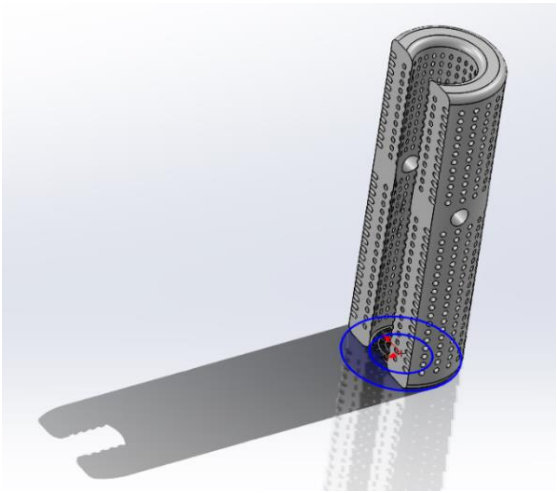


Figura 5. Esquema de los componentes electrónicos del sistema.

Modelado e impresión 3D

Debido a que es importante mantener los emisores y detectores alineados para reducir el porcentaje de error en las mediciones del sistema, se diseñó una base tubular donde un tubo de ensayo con el analito se colocó sin afectar la posición de los diodos. A su vez, se incluyeron varios orificios a lo largo de la estructura del tubo para permitir el flujo del agua a lo largo de la estructura y así facilitar la regulación térmica de las muestras durante el análisis.

En la figura 6 se puede observar el modelo realizado en SolidWorks con una vista de corte lateral para observar el interior.

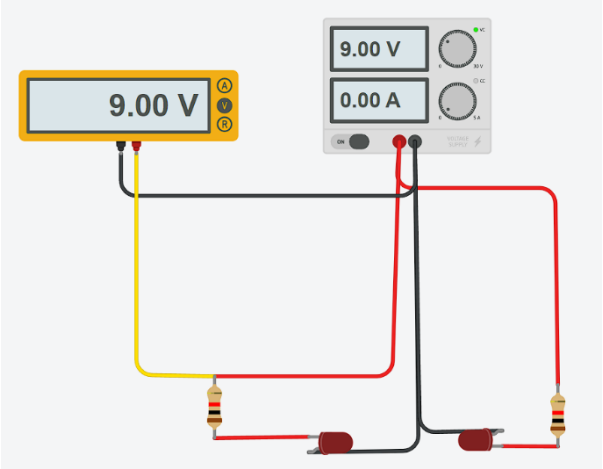


Figura 6. Modelo 3D elaborado en SolidWorks del soporte del sistema.

En la figura 7 se puede observar el sistema ensamblado previo a una medición.



Figura 7. Sistema ensamblado para realizar calibración y mediciones.

Calibración y comparación de datos

Tal como el proceso estándar que traen los turbidímetros convencionales para su proceso de calibración, se emplearon soluciones calibradas a NTU específicos y se observaron las mediciones obtenidas. Debido a que el sistema está basado en un divisor de potencial eléctrico, se espera que en cuanto a mayor radiación se deje pasar a través de la emulsión, menor será el potencial eléctrico percibido por el sistema y en el caso contrario, cuando la obstrucción de la luz sea mayor, mayor será el potencial eléctrico percibido.

En la tabla 1 se muestran los valores registrados, los cuales van de acuerdo con lo esperado manteniendo una proporción inversa entre la turbidez y la señal de potencial eléctrico reportada.

Tabla 1. NTU, potenciales eléctricos y corrientes reportadas de las muestras de calibración.

Muestra	NTU de calibración	Potencial Eléctrico (V)	Corriente (A)
Tubo vacío	-	2.5952	0.037
1	0.1	2.7030	0.037
2	15	2.7128	0.037
3	100	2.7524	0.037
4	750	3.4226	0.035
5	2000	5.3801	0.031
Bloqueo	-	8.8128	0.024

Medición de turbidez con sistema construido

Por último, para obtener y demostrar la relación de la temperatura, la turbidez y el tamaño de gota en las nanoemulsiones se compara en la tabla 2, los valores obtenidos en la caracterización de DLS del tamaño promedio de la gota de la misma NE a diferentes temperaturas con el potencial eléctrico y la corriente percibida por el sistema ensamblado en los baños maría a la misma temperatura controlada.

Según el comportamiento de los datos obtenidos podemos decir que, a temperaturas superiores a 60°C, el sistema coloidal pierde estabilidad debido al aumento en la energía cinética de las gotas, lo que favorece fenómenos de coalescencia y maduración de Ostwald. Esto provoca un incremento en el tamaño promedio de las gotas y reduce la capacidad del sistema para mantener una dispersión homogénea. Este fenómeno a su vez se considera característico de la descomposición por degradación térmica de las sustancias propias de los aceites esenciales empleados.

Tabla 2. Datos obtenidos por la caracterización.

Temperatura (°C)	Valor DLS (nm)	Potencial Eléctrico (V)	Corriente (A)
5	8834	4.9730	0.032
15	8141	4.9432	0.032
25	6267	4.9083	0.032
35	4644	4.8727	0.032
45	2156	4.0985	0.033
50	584	2.8436	0.037
60	203	2.7139	0.037
65	315	2.7765	0.037
70	723	2.9472	0.037

La estabilidad de las nanoemulsiones disminuye drásticamente a medida que aumenta la temperatura. El incremento en la energía térmica facilita la coalescencia de las gotas, lo que resulta en una mayor fusión de las gotas pequeñas en gotas más grandes, afectando así la estabilidad cinética del sistema coloidal. Este fenómeno de inestabilidad se refleja directamente en el comportamiento óptico y las propiedades termodinámicas del sistema, lo que lo hace menos viable para aplicaciones a largo plazo.

Los resultados obtenidos demuestran que el control de la temperatura es fundamental para la estabilidad de las nanoemulsiones termosensibles. El sistema desarrollado ofrece una herramienta útil para monitorear estos cambios, lo cual tiene aplicaciones relevantes en la optimización de formulaciones en las industrias cosmética y farmacéutica. La capacidad de evaluar la estabilidad en tiempo real permite una mejor comprensión de los factores que afectan la estabilidad de las nanoemulsiones, lo cual es esencial para su aplicación en sectores industriales que requieren alta precisión en la dispersión y estabilidad de emulsiones. Futuros estudios deben enfocarse en refinar las técnicas de medición y adaptar estas herramientas para su uso a gran escala en la industria.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que es posible manipular las propiedades ópticas y la estabilidad de las nanoemulsiones termosensibles mediante el control de la temperatura durante su obtención. Este control no solo afecta la opacidad y el tamaño de las gotas, sino también su estabilidad a largo plazo, lo que es crucial para aplicaciones comerciales en diversas industrias.

Las nanoemulsiones presentadas en este estudio ofrecen un potencial considerable para la innovación en la formulación de productos que requieren precisión en la liberación de sus componentes activos.

El sistema de medición de turbidez desarrollado ha demostrado ser una herramienta crítica para el estudio y la comprensión de la estabilidad de las nanoemulsiones termosensibles. La capacidad de monitorizar cambios en la turbidez en respuesta a variaciones de temperatura permite una evaluación precisa de la estabilidad y el comportamiento de las NEs, lo cual es fundamental para su aplicación en sectores que requieren alta precisión en la dispersión y estabilidad de emulsiones. Los hallazgos subrayan la necesidad de seguir refinando estas técnicas de medición para facilitar su adopción en la industria, asegurando que las nanoemulsiones puedan ser desarrolladas y utilizadas de manera más efectiva y eficiente.

Futuras investigaciones deberían explorar la aplicación de estos hallazgos para maximizar los beneficios de las NEs en entornos reales. Además, se sugiere la mejora del diseño del turbidímetro para facilitar la adopción de esta tecnología en la práctica industrial y comercial manejando un diseño portátil con un sistema de procesamiento de señales automatizado que de una mejor interfaz al usuario. De igual manera en futuras investigaciones se profundizará en el modelo matemático específico que represente el comportamiento y relación detallada entre los factores permitiendo una posible predicción del comportamiento y es establecimiento de condiciones estándar para la estabilidad de distintas NEs.

Todas las referencias han sido revisadas para asegurar consistencia en fechas de publicación y formato de los autores. Se ha verificado que todas las citas en el texto coincidan con las referencias listadas en esta sección.

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 Q.F.I. Christian Zaragoza, al Q.F.I. Ulises Arreola y al Ing. Cándido Sánchez Delgado por el apoyo brindado en los laboratorios de Química y procesamiento de señales.

Referencias

Acebo, D. y Hernández, A. (2013). Los métodos Turbidimétricos y sus aplicaciones en las ciencias de la vida. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 44 (1), 2013.

Gayathri, N. et al. (2023). Investigating the influence of excipients on the stability of biocosmetic nanoemulsions formulated with surfactin as an emulsifier. *Biomass Conversion and Biorefnery*. https://doi.org/10.1007/s13399-023-05080-1

Mehran, M. et al. (2023). Enhancing stability and antimicrobial activity of spearmint essential oil nanoemulsion through formulation optimization by mixture experimental design and in vitro drug release study. *Journal of dispersion science and technology.* https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2280093

Naesema, A. et al. (2021). A critical review of synthesis procedures,applications and future potential of nanoemulsions. *Adv. Colloid and Interface Sci.* 287,102318–102334. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102318

Pavoni, L. et al. (2020). An Overview of Micro- and Nanoemulsions as Vehicles for Essential Oils: Formulation, Preparation and Stability. *Nanomaterials* 2020, 10, 135; https://doi.org/10.3390/nano10010135

Petralito, S. et al. (2024). Long-Term Stability of Lavandula x intermedia Essential Oil Nanoemulsions: Can the Addition of the Ripening Inhibitor Impact the Biocidal Activity of the Nanoformulations *Pharmaceutics* 2024, 16, 108. https://doi.org/10.3390/ pharmaceutics 16010108

Rahn, K. et al. (2012). Estabilidad de la nanoemulsión: evaluación experimental de la tasa de floculación a partir de mediciones de turbidez. *Avances en la ciencia de los coloides y de la interfaz.* (178), 1-20. https://doi.org/ 10.1016/j.cis.2012.05.001

Wang, X. et al. (2019). Optimizing the Fluorescence Properties of Nanoemulsions for Single Particle Tracking in Live Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 14, 13079–13090. https://doi.org/10.1021/acsami. 8b22297

Wooster, T. et al. (2008). Impact of Oil Type on Nanoemulsion Formation and Ostwald Ripening Stability. Langmuir 24, 12758–12765. https://doi.org/ 10.1021/la801685v

Caracterización óptica y biológica de nanopartículas de plata elaboradas por síntesis verde después del almacenamiento

Segundo Gonzalez Adolfo[1], Lara Suarez Armando Arath[1], Trujillo-Hernández Antonia[2], Mandujano-Piña Manuel[3], Molina González María Graciela[1]

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, [1] Laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos; [2]Laboratorio de Germinación de semillas; [3]Laboratorio de Fisiología Postcosecha. Av. De los Barrios #1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, Edo. de México, C. S. 54090, México.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx ORCID *: 0000-0003-0876-7428

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
20/septiembre/2024

Palabras clave:
Nanopartículas de Garambullo y Jiotilla, almacenamiento, inhibición

Keywords:
Garambullo and jiotilla nanoparticles, storage, inhibition

RESUMEN

Las nanopartículas de plata son de gran interés por sus propiedades bacterianas. Los extractos de plantas son capaces de estabilizar nanopartículas de plata (AgNPs). El almacenamiento inadecuado, puede causar que las AgNPs pierdan su actividad biológica por cambios en el espectro de absorbancia y pH. En este trabajo evaluamos las características ópticas por resonancia del plasmón, pH y actividad biológica mediante la inhibición de *Staphylococcus aureus* y *Bordetella bronchiseptica*, de las AgNPs elaboradas con frutas de jiotilla y garambullo, almacenadas a 4°C por 10 meses. Las AgNPs preservaron el color marrón, presentaron desplazamientos del pico de absorción y aumento en sus absorbancias. Estos cambios, favorecieron el efecto inhibitorio en las bacterias estudiadas, una de ellas de importancia veterinaria.

ABSTRACT

Silver nanoparticles are of great interest due to their bacterial properties. Plant extracts are capable of stabilizing silver nanoparticles (AgNPs). Inadequate storage can cause AgNPs to lose their biological activity due to changes in the absorbance spectrum and pH. In this work we evaluate the optical characteristics by plasmon resonance, pH and biological activity through the inhibition of *Staphylococcus aureus* and *Bordetella bronchiseptica*, of AgNPs made with jiotilla and garambullo fruits, stored at 4°C for 10 months. The AgNPs preserved the brown color, presented shifts in the absorption peak and an increase in their absorbances. These changes favored the inhibitory effect on the bacteria studied, one of them of veterinary importance

Introducción

Frutos endémicos de México como la jiotilla y el garambullo, se consumen localmente en regiones semiáridas. Debido a que contienen una gran cantidad de compuestos fenólicos, antioxidantes, vitaminas y azúcares (Ramírez y García-Vieyra, 2017; Sandate-Flores et al., 2020; Mandujano-Piña et al., 2020), podrían utilizarse en el área de la bionanotecnología ya que sus compuestos son agentes que pueden reducir al nitrato de plata ($AgNO_3$) y formar nanopartículas.

En el caso particular del garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*), de Coxcatlán, Puebla, el contenido de azúcares reductores reportado es de 55.80 mg/g (Dorantes-Murillo, Trujillo-Hernández y Mandujano-Piña, 2020) y para frutos de jiotilla (*Escontria chiotilla*) de 8.08 mg/g (Mandujano, et al., 2018). Nuestro equipo de trabajo mostró que el extracto acuoso de garambullo y jiotilla de Coxcatlán, Puebla, formaron nanopartículas en combinación con el $AgNO_3$, AgNPsG y AgNPsJ (resultados mostrados en evento de estancias cortas de jóvenes de investigación, DGDCUNAM, 2023). En ambas AgNPs, no se observaron cambios de coloración y precipitación después de 10 meses a 4°C.

De la observación sobre el mantenimiento de las características, a simple vista, de las AgNPsG y AgNPsJ, en refrigeración durante 10 meses, surgió la inquietud sobre el cambio de algunas características cuantitativas. Decidimos explorar las posibles modificaciones en las características de resonancia del plasmón, pH y actividad antibacteriana. En la información publicada, se menciona que la actividad biológica de las AgNPs está determinada por sus características físico-químicas, como su tamaño, forma, carga superficial, estabilidad coloidal y reactividad química, aumentando su capacidad para interactuar con componentes celulares y desencadenar respuestas biológicas o disminuirlos, por lo que el almacenamiento adecuado de las AgNPs es crucial para preservar su estabilidad y funcionalidad, asegurando que mantengan sus propiedades deseadas.

Durante el almacenamiento, existen factores que afectan las propiedades de las AgNPs, y que son importantes tener en cuenta, como son la temperatura, el pH, la luz y la concentración del extracto (Cortés-Camargo et al., 2022). Un almacenamiento inadecuado ocasionado por cambios en alguno de estos factores puede provocar aglomeración o degradación, lo que afectaría su eficacia en aplicaciones futuras.

Radziuk et al. (2007) informaron que las AgNPs preparadas con borohidruro, cambió de amarillo oscuro a marrón después de varios días, y un sedimento oscuro apareció en un mes.

Yin et al. (2002) reportaron cambios en el tamaño, la forma y una distribución de tamaño más amplia de las nanopartículas a corto plazo (<30 min). Popa et al. (2007) observaron la estabilidad de AgNPs sintetizadas con polietilenglicol (PEG) durante 6 meses en almacenamiento de laboratorio en botellas de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Los autores concluyeron que las AgNPs no presentaron cambios en su apariencia o propiedades. Izak-Nau et al. (2015) encontraron que tanto el tiempo/condiciones de almacenamiento como la química de la superficie de AgNPs influyen en la evolución de las propiedades de la AgNPs a lo largo del tiempo, y que los cambios resultantes influyen en su toxicidad.

La estabilidad de resonancia del plasmón de nanopartículas de plata, producida por metodología verde, fué explorado por Zhang et al., (2016). Por el contrario, Sánchez et al. (2021), mostraron un cambio de absorbancia en que AgNPs elaborados con bulbo de *Allium sativum.*

El efecto del almacenamiento de las condiciones de almacenamiento de nanopartículas elaboradas por tecnología verde, en general de frutas y en particular de las endémicas de México no ha sido explorado.

La mayoría de los estudios sólo informan que las partículas son estables sin precipitación durante un corto período de tiempo y el efecto en su actividad biológica. La principal contribución de este trabajo es reconocer que las frutas endémicas de nuestro país pueden ser utilizadas biotecnológicamente, en el área de la nanotecnología.

Se evaluó las características ópticas y biológicas de las AgNPs sintetizadas con extractos acuosos de frutos de garambullo y jiotilla que estuvieron almacenadas a 4°C por 10 meses mediante espectroscopia UV-Vis y un ensayo de inhibición en *Staphylococcus aureus* y *Bordetella bronchiseptica*.

Metodología

Síntesis de Nanopartículas de Plata (AgNPs)

Se utilizaron AgNPs, sintetizadas con extractos acuosos de las frutas garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*) y jiotilla (*Escontria chiotilla*), por la metodología propuesta por Aguirre-Labastida et al., (2020). Ambas soluciones de AgNPs, estuvieron almacenadas durante 10 meses a 4°C, al resguardo de la luz.

El testigo utilizado fueron AgNPs químicas, elaboradas de acuerdo a por Martínez et al., (2013) sintetizadas al momento.

Caracterización por espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

La formación de AgNPs se confirmó observando el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie (SPR) mediante el pico de absorbancia en un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-Vis) en el rango de longitud de onda de 200–700 nm.

Ensayo de inhibición

Las bacterias utilizadas fueron *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) y *Bordetella bronchiseptica* (LBF, código interno) que se encuentran en el Laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos de la FES Iztacala (CCBIZTA). El ensayo de inhibición bacteriana se llevó a cabo por la técnica de difusión en disco. Una colonia bacteriana con crecimiento de 24H, sirvió para ajustar la densidad poblacional a $1.5x10^8$ UFC en la escala de MacFarland. Con un hisopo de algodón impregnado de la suspensión de cada bacteria, se inocularon cajas Petri conteniendo agar Mueller Hinton. Después de 5 min que el inóculo se expandió por todo el agar, se dispusieron discos de fibra de algodón absorbente de 6 mm de diámetro impregnados con 20 µL de AgNPs de jiotilla (AgNPsJ), AgNPs de garambullo (AgNPsG) almacenadas a 4°C durante 10 meses y AgNPs por síntesis química (AgNPsQ). Se incubaron por 24 h a 30°C y se realizó la medición de los halos de inhibición con un vernier.

Análisis estadístico

Con los promedios de los mm de halos de inhibición se realizó una prueba de ANOVA de un factor completamente al azar, para cada bacteria y una prueba de diferencia de medias LSD. Se gráfico el error estándar en las medias de cinco repeticiones.

Resultados y discusión

El almacenamiento por tiempos prolongados puede afectar las propiedades fisicoquímicas de las AgNPs debido al impacto de factores como la temperatura, el pH y el acceso a la luz. Nel et al., (2006) mencionan que las nanopartículas pueden ser susceptibles a reacciones químicas con el medio en el que se encuentran suspendidas, como la oxidación o la hidrólisis, lo que puede conducir a cambios en su composición y propiedades.

En las AgNPs elaboradas por síntesis química se observó un cambio de color de transparente a amarillo lo que indica la formación de AgNPs, el pico de absorción fue a los 320 nm con una absorbancia de 1.95 (Figura 2).

Ritthichai y Pimpan (2019) elaboraron AgNPs mediante ácido tánico, como resultado obtuvieron AgNPs de forma esférica, con un pico mayor de absorbancia con valores por debajo de los 300 nm. La síntesis de AgNPs química, tuvo un comportamiento en cambio de color y absorbancia esperado, lo que indica que las disoluciones químicas con los reactivos utilizadas, no interfirieron en la síntesis biológica.

Un cambio de color de traslucido a amarillo se observó al momento de sintetizar las AgNPs con extracto de jiotilla y garambullo, lo que indicó la formación de nanopartículas AgNPsJ y AgNPsG (Figura 1). Esto quizá, se deba a que los frutos contienen azúcares reductores, vitamina C, fenoles, indicaxantinas y diversos compuestos fenólicos en la jiotilla, quercetina, kaempferol, taninos, betalainas y ácidos fenólicos en el garambullo (Ramírez-Rodríguez et al., 2019; Mandujano-Piña et al., 2020; Dorantes-Murillo, Mandujano-Piña y Trujillo-Hernández, 2020) que pueden actuar como agentes reductores y estabilizantes al momento de formar las nanopartículas.

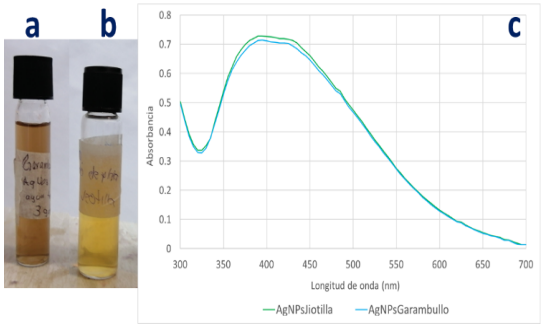


Figura 1. Síntesis de AgNPs: **a.** AgNPs con extracto de garambullo, **b.** AgNPs con extracto de jiotilla, **c.** Barrido espectrofotométrico UV-vis de las nanopartículas.

Las AgNPs producidas a partir de los extractos acuosos de los frutos, poco después de su síntesis presentaron absorbancias de 0.728 para las AgNPs de jiotilla (AgNPsJ) y 0.715 para las de garambullo (AgNPsG), ambas a una longitud de onda de 395 nm (Figura 1). El pH inicial fue de 7.0 para ambas nanopartículas. Según Martínez et al. (2013), el pH es un factor importante en la formación de las nanopartículas, solamente las AgNPsJ presentaron un ligero cambio de pH de 0.5 unidades. Estudios sugieren que la estabilidad de las nanopartículas mejora en medios básicos (Almatroudi, 2020).

Después de 10 meses, las AgNPsJ y AgNPsG aún presentaban un color marrón, al momento de que se realizó el barrido espectrofotométrico estos presentaron desplazamientos del pico de absorción y aumento en su absorbancia.

El pico de absorción de las AgNPsJ fue a los 250 nm con una absorbancia de 2.12, para las AgNPsG fue a una longitud de 265 nm con una absorbancia de 2.174 (Figura 2). Lo que concuerda con Sánchez et al. (2021) que elaboraron AgNPs a partir del bulbo de *Allium sativum* obtuvieron picos entre los 260 a 290 nm con absorbancias entre 0.16 a 0.28 en un inicio y ocho días después de la síntesis, observaron un aumento sustantivo en las absorbancias entre 0.59 a 1.42.

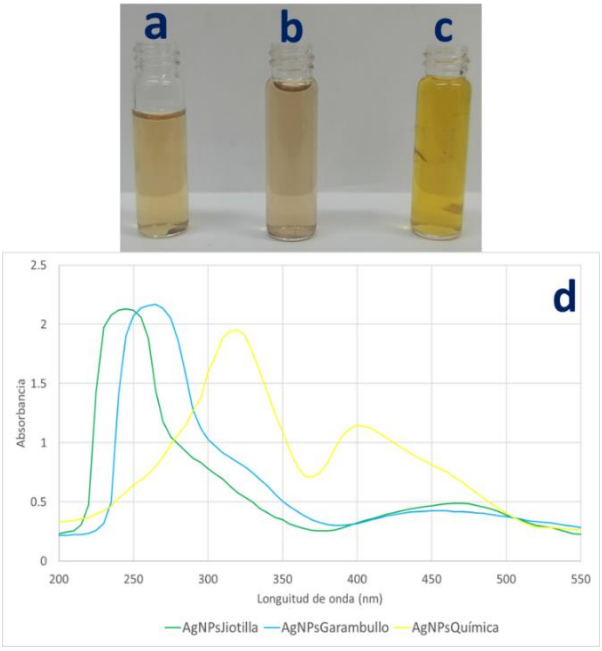


Figura 2. AgNPs almacenadas 10 meses a 4C: **a.** AgNPs con extracto de jiotilla, **b**. AgNPs con extracto de garambullo, **c.** AgNPs por síntesis química, **d.** Barrido espectrofotométrico UV-vis de las nanopartículas.

Los picos por debajo de los 400 nm puede deberse a los grupos funcionales, que se encuentran en el extracto que no formaron parte de la reducción o estabilización de las AgNPs ya que enmascaran el pico característico de las AgNPs (Ticllacuri-Perales y Travezaño-Neyra, 2019), No se observan precipitados ópticos por lo que se descarta un aumento en el tamaño, además de que hubo un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas, que indica una reducción de su tamaño, pero sí un aumento en las absorbancias que indicaría un aumento en la concentración de AgNPs (Figura 2).

Sotiriou y Pratsinis (2010) mencionan que las AgNPs pueden experimentar degradación fotoinducida, que es un proceso en el cual la luz (ultravioleta o visible) induce la descomposición o deterioro de los materiales (Karim et al., 2022) debido a la exposición a la luz, lo que podría afectar su tamaño, forma y actividad antibacteriana.

Este deterioro puede ser tanto beneficioso como perjudicial, ya que forma ROS o disminuir la actividad antibacteriana al descomponer totalmente a las AgNPs.

Pinto et al. (2010) demostraron que las soluciones de AgNPs estabilizadas con citrato y borohidruro, almacenadas a 4 °C reducía en gran medida la tasa de cambios de las partículas en términos de tamaño y forma durante un período de hasta 1 año. Los cambios en la distribución de tamaños y la morfología las relacionaron con las condiciones de almacenamiento, las AgNPs mantenidas a temperatura ambiente, sufrieron un cambio dramático en morfología, forma y tamaño con el tiempo. También observaron que las soluciones dejadas en el laboratorio sin protección lumínica sufren oxidación superficial lo que provoco cambios dramáticos de color en 2 semanas.

Izak-Nau et al. 2015 explica que los cambios observados en la actividad biológica de las AgNPs se relacionaron con diferentes procesos como la aglomeración, la disolución, la oxidación, la degradación de los agentes reductores y estabilizantes, así como la fijación de los iones de la Ag a los iones las paredes de los contenedores.

Los cambios en la concentración y disminución de tamaño de las AgNPsJ y AgNPsG, sugeridos por las diferencias en la resonancia del plasmón con distintas longitudes de onda, después de 10 meses en refrigeración y cubiertas de la luz, indujeron el efecto inhibitorio del crecimiento bacteriano de *B. bronchiseptica* y *S. aureus.* El efecto de inhibición bacteriana fue nulo antes de almacenar la AgNPs.

Monge (2009) han reportado que las AgNPs inhiben más eficientemente a bacterias gram-negativas que a gram-positivas. Las bacterias gram-negativas cuentan con una capa en la pared celular conformada por fosfolípidos, lipopolisacáridos, una membrana citoplasmática y una fina capa de peptidoglicano, a diferencia de las bacterias gram-positivas que posee una gruesa capa de peptidoglicanos y membrana plasmática lo cual impide que las nanopartículas sintetizadas ingresen con facilidad al interior de la membrana (Fernández, 2017; Cruz-Monterrosa et al., 2017).

Una de las principales contribuciones del presente estudio es precisamente el uso de las AgNPs con extractos de frutos endémicos de México y su efecto inhibitorio en bacterias en bacterias de origen animal, en particular de origen canino.

La inhibición de las AgNPs fue mayor en *B. bronchiseptica*, obteniendo halos de 7.48 mm de diámetro para AgNPsJ y 7.64 mm para AgNPsG.

Para las AgNPsQ los halos de inhibición fueron mayores, 9.2mm de diámetro (Figura 3). Se puede ver que los extractos de garambullo y jiotilla antagonizan el efecto del $AgNO_3$.

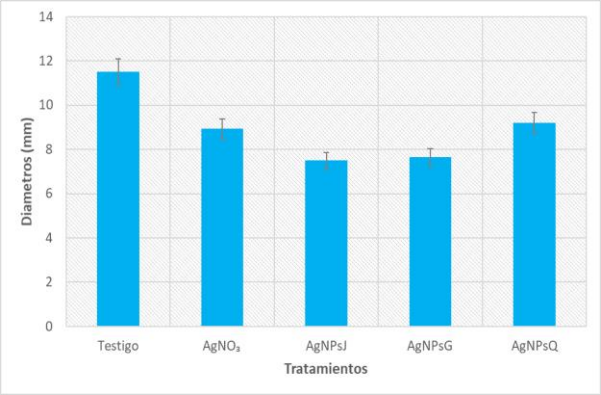


Figura 3. Efecto inhibitorio de *B. bronchiseptica* con AgNPS derivadas del extracto de los frutos de jiotilla, garambullo y por síntesis química solución de nitrato de plata 1mM. Barras con error estándar, medias (n=5). Diferencia significativa con p 0.05

En *S. aureus* los halos de inhibición fueron menores, 6.64 mm de diámetro para AgNPsJ, 6.44 mm para AgNPsG y 8.98 mm para las AgNPsQ siendo igualmente mayor a las elaboradas por síntesis verde (Figura 4). El estadístico arrojó que existen diferencias significativas entre los tratamientos siendo mayor el efecto en el grupo testigo, en donde se usó la síntesis química (AgNPsQ) sobre las AgNPs por síntesis verde, posiblemente a que estas fueron elaboradas poco antes de realizar el ensayo, a diferencia de las AgNPs por síntesis verde almacenadas 10 meses en refrigeración.

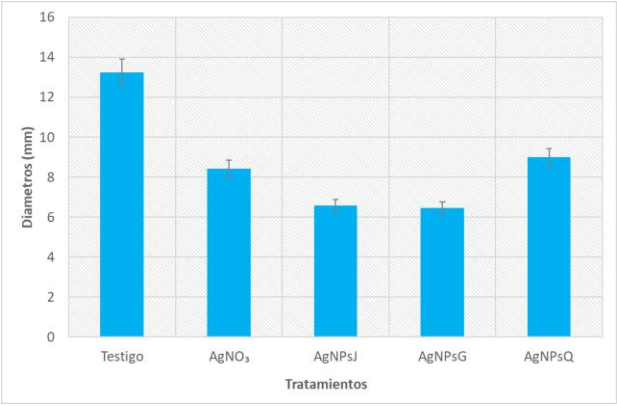


Figura 4. Efecto inhibitorio de *S. aureus* con AgNPS derivadas del extracto de los frutos de jiotilla, garambullo y por síntesis química solución de nitrato de plata 1mM. Barras con error estándar, medias (n=5). Diferencia significativa con p 0.05.

Castro-Batioja (2018) observó que después de los 10 días de sintetizadas las AgNPs con cáscaras de *Punica granatum* el efecto de la inhibición de *S. aureus* fue menor obteniendo halos de 0.9 cm de diámetro, siendo en un inicio de 3 cm. También, Zermeño-Mateus (2023) realizo ensayos de inhibición de 4 bacterias, posteriores a 7 meses de la síntesis de nanopartículas ecoamigables, observaron una reducción de entre 7 a 9 mm de diámetro de los halos e inclusive en ensayos con AgNPs de *J. Spicigera* ya no mostró inhibición.

Singhal et al. (2021) elaboraron AgNPs a partir de hojas de *Punica granatum* y evaluaron su capacidad inhibitoria y encontraron que las AgNPs inhibieron a bajas concentraciones *E. coli, P. aeruginosa* y *P. vulgaris* con 0.050 a 0.075 mg/ml, en comparación con las bacterias gram-positivas, *S. aureus* y *B. suptilis* donde usaron 0.100 a 0.125 mg/ml. Esto podría deberse a la presencia de una pared celular robusta en esta última, lo que dificulta la accesibilidad de las nanopartículas de plata en la célula.

Es importante mencionar que la eficacia de las AgNPs puede variar dependiendo de varios factores, incluyendo el tamaño y la forma de las partículas, la concentración utilizada y las características específicas de las bacterias en su entorno y no solo a la diferencia en la pared celular. Por lo tanto, aunque las AgNPs pueden mostrar un efecto antibacteriano más pronunciado contra bacterias gram negativas en general, esto no siempre será el caso en todas las condiciones experimentales (Yang et al., 2012).

Las AgNPs son de gran interés debido a su actividad antibacteriana, sin embargo, un almacenamiento inadecuado puede afectar su actividad biológica, lo que afectará su eficacia en aplicaciones futuras por lo que es importante monitorear periódicamente los parámetros fisicoquímicos de los AgNP, tales como tamaño, aglomeración, carga superficial y disolución. El factor almacenamiento es un reto para el uso benéfico de las nanopartículas metálicas en diversos ámbitos de la vida. Igual de importante es conocer la potencialidad de nuestros frutales para aplicarlos en otras actividades fuera del consumo en alimento y local.

Conclusiones

Los cambios en la resonancia del plasmón a longitudes de onda más corta de las nanopartículas de plata con extractos de jiotilla y garambullo, después de 10 meses almacenadas a 4°C y al resguardo de la luz, provocaron el efecto inhibitorio *Bordetella bronchiseptica* y *Staphylococcus aureus*.

La reducción de pH 7 a 6.5 de las nanopartículas con jiotilla no interfirió en la actividad antibacteriana.

La inhibición de *Bordetella bronchiseptica,* de origen porcino, por las nanopartículas con extractos de frutos endémicos de México, es una contribución que puede tener impacto en la salud pública.

Agradecimientos

Al laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos (CCB) de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, a las estudiantes Tamara Monserrat Zaragoza Ortega y Tania Iveth Martínez Ortiz quienes realizaron su estancia corta de jóvenes hacia la investigación, DGDCUNAM, 2023 en el laboratorio del CCBIZTA.

Referencias

Aguirre Labastida, A. A., Molina González, M. G., Cruz Monsalvo, R. A., Martínez García, M., y 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*(6) 449-554. https://revistatediq.azc.uam.mx / Docs/Revista_TeDIQ_2020. pdf.

Almatroudi, A. (2020). Nanopartículas de plata: Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas. *Ciencias de la vida abiertas, 15* (1), 819-839. https://doi.org/10.1515 /biol-2020-0094

Castro-Batioja, K. A. (2018). Elaboración de nanopartículas de plata vía síntesis y compuestos orgánicos de *Punica granatum* y catálisis bacteriana de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Aspergillus niger*. Bachelor's thesis, Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química. http://repositorio. ug.edu.ec/handle/redug/33323

Cortés-Camargo, S., Jiménez-Rosales, A., y Acuña-Avila, P. E. (2022). Green Synthesis of Ag NPs Using *Ustilago maydis* as Reducing and Stabilizing Agent. *Journal of Nanotechnology*, 2022, 1-7. https://doi.org/10.1155/ 2022/2494882

Cruz-Monterrosa, R. G. (2017). Nanotecnología en la industria alimentaria. Nanopartículas usadas en la Conservación de la carne. *Agro Productividad*, *10*(10). https://mail.revistaagroproductividad.org/index.php/ agroproductividad/article/view/90

Dorantes-Murillo, C. E., Trujillo-Hernández, A., y Mandujano-Piña, M. (2020). Maduración postcosecha de frutos de *Myrtillocactus geometrizans* (Mart. ex Pfeiff.) Console, tratados con 1–MCP. *https://revistatediq. azc. uam. mx/Docs/Revista_TeDIQ_2020. pdf*.

Fernández, B. (2017). Estudio de las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas de plata. Tesis de grado. Universidad de Sevilla. España. Online: https://bit.ly/3sCKStO.

Izak-Nau, E., Huk, A., Reidy, B., Uggerud, H., Vadset, M., Eiden, S. y Lynch, I. (2015). Impact of storage conditions and storage time on silver nanoparticles' physicochemical properties and implications for their biological effects. *Rsc Advances*, *5*(102), 84172-84185. DOI: https://doi.org/10.1039/C5RA10187E

Karim, A. V., Krishnan, S., y Shriwastav, A. (2022). An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. *Journal of the Indian Chemical Society*, *99*(6), 100480. https://doi.org/ 10.1016/j.jics.2022.100480

Mandujano Piña, M., Trujillo Hernández, A., Bautista Bañuelos, C., Arriaga Frías, A., De La Cruz Guzmán, G., y Paredes Negrete, M. M. (2018). Vida postcosecha de frutos de jiotilla sometidos a golpeo. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 4*(4), 688-694. http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/8302

Mandujano-Piña, M., González-Calderón, B., Trujillo-Hernández, A., Arriaga-Frías, A., la Cruz-Guzmán, D., Honorato, G., y Colinas-León, M. T. (2020). Descripción de las variables químicas durante la postcosecha de frutos de pitaya roja y amarilla de la localidad de Venta Salada, Municipio de Coxcatlán, Puebla. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 6*(6) 674-684.
https://revistatediq.azc.uam.mx/Docs/Revista_TeDIQ 2020. pdf.

Martinez, F. M., Zuñiga, E., y Sanchez Lafarga, A. K. (2013). Método de síntesis de nanopartículas de plata adaptable a laboratorios de docencia relacionado con la nanotecnología. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, *6*(10), 101-108. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2013.10.5 0967

Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Anales de la Real Sociedad Española de Química 105.1*, 33-41. https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=29 31286

Nel, A., Xia, T., Madler, L., y Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, *311*(5761), 622-627. DOI: 10.1126/ ciencia.111439

Pinto, V. V., Ferreira, M. J., Silva, R., Santos, H. A., Silva, F., y Pereira, C. M. (2010). Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 364(1-3), 19–25.* doi:10.1016/j.colsurfa.2010.04.015

Popa, M., Pradell, T., Crespo, D., y Calderón-Moreno, J. M. (2007). Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *303*(3), 184-190. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.050

Radziuk, D., Skirtach, A., Sukhorukov, G., Shchukin, D., y Möhwald, H. (2007). Stabilization of silver nanoparticles by polyelectrolytes and poly (ethylene glycol). *Macromolecular rapid communications*, *28*(7), 848-855. https://doi.org/10.1002/marc.200600895

Ramírez, D., S., y García-Vieyra, M., I. (2017). Perfil fitoquímico de compuestos bioactivos y determinación de la capacidad antioxidante de plantas medicinales. *Jóvenes en la ciencia, 3*(2), 27-32.

Ramírez-Rodríguez, Y., Martínez-Huélamo, M., Pedraza-Chaverri, J., Ramírez, V., Martínez-Tagüeña, N., y Trujillo, J. (2019). Ethnobotanical, nutritional and medicinal properties of Mexican drylands Cactaceae Fruits: Recent findings and research opportunities. *Food Chemistry 312 ,126073.* DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.126073

Ritthichai, T., y Pimpan, V. (2019). Ammonia sensing of silver nanoparticles synthesized using tannic acid combined with UV radiation: effect of UV exposure time. J*ournal of King Saud University Science, 31*(2), 277-284. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717307954

Sánchez, F. E. V., Molina, W. E. M., Aguilar, M. C. A., Chantong, A. A. L., y Barcia, D. D. D. (2021). Síntesis verde de nanopartículas de Plata (AgNPs) utilizando ajo (*Allium Sativum L*) explorando su actividad antimicrobial y catalíticas. *FACSALUD-UNEMI*, *5*(8), 39-50. https://doi.org/10.29076/issn.2602-8360vol5iss8.2021pp39-50p

Sandate-Flores, L., Romero-Esquivel, E., Rodríguez-Rodríguez, J., Rostro-Alanis, M., Melchor-Martínez, EM, Castillo-Zacarías, C., y Parra-Saldívar, R (2020). Atributos funcionales y potencialidades anticancerígenas del extracto de frutos de chico (*Pachycereus weberi*) y jiotilla (Escontria chiotilla). *Plants, 9* (11), 1623. https://doi.org/10.3390/plants9111623

Singhal, M.; Chatterjee, S.; Kumar, A.; Syed, A.; Bahkali, A.H.; Gupta, N.; y Nimesh, S. (2021). Exploring the Antibacterial and Antibiofilm Efficacy of Silver Nanoparticles Biosynthesized Using *Punica granatum* Leaves. *Molecules, 26*, 5762. https://doi.org/10.3390/molecules26195762

Sotiriou, G. A., y Pratsinis, S. E. (2010). Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. *Environmental science & technology*, *44*(14), 5649-5654. https://doi.org/10.1021/es101072s

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 Profesional de Ingeniero Químico Ambiental. Universidad Nacional del Centro del Perú. Perú https://repositorio.uncp.edu.pe/handle/20.500.12894/5396

Yang, X., Gondikas, A. P., Marinakos, S. M., Auffan, M., Liu, J., Hsu-Kim, H., y Meyer, J. N. (2012). Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in *Caenorhabditis elegans*. Environmental science & technology, 46(2), 1119-1127. DOI: 10.1021/es202417t

Yin, Y., Li, Z. Y., Zhong, Z., Gates, B., Xia, Y., y Venkateswaran, S. (2002). Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *Journal of Materials Chemistry*, *12*(3), 522-527.

Zhang, X. F., Liu, Z. G., Shen, W., y Gurunathan, S. (2016). Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences, 17*(9), 1534. https://doi.org/10.3390/ijms17091534

Zermeño-Mateus, D., M. (2023). Síntesis verde de nanopartículas de plata (AgNPs) con actividad antimicrobiana. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco. https://repositorio.xoc.uam.mx/jspui/handle/123456789/40725

Impacto de la incorporación de titanio en películas delgadas de Zn-BTC: síntesis, caracterización y aplicaciones potenciales

Espinoza-Tapia Julio César[1]*, Barrera–Calva Enrique[2], Lara Hernández Minerva[3], Vigueras–Ramírez Juan Gabriel[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]UAM – Iztapalapa, Depto. de Ing. de Proc. e Hid. San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340. México.
[3]UNAM – CCH Azcapotzalco, Av. Aquiles Serdán 2060 Exhacienda El Rosario, Azcapotzalco, C. P. 02020, Ciudad de México.
[4]UAM – Cuajimalpa. Depto. de Procesos y Tecnología, Av. Vasco de Quiroga 4871, Cuajimalpa, Ciudad de México, C.P. 05300.
[5]UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: julio.espinoza@cinvestav.mx ORCID :0000-0003-4154-1594

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
03/octubre/2024

Palabras clave:
Ti-Zn-BTC,
Zn-BTC,
Películas delgadas

Keywords:
Ti-Zn-BTC,
Zn-BTC,
Thin films

RESUMEN

El presente estudio se concentra en la síntesis y caracterización de películas delgadas de Ti–Zn–BTC mediante el método de AACVD, donde se utilizaron precursores de alta pureza y se resalta el papel crucial de la trietilamina en la formación del material a temperatura ambiente. Los análisis de DRX, SEM, espectroscopia Raman, FTIR y fotoluminiscencia evidencian cambios notables en la estructura cristalina, morfología superficial y propiedades ópticas de los materiales al incorporar titanio. La presencia de titanio induce modificaciones en la estructura electrónica de los materiales, lo que sugiere su potencial aplicación en catálisis, sensores y dispositivos optoelectrónicos.

ABSTRACT

The present study focuses on the synthesis and characterization of Ti–Zn–BTC thin films by AACVD method, where high purity precursors were used and the crucial role of triethylamine in the formation of the material at room temperature is highlighted. XRD, SEM, Raman spectroscopy, FTIR and photoluminescence analyses show remarkable changes in the crystalline structure, surface morphology and optical properties of the materials when titanium is incorporated. The presence of titanium induces modifications in the electronic structure of the materials, suggesting its potential application in catalysis, sensors and optoelectronic devices.

Introducción

Los materiales Metal–Organic Frameworks (MOF's) han emergido como una clase versátil y emocionante de materiales porosos con una amplia gama de aplicaciones potenciales en campos que van desde la catálisis hasta el almacenamiento de gases y la separación selectiva de moléculas (Li J. *et al*., 2009). Estos materiales cristalinos se componen de unidades de metal conectadas por ligandos orgánicos, lo que resulta en una estructura altamente porosa con una gran área superficial y una capacidad de modificación química prácticamente ilimitada (Li J. R. *et al*., 2012).

Dentro de la familia de MOF's, el compuesto Zn–BTC basado en clústers de Zn unidos con ácido trimesico ha surgido como uno de los más estudiados y prometedores debido a su estructura porosa bien definida y su facilidad de síntesis. El Zn–BTC mantiene una estructura tridimensional con poros de tamaño uniforme y alta capacidad de adsorción (DeCoste, J. y Peterson, G. 2014). Estas características hacen que Zn–BTC sea atractivo para una variedad de aplicaciones, incluyendo la captura y almacenamiento de gases, la catálisis heterogénea y la separación de mezclas gaseosas (Furukawa, H., *et al*., 2013). Ver figura 1.

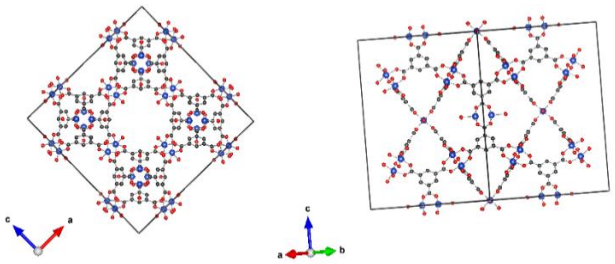


Figura 1. Estructura de un material Metal-Organic Framework (MOF) de Tereftalato de Zinc (Zn-BTC).

En el contexto de las películas delgadas, los MOF's han atraído una atención creciente debido a su potencial en aplicaciones como sensores químicos, dispositivos optoelectrónicos y membranas selectivas (Wang H., *et al*., 2018; Wang Y., *et al.*, 2019). La fabricación de películas delgadas de MOF ofrece la posibilidad de integrar las propiedades porosas y selectivas de los MOF's en dispositivos a escala micro y nano, lo que permite nuevas aplicaciones en áreas como la detección de gases, la separación de mezclas y la catálisis heterogénea (Shekhah O, *et al.*, 2007).

Una estrategia prometedora para mejorar las propiedades de las películas delgadas de MOF es la incorporación de dopantes metálicos en la estructura del MOF.

Estos dopantes pueden alterar las propiedades estructurales y superficiales del MOF, así como su capacidad para interactuar con especies químicas específicas (Balderas J., *et al.* 2019). En este contexto, el titanio (Ti) ha surgido como un dopante particularmente interesante debido a sus propiedades catalíticas, electrónicas y su capacidad para modificar las propiedades de los materiales cristalinos (Li J. *et al.*, 2020).

En este estudio, nuestro enfoque se centra en la síntesis y caracterización de películas delgadas de Zn–BTC con incorporación de titanio en concentraciones del 5 % y 10 % mol. El propósito principal es investigar el impacto de la inclusión de titanio en las propiedades físicas, químicas y estructurales de las películas delgadas resultantes, así como evaluar su desempeño en aplicaciones específicas.

Metodología

Materiales

Se utilizaron Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$) al 98 %, con trazas metálicas de Merck, como precursor del ion de zinc y Cloruro de Titanio ($TiCl_4$) al 99.9 %, de la marca Sigma–Aldrich, como precursor de titanio. Como ligante enlazante se utilizó Ácido Trimesico (BTC) al 97 %, de Sigma–Aldrich. Durante la preparación de las soluciones, se utilizaron como solventes N,N–dimetilformamida (DMF) al 99.8 %, de la marca Meyer, y Trietilamina al 99 %, de Sigma–Aldrich.

Síntesis de Ti–Zn–BTC

Las películas de Ti–Zn–BTC se sintetizaron mediante un sistema de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD), con soluciones precursoras en el sistema de nebulización. Ver figura 2.

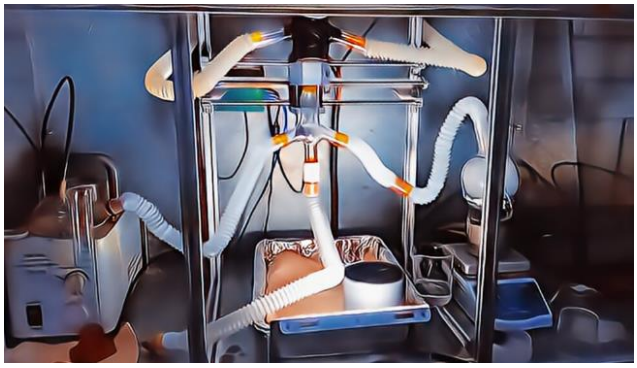


Figura 2. Sistema de deposición de peliculas delgadas asistida por vapor químico de flujo vertical y doble esfera de nebulización.

Se prepararon dos soluciones para la deposición: la solución A, que contiene 1 mmol de BDC y 1 mmol del ion metálico base (Zn) disueltos en un volumen de 40 ml de DMF; y la solución B, que contiene 0.05 ml de Trietilamina y el precursor del ion Ti (a 5 %, 10 % y 15 % mol) disueltos en 40 ml de DMF.

Caracterización

Las películas obtenidas fueron sometidas a pruebas de caracterización cristalográfica, y para llevar a cabo este análisis, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo Siemens D5000 con un tubo de filamento de Cobre a 35 Kv y 25 mA, con un intervalo de paso de 0.02 a 3 seg. Además, se realizó el análisis textural y morfológico mediante microscopia electrónica de barrido.

A continuación, se realizaron análisis Raman utilizando un equipo WItec Alpha 300, con un láser de 633 nm. También se llevaron a cabo análisis de espectros FTIR utilizando un equipo Nicolet-6700. Finalmente, se obtuvieron los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente utilizando un espectrofluorímetro Edinburgh Inst. M. 960S, equipado con una lámpara de Xenón libre de ozono de 450 W.

Resultados y discusión

En la figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) correspondientes a las películas delgadas de Ti–Zn–BTC, además es relevante señalar que la introducción de trietilamina durante la síntesis ocasiona la desprotonación de los enlaces orgánicos, lo cual facilita la formación del MOF a temperatura y presión ambiente.

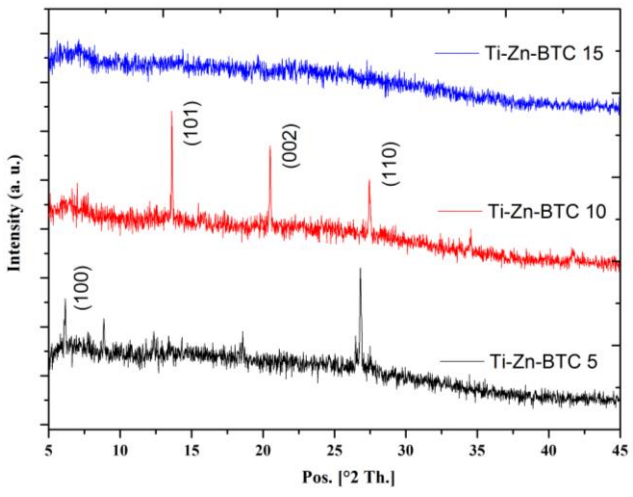


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de las peliculas delgadas de Ti-Zn-BTC con incorporaciones al 5 %, 10 % y 15 % mol de Ti.

Se destacan las reflexiones (101) y (002) que aparecen mostrando intensidades relativamente medias que se atribuyen a una estructura cúbica según estudios previos (Duan J., *et al.,* 2019). Además, se pueden distinguir las reflexiones (100) y (110) que muestran intensidades relativas baja y alta respectivamente, y se corresponden con una configuración tetragonal de este MOF, como se ha documentado en la literatura (Kumar S., *et al.,* 2021).

Adicionalmente se aprecia que las incorporaciones al 5 % y 10 % mol de Ti en la estructura del Zn–BTC favorecen la conformación de planos cristalinos. La muestra con 5 % de Ti exhibió reflexiones de planos (100) y (110), sugiriendo una mínima alteración en la estructura cristalina original del Zn–BTC. En contraste, la muestra con 10 % de Ti mostró reflexiones adicionales de planos (101), (002) y (110), indicando modificaciones significativas en la estructura cristalina debido a la incorporación de titanio. Por último, la muestra con 15 % de Ti no reveló señales características en el DRX, sugiriendo una perturbación severa en la estructura cristalina, posiblemente debido a la destrucción completa de la estructura del Zn–BTC.

En la figura 4 se presentan las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) del Zn–BTC con diferentes incorporaciones de titanio (Ti). En la muestra A que corresponde al Ti–Zn–BTC con incorporación de Ti al 5 %, donde se observan cristales con una morfología bien definida y una superficie porosa característica de los materiales MOF's. Posteriormente en la micrografía B se muestra el Ti–Zn–BTC con incorporación de Ti del 10 %, donde se aprecia una estructura cristalina similar al material al material anterior, pero con una variación en la morfología y un ligero aumento en el tamaño de los cristales.

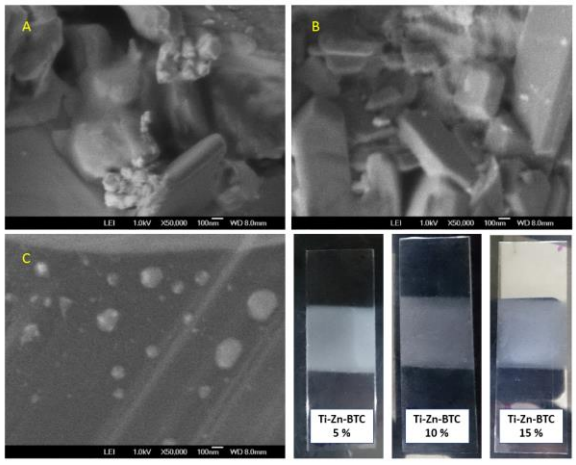


Figura 4. Microgafias de SEM de las peliculas de Ti-Zn-BTC con incorporaciones al A) 5 %, B) 10 % y C) 15 % mol de Ti.

En la micrografía C representa al Ti–Zn–BTC con una incorporación de Ti del 15 % mol, donde se observa una mayor variación en la conformación morfología en comparación con las muestras anteriores, con cristales más aglomerados y una porosidad aparentemente menor. Las micrografías de SEM permiten visualizar cambios morfológicos y estructurales del Zn–BTC, lo cual es fundamental para comprender cómo la incorporación de dopantes o modificadores como el Ti influye en la síntesis y las propiedades finales del material.

En la figura 5 se tienen los espectros de espectroscopia Raman para los materiales Zn–BTC con incorporaciones de titanio (Ti) al 5 %, 10 % y 15 % mol, respectivamente, y los espectros nos proporcionan información sobre la estructura molecular y las vibraciones de los enlaces presentes en estos materiales. Todas las muestras muestran una banda característica cerca a los 419 cm^{-1}, que se atribuye a las vibraciones del enlace Zn–Zn en el clúster metálico del MOF, mientras tanto en la región de los 706 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H del ligando orgánico (ácido trimésico).

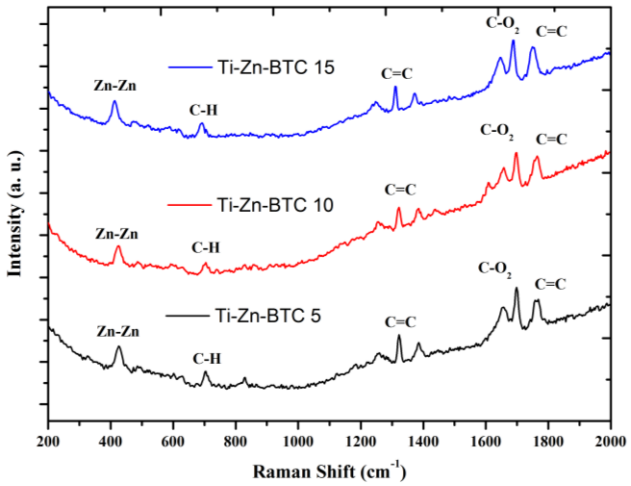


Figura 5. Espectros de Raman de las peliculas de Ti-Zn-BTC con incorporaciones al A) 5 %, B) 10 % y C) 15 % mol de Ti.

Las bandas prominentes alrededor de 1325 cm^{-1} y 1773 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos del ligando orgánico; y las señales ubicadas cerca de 1659 cm^{-1} y 1696 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones de los grupos carboxilato ($C–O_2$) del ligando orgánico, que se coordinan con los centros metálicos de Zn; y con lo antes observado el efecto de la incorporación de Ti se observan ligeros cambios en la intensidad y posición de algunas bandas posiblemente por que la incorporación de modifica la estructura molecular y las interacciones dentro del MOF.

La figura 6 contiene los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para el Ti–Zn–BTC con incorporaciones de titanio (Ti) al 5 %, 10 % y 15 % mol, respectivamente. En todas las muestras se encuentra presente una banda amplia en la región de 3300–3600 cm^{-1}, que se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos O–H, probablemente debido a la presencia de moléculas de agua adsorbidas en el MOF. Tambien se observan bandas prominentes alrededor de 1674 cm^{-1}, correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de los grupos carboxilato del ligando orgánico (ácido trimésico).

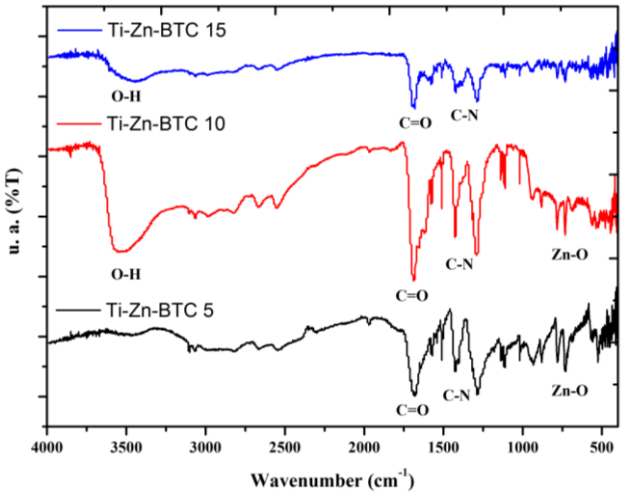


Figura 6. Espectros de FTIR de las peliculas de Ti-Zn-BTC con incorporaciones al (A) 5 %, (B) 10 % y (C) 15 % mol de Ti.

Las señales ubicadas cerca de la región de 1426 cm^{-1} y 1283 cm^{-1} contienen vibraciones de estiramiento que se atribuyen a enlaces C-N debido a interacciones del ligando con el gas acarreador utilizado durante la sintesis. Por último las bandas alrededor de 730 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones de los enlaces de Zn–O, que resultan de la coordinación de los grupos carboxilato con los centros metálicos de Zn.

En la figura 7 se aprecian los resultados de los fenómenos luminiscentes relacionados con transiciones electrónicas en los materiales Zn–BTC con incorporación de Ti.

La región de excitación (izquierda) muestra señales maximas alrededor de 320 nm para la muestra con 15 % de Ti y 316 nm para las muestras con 10 % y 5 % de Ti; y estos picos corresponden a la absorción de energía por parte de los electrones en los materiales, lo que provoca la promoción de electrones desde el estado fundamental a estados excitados.

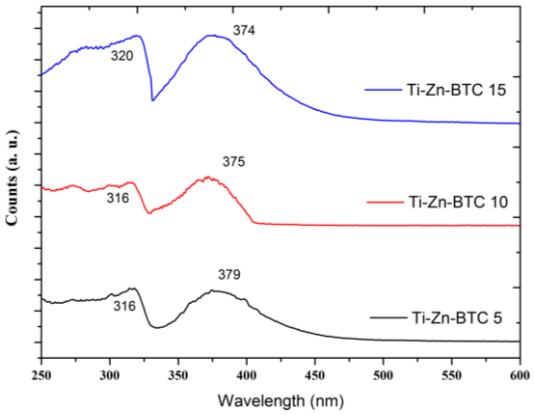


Figura 7. Espectros de fotoluminiscencia de las peliculas de Ti-Zn-BTC con incorporaciones al A) 5 %, B) 10 % y C) 15 % mol de Ti.

Después de la absorción de energía, los electrones excitados pueden relajarse de vuelta al estado fundamental a través de diferentes vías, incluyendo la emisión de fotones (fotoluminiscencia), lo que se refleja en la región de emisión. Las bandas de emisión anchas observadas con máximos alrededor de 374 nm (15 % Ti), 375 nm (10 % Ti) y 379 nm (5 % Ti) son características de transiciones electrónicas entre estados excitados y el estado fundamental en estos materiales. El desplazamiento hacia el azul (menores longitudes de onda) en la emisión a medida que aumenta la incorporación de Ti puede estar relacionado con los cambios en la estructura electrónica y la naturaleza de los estados excitados en estos materiales; por lo cual la incorporación de Ti puede modificar los niveles de energía involucrados en las transiciones electrónicas, lo que resulta en un desplazamiento en la longitud de onda de emisión. Estos fenómenos luminiscentes pueden ser útiles en aplicaciones como sensores, dispositivos optoelectrónicos o estudios de propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales.

Conclusiones

Los resultados muestran que la adición de titanio al Zn–BTC produce efectos distintos en su estructura cristalina según la concentración empleada. A concentraciones bajas, la estructura se mantiene relativamente inalterada, mientras que, a niveles más altos, puede sufrir alteraciones significativas o incluso destrucción total. Estos cambios se atribuyen a la ocupación de sitios en la red cristalina del MOF por el titanio y posibles interacciones con otros componentes del MOF. Las películas delgadas de Ti–Zn–BTC proporcionan una comprensión detallada de cómo la inclusión de titanio influye en la estructura y propiedades de los materiales MOF. La presencia de titanio genera modificaciones notables en la estructura cristalina, morfología superficial y propiedades ópticas, lo que sugiere su potencial aplicación en diversos campos como catálisis, sensores y dispositivos optoelectrónicos.

Agradecimientos

Los autores agradecemos la asistencia técnica de Z. Rivera, M. Guerrero y A. García Sotelo del Departamento de Física del Cinvestav–IPN.

Referencias

Balderas J. U., Navarro D., Vargas V., Tellez-Cruz M. M., Carmona S., Falcony C. (2019), Ultrasonic spray deposition as a new route to luminescent MOF film synthesis, J. *Lum*. 212 322-327.

DeCoste, J. B., & Peterson, G. W. (2014). Metal–organic frameworks for air purification of toxic chemicals. *Chemical Reviews*, 114(11), 5695-5727.

Duan J., Chen S., Zhao Q., Zhang X., Zhou H. C. (2017). Interfacial fabrication of metal-organic framework-based composites: challenges and advances. *Chemical Society Reviews*, 46(20), 5975-5988.

Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.

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.

Li J., Li H., Guo X. (2020). Enhanced photoelectrocatalytic performance of Ti-Cu-BDC nanofilms prepared via electrodeposition. *Applied Surface Science*, 502, 144062.

Li J. R., Sculley, J., Zhou, H. C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*, 112 (2), 869-932.

Li J., Kuppler R. J., Zhou, H. C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1477-1504.

Shekhah O, Wang H, Kowarik S, Schreiber F, Paulus M, Tolan M, Sternemann C, Evers F, Zacher D, Fischer RA, Wöll C. (2007) Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc.* Dec 12; 129(49): 15118-9.

Wang H., Zuo H., Yang W., Liu Y., Li Y., (2018), A new green route to synthesize Zn-MOF via novel solvent system and their efficient visible-light photocatalytic activity, *Micr. & Mes. Maters,* 267, 120-127.

Wang, Y., Wang, L., Huang, Y., Li, G., Wang, Y., (2019) Metal-Organic Framework Thin Films for Sensor Applications. *ACS Appl. Nano Mater*. 2, 2612–2628.

Evaluación de materiales híbridos y biohíbridos a base de hidróxidos dobles laminares ZnAl para la liberación de un antioxidante

Domínguez Montero Sergio, Chávez Sánchez Luis Enrique, Sánchez Torres Sarahí, Moreno Barrueta Emily, Santana Cruz Alejandra, Flores Moreno Jorge Luis

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

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

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
31/octubre/2024

Palabras clave:
Biohíbrido, liberación, antioxidante

Keywords:
Biohybrid, release, antioxidant

RESUMEN

Debido a la creciente demanda de fármacos que se administran por vía oral y la baja biodisponibilidad que presentan estas formulaciones dentro del organismo, se han desarrollado materiales que mejoran la liberación de principios activos. En este trabajo se desarrolló un material biohíbrido a base de hidróxidos dobles laminares de ZnAl intercalados con ácido lipoico y encapsulados en una matriz polimérica de alginato de sodio. El material híbrido se caracterizó mediante DRX y FTIR con el fin de comprobar su correcta intercalación. Por otra parte, ambos materiales fueron sometidos a pruebas de liberación para observa su comportamiento a diferentes condiciones de pH. Los resultados mostraron que el material biohíbrido presenta una liberación más retardada y el material híbrido una liberación más controlada.

ABSTRACT

Due to the growing demand for oral drugs and the low bioavailability of these formulations within the body, several materials have been developed in order to improve the release of active ingredients. In this work, a biohybrid material was developed by using layered double hydroxides of ZnAl intercalated with lipoic acid then, sodium alginate was used to encapsulate the hybrid. The hybrid material was characterized by XRD and FTIR in order to verify its correct intercalation. On the other hand, release tests were carried out to observe the behavior of both materials at different pH conditions. The results showed that the biohybrid material release the lipoic acid in a more delayed way and the hybrid material showed a more controlled release.

Introducción

Actualmente en la industria farmacéutica las formulaciones que más se comercializan en el mundo se administran por vía oral puesto que presentan ventajas como: la facilidad de administración, preferencia del paciente, rentabilidad y procesos sencillos de producción a gran escala (Alqahtani et al., 2021). No obstante, uno de los inconvenientes con estos sistemas de liberación de fármacos es la baja biodisponibilidad ya que los medicamentos deben viajar hacia el sitio de interés a través del tracto gastrointestinal, donde son expuestos a condiciones severas y variables de pH y pueden ser metabolizados antes de alcanzar la circulación sistémica, reduciendo la eficacia del principio activo e inclusive causar toxicidad debido a una mala absorción (Homayun et al., 2019). Por lo anterior la industria farmacéutica y la comunidad científica se han enfocado en el diseño de materiales que mejoren la estabilidad de los compuestos bioactivos y garanticen un correcto efecto terapéutico en el cuerpo humano. Una alternativa que ha llamado la atención es el uso de materiales híbridos los cuales están compuestos por una fase orgánica, que generalmente es una molécula biológicamente activa (MBA), y una fase inorgánica que actúa como excipiente protegiendo a la MBA. Los materiales híbridos que se han desarrollado son a base de nanotubos de carbono (Kushwaha et al., 2013), nanopartículas de plata (Esim et al., 2019), estructuras metal-orgánicas (MOF) (Mallakpour et al., 2022), hidroxisales (Nabipour y Hu, 2022) e hidróxidos dobles laminares (HDL) (Shirin et al., 2021). No obstante, los HDL son una alternativa prometedora debido a sus propiedades como su alta biocompatibilidad por lo que presentan baja toxicidad, minimizando los efectos secundarios provocados por el consumo continuo gracias a las propiedades de liberación específica y controlada. Además, sus propiedades como capacidad de intercambio iónico y efecto memoria los hacen ideales para intercalar moléculas biológicamente activas y protegerlas de condiciones que afecten su actividad en el organismo (Martínez y Carbajal, 2012). Sin embargo, se ha observado que la formación de las estructuras de HDL se favorece en condiciones alcalinas por lo que en ambientes de alta acidez se disuelven rápidamente (De Sousa et al., 2021). Esto representa un inconveniente para el uso de HDL como sistemas de liberación controlada debido a que el material híbrido se expone a ambientes ácidos durante el paso del tracto intestinal, reduciendo su efecto terapéutico. Este problema se ha resuelto mediante el desarrollo de materiales biohíbridos usando biopolímeros como alginato (Viscusi y Gorrasi, 2021) y carboximetil celulosa (Barkhordari y Yadollahi, 2016) para encapsular HDL.

Estas matrices poliméricas además de ser biocompatibles y de baja toxicidad, muestran una mayor protección ante condiciones ácidas.

Una molécula de gran interés es el ácido lipoico ya que posee potentes propiedades antioxidantes, antinflamatorias e inclusive anticancerígenas (Bilska y Wlodek, 2005). Aunque esta MBA ya ha sido intercala en HDL a base ZnAl-NO_3 (Sánchez, 2023), no se han desarrollado materiales biohíbridos a pesar de las ventajas que promete. Debido a lo anterior en este trabajo se desarrollarán materiales biohíbridos a base de hidróxidos dobles laminares ZnAl y ácido lipoico (ZnAl-AL), encapsulados con alginato de sodio.

Metodología

Obtención del material híbrido ZnAl-AL

Para la obtención del material híbrido ZnAl-AL primero se sintetizó el hidróxido doble laminar ZnAl-NO_3 por el método de la urea (Sánchez, 2023b), en un matraz de 3 bocas se disolvieron $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, con una relación de Zn^{2+}/Al^{3+}=2, en agua descarbonatada. Después a la mezcla se le añadió una solución compuesta de urea y nitrato de amonio. La mezcla resultante se mantuvo en agitación constante por 10 h a 90°C en un sistema equipado con un condensador de reflujo, manteniendo un ambiente libre de CO_2. El sólido blanco fue separado por centrifugación (15 min), lavado con agua descarbonatada y secado a 120°C durante 12h.

Para la reacción de intercambio iónico, se disolvió el ácido lipoico en una mezcla de etanol y agua descarbonatada. El pH de la solución se ajustó a 9 y el sistema se mantuvo en agitación constante por 20 min y con burbujeo de argón para propiciar una atmosfera inerte. Luego a la mezcla resultante, se añadió el sólido ZnAl-NO_3 obtenido previamente. Se continuó el burbujeo de argón por 30 min más con el fin de asegurar una atmosfera libre de CO_2, pasado ese tiempo, el sistema se selló y se mantuvo en agitación durante 4 días a temperatura ambiente. Después, el sólido se separó por centrifugación, fue lavado con agua libre de CO_2 y etanol y finalmente secado 35°C durante 48h.

Obtención del material biohíbrido

La encapsulación del material híbrido ZnAl-AL se realizó siguiéndola metodología propuesta por Ceron, 2017 y Alcántara, 2010. En un vaso de precipitados se disolvieron 2 g de alginato de sodio en 80 ml de agua precalentada a 60°C. Por separado, se preparó 20 ml de una solución de etanol-agua 80%v/v en la que se disolvió la cantidad necesaria para tener un total de 60 mg de MBA.

Una vez que la mezcla se homogeneizó, esta se agregó lentamente a la solución de alginato. Posteriormente la solución resultante se mantuvo en agitación constante por 12 h. Después de este tiempo, se usó una bomba peristáltica para gotear el gel obtenido en una solución de $CaCl_2$. Las perlas obtenidas fueron separadas por filtración, lavadas con agua bidestilada y a diferencia de lo reportado en la literatura, secadas a 50°C por 12 h.

Caracterización de materiales

El material híbrido se sometió a análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FT-IR) con el fin de corroborar la obtención del material ZnAl-AL. Para el análisis de DRX se utilizó la técnica de polvos para la identificación de las fases cristalinas. El análisis se realizó en un difractómetro Philips X'PERT PRO que dispone de una fuente de radiación CuKα(λ =1.5418 Å) y que opera con un voltaje de aceleración de 45kV y un amperaje de 40 mA. Las condiciones del análisis se ajustaron de 4-80 en 2θ para ángulo de difracción, 0.02 (2θ) para el tamaño de paso y usando un tiempo de barrido de 0.4s. Por otra parte, para el análisis de FT-IR se usó un espectrómetro Bruker modelo Alpha con un intervalo espectral de 4000-500 cm^{-1} a temperatura ambiente, mediante la técnica de transmisión usando una resolución de 2 cm^{-1}.

Pruebas de liberación in-vitro

Antes de llevar a cabo las pruebas de liberación se realizaron tres curvas de calibración usando soluciones amortiguadoras con diferentes pH (1.2, 6.8 y 7.4) con el objetivo de determinar la MBA con el fin de cuantificar la cantidad de MBA presente en cada medio donde se llevaron a cabo las liberaciones.

Las pruebas de liberación se realizaron por triplicado para el material híbrido y biohíbrido y para cada solución con distinto pH. Las soluciones se prepararon disolviendo en agua NaCl y HCl para obtener un pH=1.2. Para las soluciones amortiguadoras con pH=6.8 y pH=7.4 se prepararon soluciones PBS ajustando el pH deseado. Para cada prueba se agregó 100 ml de la solución buffer en un matraz Erlenmeyer el cual se introdujo en una incubadora a temperatura de 36.6°C y con agitación constante. Para las pruebas de liberación del material híbrido se colocaron 30 mg del material ZnAl-AL y 1 ml de solución buffer dentro de una membrana de diálisis la cual estaba previamente hidratada. La bolsa fue sellada por ambos lados y se colocó en el matraz en la incubadora. Se tomaron alícuotas de 1 ml cada determinado tiempo por 6 h. Las alícuotas se analizaron mediante espectroscopia UV-vis en un equipo Implen modelo Nano N60 y usando una longitud de onda de 320 nm.

Las pruebas de liberación del material biohíbrido se realizó un procedimiento similar, solo que en este caso se usó la cantidad necesaria de las perlas obtenidas para tener 30 mg del material ZnAl-AL.

Resultados y discusión

Material híbrido ZnAl-AL

El análisis de las estructuras cristalinas del material híbrido se muestra en la figura 1. Se observa un primer pico en la posición 5.72° que corresponde al desplazamiento del plano 003. De acuerdo a (Sánchez, 2023a), este desplazamiento es un indicativo de la intercalación del ácido lipoico en la región interlaminar del HDL. También se observan las reflexiones armónicas de los planos 006 y 009. Otro indicio de la intercalación de la MBA en el HDL es el incremento en la distancia interlaminar del material ZnAl-AL con respecto al ZnAl-NO_3, a partir de la ecuación de Bragg, para el plano basal 003, se obtuvo una altura de galería de 9.7243Å para el material híbrido.

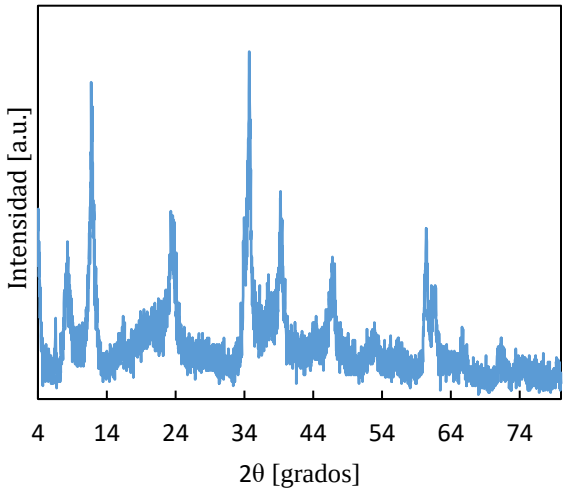


Figura 1. Difractograma del material híbrido ZnAl-AL

Los resultados obtenidos del análisis de FT-IR para ZnAl-NO_3 y ZnAl-AL se muestran en la figura 2. En ambos espectros se observa una banda ubicada entre 3400 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} la cual está asociada a vibraciones de los grupos OH y que son característicos de los hidróxidos dobles laminares. No obstante, en el material híbrido se observan un mayor número de bandas. Las bandas situadas en 1550, 1408, 750 y 670 cm^{-1} se atribuyen a la parte orgánica intercalada en el hidróxido doble laminar. Por último, las bandas que se encuentran por debajo de 1000 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 y que, de igual forma, muestra un desplazamiento de las bandas.

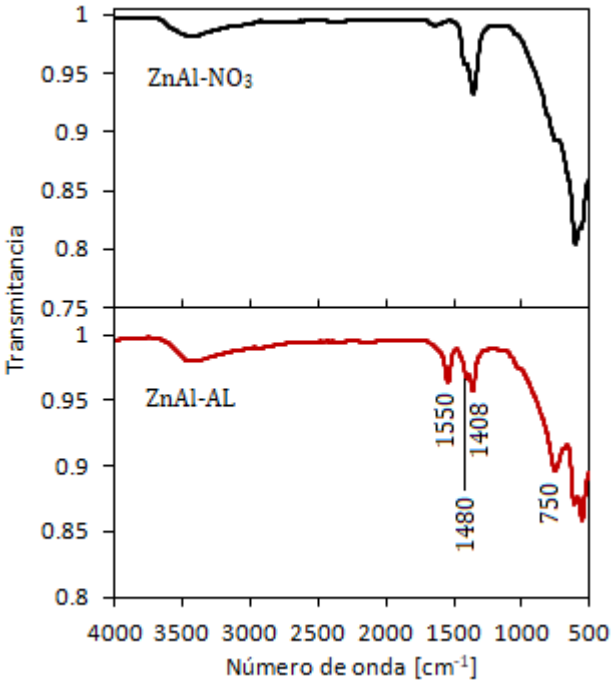


Figura 2. Espectro infrarrojo de los materiales ZnAl-NO_3 y ZnAl-AL.

Evaluación del material híbrido y biohíbrido

Los resultados obtenidos de las pruebas de liberación a diferentes pH se muestran en la figura 3. Los marcadores con relleno solido se asocian al material biohíbrido, mientras que los marcadores sin relleno se atribuyen al material híbrido.

Comparando las tres gráficas, se observa que la liberación del antioxidante se favorece en pH básicos, alcanzando su máximo porcentaje de liberación en los primeros 100 minutos en el caso de los materiales biohíbridos, y antes de 80 min en los materiales híbridos, por lo que la liberación es más retardada en el material encapsulado con alginato de sodio, propiciando que la MBA esté protegida por más tiempo y pueda llegar al sitio donde debe hacer su efecto.

Por otra parte, el comportamiento del material híbrido ZnAl-AL en condiciones de pH básico muestra una liberación más controlada, mejorando la biodisponibilidad y ayudando a minimizar las concentraciones que exceden los requerimientos terapéuticos.

En cuanto a las pruebas de liberación de los materiales ZnAl-NO_3 y ZnAl-AL en condiciones de pH=1.2 ambos presentan un comportamiento similar, tanto el HDL a base de ZnAl como el alginato muestran la misma sensibilidad en condiciones acidas, por lo que a estos pH el alginato no mejora la protección de la MBA.

No obstante, el bajo porcentaje de liberación en condiciones parecidas al ácido estomacal, puede estar relacionado con la baja solubilidad de la MBA en medio ácido y no al material como tal.

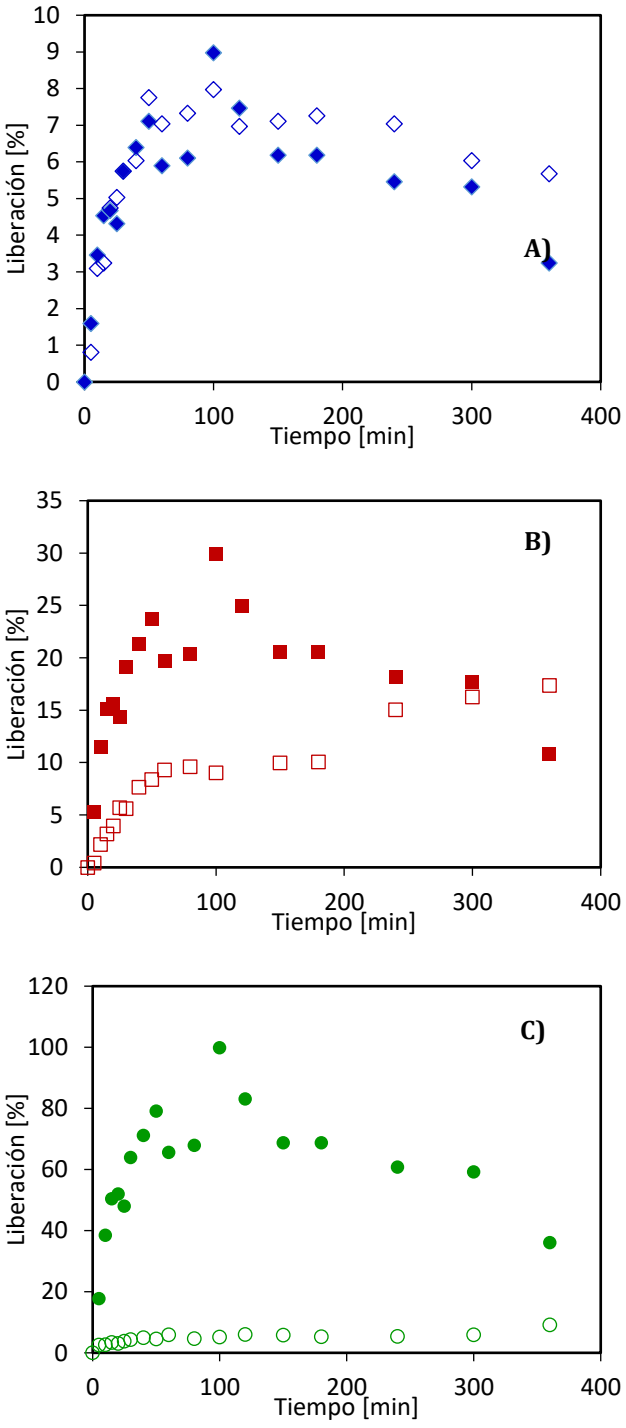


Figura 3. Liberación del material híbrido (◇, □,○) y biohíbrido (♦, ■, ●). A) pH=1.2, B) pH=6.8 y C)pH=7.4.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados se logró obtener el material biohíbrido al encapsular ZnAl-AL en una matriz polimérica de alginato de sodio.

Con base en las pruebas de liberación se concluye que el material biohíbrido mejora la protección del antioxidante en condiciones básicas, propiciando una liberación retarda.

Por otra parte, el material híbrido presenta una liberación controlada del antioxidante en condiciones básicas mejorando su biodisponibilidad

Este estudio sugiere usar otro tipo de biopolímeros para estudiar el efecto de la matriz polimérica en la liberación retardada y controlada a diferentes pH con el fin de que la MBA pueda llegar al sitio de interés.

Agradecimientos

Esta investigación fue apoyada por el laboratorio de Química de los Materiales y Nanoestructuras de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Referencias

Alcantara, A.C.S., Aranda, P., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. (2010). Bionanocomposites based on alginate–zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(42), 9495-9504. https://doi.org/10.1039/C0JM01211D

Alqahtani, M.S., Kazi, M., Alsenaidy, M.A., Ahmad, M. Z. (2021). Advances in oral drug delivery. *Frontiers in pharmacology*, 12, 618411. https://doi.org/10.3389/fphar.2021.618411

Barkhordari, S., & Yadollahi, M. (2016). Carboxymethyl cellulose capsulated layered double hydroxides/drug nanohybrids for Cephalexin oral delivery. *Applied Clay Science*, 121, 77-85. doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.026

Bilska, A., Wlodek, L. (2005). Lipoic acid-the drug of the future. *Pharmacol Rep*, 57(5), 570-577.

Ceron Neyra, D.V. (2017). Materiales bio-híbridos a base de biopolímeros e hidróxidos dobles laminares como sisteas de liberación de amoxicilina y cloxacilina [Tesis de licencitura, Universidad Autónoma Metropolitana]

De Sousa, A.L.M.D., Dos Santos, W.M., De Souza, M.L., Silva, L.C.P.B.B., Yun, A.E.H.K., Aguilera, C.S.B., Chagas, B.F., Rolim, L.A., Da Silva, R.M.F., Neto, P.J.R. (2021). Layered double hydroxides as promising excipients for drug delivery purposes. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 165, 105922.

Esim, O., Kurbanoglu, S., Savaser, A., Ozkan, S.A., Ozkan, Y. (2019). Nanomaterials for drug delivery systems. *New developments in nanosensors for pharmaceutical analysis* (pp. 273-301). Academic Press. doi.org/10.1016/B978-0-12-816144-9.00009-2

Homayun, B., Lin, X., Choi, H.J. (2019). Challenges and recent progress in oral drug delivery systems for biopharmaceuticals. *Pharmaceutics*, *11*(3),129. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11030129

Kushwaha, S.K.S., Ghoshal, S., Rai, A.K., Singh, S. (2013). Carbon nanotubes as a novel drug delivery system for anticancer therapy: a review. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49, 629-643. https://doi.org/10.1590/S1984-82502013000400002

Mallakpour, S., Nikkhoo, E., Hussain, C.M. (2022). Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment. *Coordination Chemistry Reviews*, 451, 214262. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214262.

Martínez, D.R., Carbajal, G.G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1), 87-99.

Nabipour, H., Hu, Y. (2022). Layered zinc hydroxide as vehicle for drug delivery systems: a critical review. *Journal of Porous Materials*, 29, 341–356.

https://doi.org/10.1007/s10934-021-01171-4

Sánchez Torres, S. (2023a). Síntesis y evaluación del material híbrido a base de MgFe y ácido lipoico [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana]

Sánchez, T.S., Moreno, B.E., Santana, C.A., Flores, M.J.L., Ruiz, H.I.H. (2023b). Liberación controlada del ácido sinápico mediante una hidrotalcita híbrida y su actividad antioxidante. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 9,453–458.

Shirin, V.A., Sankar, R., Johnson, A.P., Gangadharappa, H.V., Pramod, K. (2021). Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *Journal of controlled release*, 330, 398-426. doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.041

Viscusi, G., Gorrasi, G. (2021). Facile preparation of layered double hydroxide (LDH)-alginate beads as sustainable system for the triggered release of diclofenac: Effect of pH and temperature on release rate. *International Journal of Biological Macromole cules*, 184, 271-281. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021. 05. 217

Estudio *in-vitro* del híbrido ZnAl-NO_3 intercalado con ácido lipoico

Domínguez Montero Sergio, Chávez Sánchez Luis Enrique, Sánchez Torres Sarahí, Moreno Barrueta Emily, Flores Moreno Jorge Luis, Santana Cruz Alejandra*

Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: sca@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-8951-8145

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
18/octubre /2024

Palabras clave:
Hidrotalcita, antioxidante, liberación

Keywords:
Hydrotalcite, antioxidant, release

RESUMEN

La necesidad por asegurar la protección, absorción y liberación controlada en el organismo de MBA, hace a los HDL una solución atractiva ya que son materiales nanohíbridos novedosos. Por lo que los aniones de ácido lipoico 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 de forma in vitro como agente de entrega en un sistema que imita las condiciones biológicas similares al pH del cuerpo humano durante un periodo de tiempo determinado evidenciando la capacidad que tiene para ser un nano transportador.

ABSTRACT

The need to ensure the protection, absorption and controlled release of MBA in the body makes HDL an attractive solution since they are novel nanohybrid materials. Therefore, the lipoic acid anions were intercalated in the interlaminar region of the double hydroxide in Zn-Al layers, through ion exchange, this being the most feasible method for the synthesis. The material generated by this process was structurally characterized and tested in vitro as a delivery agent in a system that mimics the biological conditions similar to the pH of the human body for a certain period of time, evidencing its ability to be a nano transporter.

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 (Taylor, 1969; Birgül & Tasdemir, 2012; Evans & Duan, 2006). Al ser materiales con la capacidad de alojar MBA en su zona interlaminar los hace potencialmente útiles para tratar de atender las necesidades como protección y transporte eficaz de estas especies, además de la reducción de efectos adversos al organismo.

La obtención de los materiales híbridos a partir de HDL y MBA está basada en la naturaleza química de las moléculas; aquéllas que químicamente puedan formar un anión (ácidos carboxílicos y sulfónicos) siendo candidatos apropiados para ser intercalados como compensadores de carga entre las láminas cargadas positivamente de los HDL (Kuthati et al., 2015).

Metodología

Síntesis del material híbrido

Para la obtención del material híbrido ZnAl-AL primero se sintetizó el hidróxido doble laminar ZnAl-NO_3 por el método de la urea (Sánchez, 2023b), en un matraz de 3 bocas se disolvieron Zn $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y Al $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, con una relación de Zn^{2+}/Al^{3+}=2, en agua descarbonatada.

Después a la mezcla se le añadió una solución compuesta de urea y nitrato de amonio. La mezcla resultante se mantuvo en agitación constante por 10 h a 90°C en un sistema equipado con un condensador de reflujo, manteniendo un ambiente libre de CO_2. El sólido blanco fue separado por centrifugación (15 min), lavado con agua descarbonatada y secado a 120°C durante 12h.

El intercambio iónico en ZnAl, y de manera general, el ácido lipoíco se disolvió en una mezcla etanol/agua libre de CO_2. Para asegurar la presencia de los aniones lipoato (provenientes de la deprotonación de la función ácido carboxílico del ácido lipoíco) 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 (Sanchez et al., 2023). 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 en la región interlaminar para finalmente ser secado a 35 °C durante 48 h (Jain et al., 1981).

Cuantificación por espectrofotometría

La cuantificación de la MBA se realizó mediante una curva de calibración, según el medio en el que logró sintetizarse, por otra parte, el uso de una solución HCl, ayudó a diluir la MBA en material híbrido y que fue necesario posteriormente. La curva logró construirse a distintas concentraciones, a través de la longitud de onda de la molécula antioxidante mediante espectroscopía de UV-Vis con λ_{max}=320 nm.

Para la cuantificación de qué tanta cantidad, de la molécula biológicamente activa, se encuentra en el material híbrido, se recurre a la siguiente fórmula:

Concentración

$$(y) = (y_1) + \left(\frac{y_2 + y_1}{x_2 - x_1}\right)(x - x_1)$$

Donde:

y= Concentración de la MBA

y_1= Concentración del punto a

y_2= Concentración del punto b

x=Absorbancia del material híbrido con la concentración desconocida

x_1= Concentración del punto a

x_2= Concentración del punto b

Liberación sostenida y prolongada

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 en función del tiempo. Las pruebas se realizaron colocando al sistema en buffer fosfato salino con pH 7.40, 6.80 y 1.2 a una temperatura de 36.6 °C, manteniéndose en agitación constante dentro de una incubadora. Se uso una membrana de diálisis colocando 30 mg de los sistemas suspendidos en un mL de PBS dentro de la bolsa de diálisis de 5cm de largo, previamente hidratada en PBS; posteriormente la bolsa fue cerrada de ambos extremos con hilo cáñamo y colocada en un matraz que contenía 100 mL de PBS. Se tomaron alícuotas de 1 mL de la muestra en intervalos de tiempo durante 24 h, reponiendo la misma cantidad con PBS fresca, las cuales fueron analizadas mediante espectroscopia UV-vis con celda de cuarzo.

Resultados y discusión

Con el fin de hacer más clara la presentación de resultados, se muestra la nomenclatura utilizada:

Para el hidroxido doble laminar de Zn y Al, sera ZnAl-NO_3.

Para el material híbrido ZnAl-AL, donde AL representa al anión interlaminar ácido lipoíco. En la figura 1. se muestra el difractograma del sólido, así como la distancia interplanar del plano (003). Mediante la comparación con el patrón de difracción característico de la hidrotalcita se observan ligeras impurezas.

La distancia interplanar (003) observada corresponde a parámetros de red c, calculado a partir de c =3d003, obedeciendo a la tendencia esperada según el tamaño del anión presente en la región interlaminar.

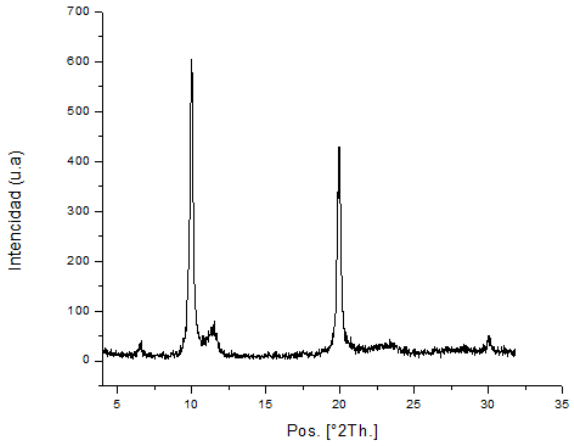


Figura 1. Difractograma del material híbrido ZnAl-NO_3.

En la tabla 1 se muestra la distancia interlaminar y el parámetro de red c para el sólido ZnAl-NO_3, obtenidos por DRX.

Tabla 1. Parámetros 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 ν_{OH} 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.

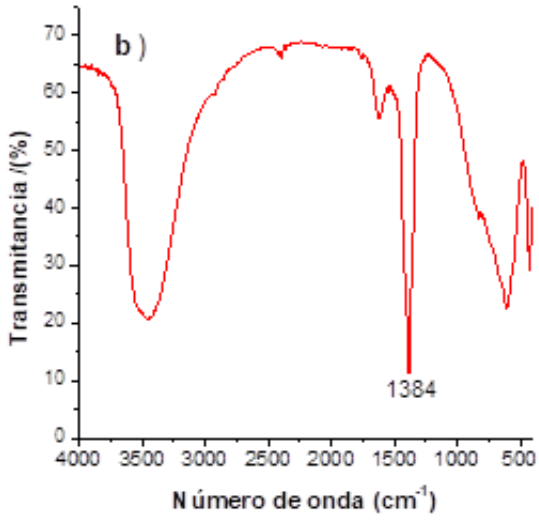


Figura 2. Espectro infrarrojo del material ZnAl-NO_3.

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 (Del Ángel, et al., 2007).

En el difractograma de la figura 3. se observa el desplazamiento de la reflexión del plano (003) hacia 5.72° en 2θ, primer indicio de que se ha intercalado el ácido lipoico en su forma aniónica. Asimismo, se encuentran la reflexión armónica (006) en 9.1°. Lo anterior implica que la molécula se ha intercalado con orientaciones distintas.

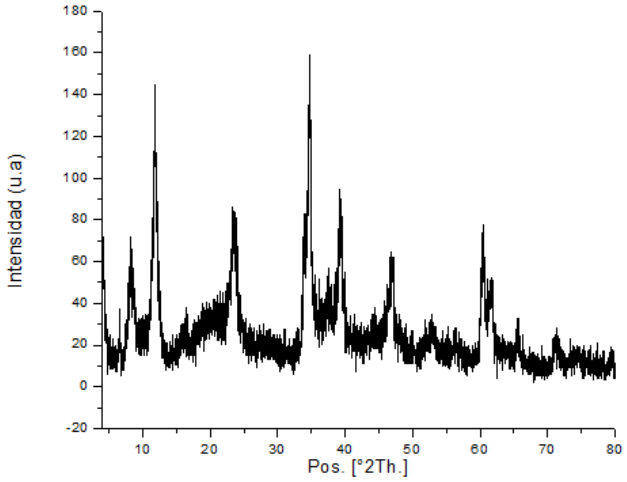


Figura 3. Difractograma del material ZnAl-AL.

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 d003=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=2d110; 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=3d003. Así, los cálculos proporcionan los valores de los parámetros de celda a=3.0475 Å y c=43.5728 Å (Hernández et al., 2022). Considerando el difractograma anterior (Figura 3), se realizó la comparación entre la matriz y el material híbrido, con la MBA intercalada mediante espectroscopia de infrarrojo.

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.

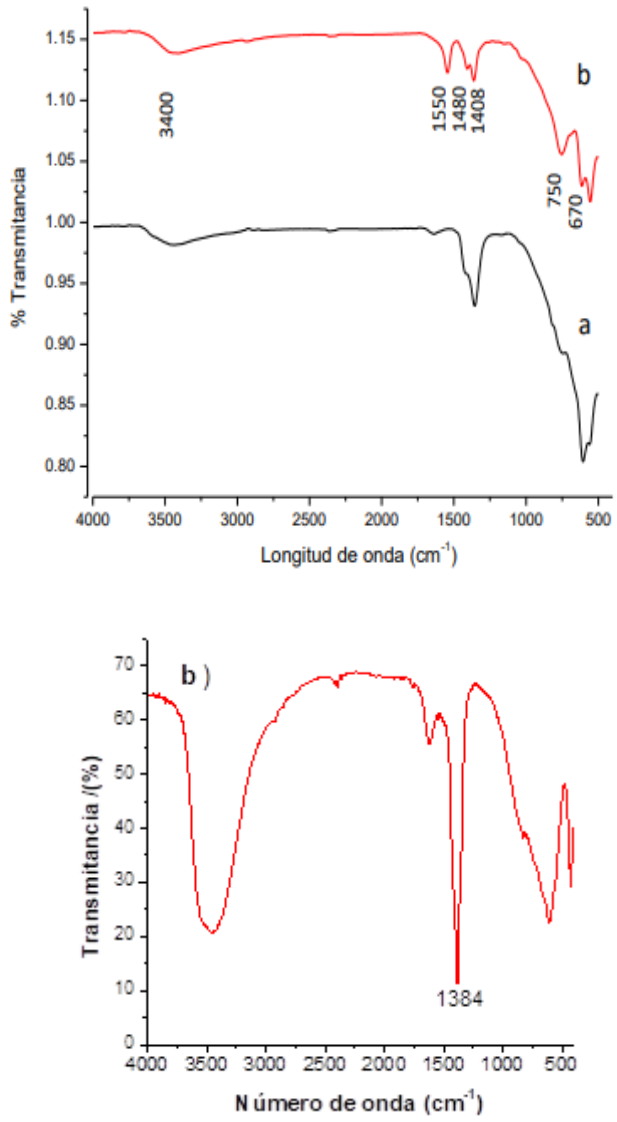


Figura 4. Comparación de los Espectros Infrarrojo, (a) ZnAl-NO_3 y (b) ZnAl-Al.

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. Una característica propia de este espectro IR, se encuentra en la señal de la sustitución aromática, por su estructura, la cual se encuentra 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 (Del Ángel, et al., 2007).

En la figura 5. se muestra el análisis termogravimétrico que representa la pérdida de masa del solido respecto al incremento de la temperatura. Inicialmente, en la primera etapa con una pérdida de masa en un rango de 70°C a 225°C, interpretándose como la eliminación de agua contenida, entre las capas interlaminares del material y la de deshidroxilación de las láminas de la matriz inorgánica. La segunda etapa, localizada en un rango de 250°C a 390°C, atribuida a la descomposición de los aniones localizados en la región interlaminar y; una etapa final entre 590°C y 680°C, atribuida a la combustión de los residuos (Del Ángel, et al., 2007).

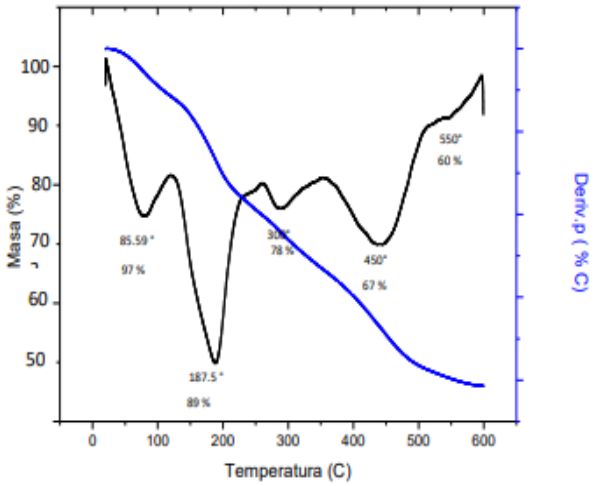


Figura 5. Termograma del material ZnAl-AL.

Las curvas de calibración del ácido lipoíco para el pH 7.4, 6.8 y 1.2 comprueba que la molécula presenta 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 lipoíco es detectada a los 320 nm.

Al graficar la concentración y la absorbancia para cada caso se obtienen los siguientes resultados (Figura 6, 7 y 8).

Para todos los casos la regresión lineal, está definida por la ecuación de una línea recta y un valor de correlación (r^2), igual a 0.998.

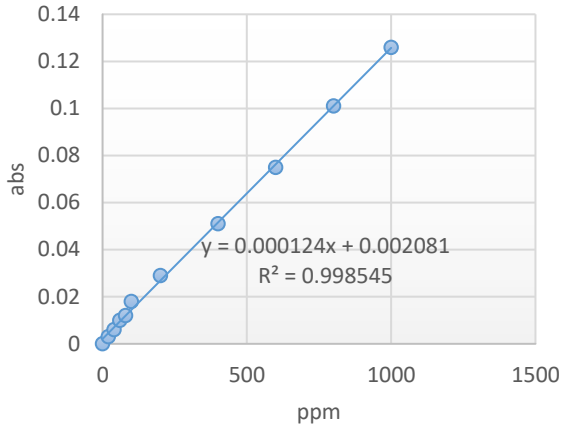


Figura 6. Regresión lineal del ácido lipoico a pH 7.4.

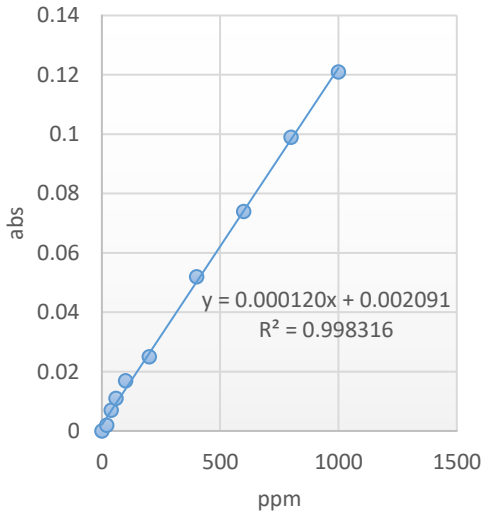


Figura 7. Regresión lineal del ácido lipoico a pH 6.8.

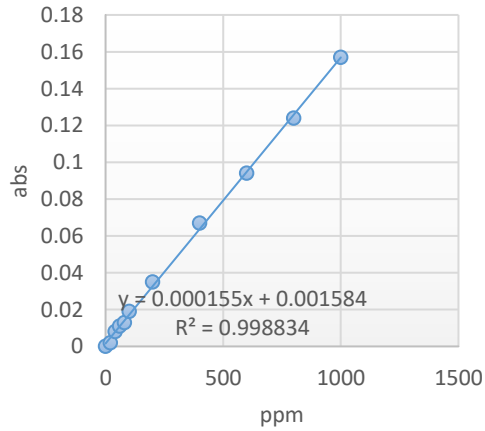


Figura 8. Regresión lineal del ácido lipoico a pH 1.2.

Realizando el procedimiento mencionado en el apartado de liberación, en la figura 9. se muestra el resultado obtenido para pH 7.4 en el material híbrido basado en la curva de calibración y la respectiva cuantificación.

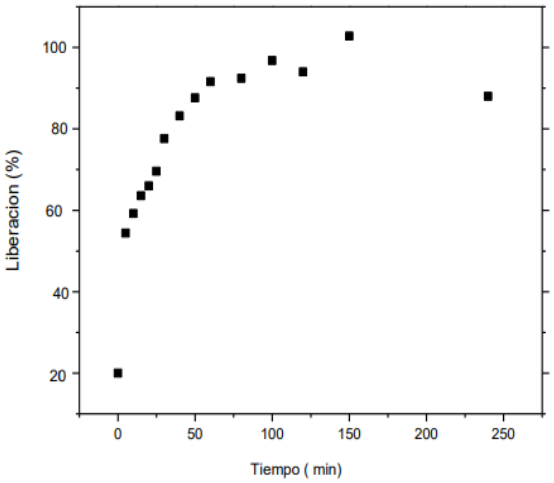


Figura 9. Curva de liberación a pH 7.4.

Se obtuvieron resultados de liberación de 20 %, al haber transcurrido los primeros 5 minutos; 55%, antes de 30 minutos y el 100%, después de 150 minutos. Posteriormente, al aumentar los 150 minutos, la liberación finaliza con 85.39 % 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 (Sanchez, 2023), por otra parte, algo similar pasa en el pH 6.8 mostrado en la figura 10.

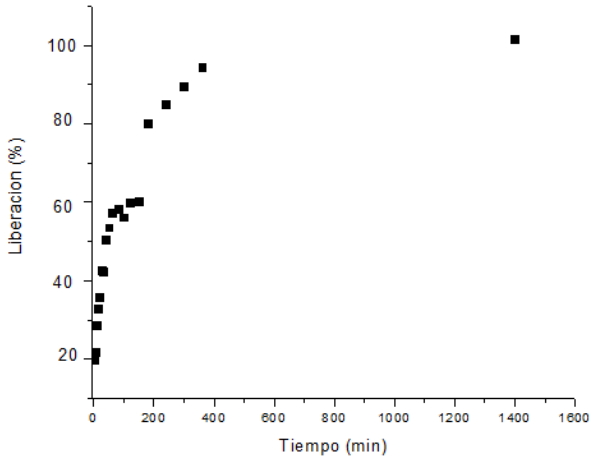


Figura 10. Curva de liberación a pH 6.8.

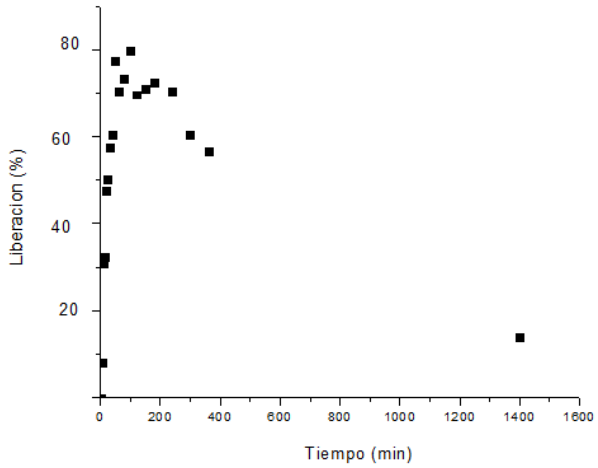


Figura 11. Curva de liberación a pH 1.2.

Las figuras 9 y 10. muestran que la liberación de ácido lipoico, aumenta sostenidamente con el tiempo hasta hacerse constante por encima de los 150 min. Las líneas punteadas corresponden al 100 % del fármaco presente en las muestras. Por el contrario, en las muestras de pH 1.2, se observa una liberación muy rápida es tan rápida que la gran mayoría del fármaco que se disuelve a un cierto pH. El porcentaje de droga que fue liberada varió con el pH y el tipo de muestra. Casi todo el fármaco fue liberado a valores de pH 6.8 y 7.4 para todas las muestras debido a la rápida disolución del HDL (López, 2023).

Por otro lado, a partir de la curva de calibración en el medio correspondiente, en la cual se obtuvo una completa disolución de la MBA, así como una regresión lineal de 0.9982, se realizó una interpolación, con una solución de concentración dentro del parámetro. Mediante este cálculo, en el que 1.5 mg del sólido ZnAl-AL arroja que se tienen 0.315 mg de ácido lipoico.

Conclusiones

El conjunto de resultados y su análisis permite formular las siguientes conclusiones:

Se obtuvieron sólidos poco cristalinos y con poco grado de intercalación debido a la pureza de la MBA.

Se probo que el material obtenido por intercambio iónico (ZnAl-NO_3), logro reconstruirse y obtener el material híbrido ZnAl-AL 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.

Referencias

Del Ángel Pérez Marco Antonio, "Síntesis de hidróxidos dobles laminares MgAl orgánicamente modificados con cloxacilina y amoxicilina para su evaluación como bactericidas de Escherichia coli y Erwinia amylovora".

Hernández Arias Landy Nayely, "Encapsulación de antioxidantes en hidroxisales e hidróxidos dobles laminares",2022.

López, N.A., (2022). "Síntesis de hidróxidos dobles laminares MgAl orgánicamente modificados con cloxacilina y amoxicilina para su evaluación como bactericidas de Escherichia coli y Erwinia amylovora".

Sanchez, T. S., Moreno, B.E., Santana, C.A., Flores, M. J.L., Ruiz, H. I.H. (2023). Liberación controlada del ácido sinápico mediante una hidrotalcita híbrida y su actividad antioxidante. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 9,453–458.

S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," Combust. Flame, vol. 40, pp. 71–79, 1981, doi: https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5.

Taylor, H. F. W. (1969). Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Mineralogical Magazine*, *37*(287), 338–342.

V. Rives, M. del Arco, and C. Martín, "Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review," Appl. Clay Sci., vol. 88–89, pp. 239–269, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.002.

Y. Kuthati, R. K. Kankala, and C.-H. Lee, "Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects," Appl. Clay Sci., vol. 112–113, pp. 100–116, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.018.

Encapsulamiento de colorantes empleando óxidos dobles laminares

Leyva Cruz Edgar Oswaldo[1*], Rodríguez Vázquez Refugio[2], Ángeles-Beltrán Deyanira[3], López Medina Ricardo[4]

[1]CINVESTAV-IPN, Doctorado en Ciencias en (Nanociencias y Nanotecnología). Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07360. México.
[2]CINVESTAV-IPN, Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07360. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: edgar.leyva@cinvestav.mx ORCID *: 0000-0002-9053-1248

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
31/octubre/2024

Palabras clave:
Colorantes,
óxido doble laminar,
efecto memoria

Keywords:
Dyes,
double laminar oxide,
memory effect

RESUMEN

Ante la contaminación del agua generada por industrias como la textil, en la que son utilizados diariamente un gran número de colorantes, los cuales representan un problema ambiental de significativo debido a su estructura química, por lo que resulta importante hoy en día estudiar metodologías que sirvan para su eliminación o remoción cuando están presentes en cuerpos de agua. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el encapsulamiento de tres colorantes (azul de metileno, azul de metilo y cristal violeta), mediante el uso de dos óxidos dobles laminares (ODL) Mg/Fe y Mg/Al, en los cuales se desea aprovechar el efecto memoria presente en estos materiales y así encapsular los colorantes presentes en agua en la región interlaminar de los hidróxidos dobles laminares (HDL) reconstituidos. Los resultados de remoción finales ofrecen al menos 45 % para azul de metileno, 92 % para azul de metilo y un 88 % para el cristal violeta, con una diferencia mínima entre los dos materiales estudiados.

ABSTRACT

Faced with water pollution generated by industries such as textiles, in which a large number of dyes are used daily, which present an important environmental problem due to their chemical structure, it is important today to study methodologies that serve in their elimination or removal when they are present in bodies of water. The objective of this work is to study the encapsulation of three dyes (methylene blue, methyl blue and crystal violet), through the use of two laminar double oxides (Mg/Fe and Mg/Al), in which it is desired to take advantage of the memory effect present in these materials and thus encapsulate the dyes present in water in the interlaminar region of the reconstituted laminar double hydroxides. The final removal results offer at least 45% for methylene blue, 92% for methyl blue and 88% for violet crystal, with a minimal difference between the two materials studied.

Introducción

La contaminación del agua existente desde hace varias décadas, es bien conocida y actualmente se busca desarrollar e implementar metodologías químicas, físicas o biológicas para remediar este problema global.

Entre los principales compuestos químicos que generan contaminación en cuerpos de agua se encuentran los colorantes, los cuales son producidos anualmente en el orden de $7x10^7$ toneladas de colorante sintético mundialmente, siendo 10, 000 toneladas usadas por la industria textil. (Al-Tohamy et al., 2022)

Esta clase de compuestos presentan una estructura química muy estable y resistente al paso del tiempo y esto dificulta su eliminación cuando están presentes en agua, puesto que usualmente no son eliminados por métodos convencionales en las plantas de tratamiento. (Katheresan et al., 2018)

Existe un gran número de colorantes, los cuales están organizados en familias siendo las principales:

- Colorantes ácidos, colorantes aniónicos con carga negativa en su estructura.
- Colorantes básicos, colorante catiónico con carga positiva en su estructura.
- Colorantes reactivos, forman enlaces con fibras textiles.
- Colorantes sulfuros, (S-S) enlace disulfuro.

Los colorantes para poder generar el color deseado deben presentar en su molécula grupos cromóforos que son enlaces químicos que le brindan la propiedad del color a las moléculas, los principales tipos son los siguientes, tabla 1. (Benkhaya et al., 2020).

Tabla 1. Principales grupos cromóforos en moléculas de colorantes.

Grupo cromóforo	Tipo
(–NO_2)	Nitro
(–N=N–)	Azo
(–N=O)	Nitroso
(–C=S)	Tiocarbonilo
(–C=O)	Carbonilo

Existen diferentes metodologías para la eliminación de colorantes, entre los cuales se encuentran métodos que implican el uso de microorganismos, plantas u otros compuestos químicos para su precipitación.

Entre los procesos para la eliminación de compuestos orgánicos presentes en agua destaca la adsorción mediante el uso de materiales porosos que tengan área un específica considerable. Un ejemplo de estos materiales son los hidróxidos dobles laminares, los cuales están compuestos por láminas conformadas por iones metálicos con carga +2 y +3, los cuales están rodeados por grupos hidroxilo (OH^-) que forman octaedros que comparten sus vértices creando láminas separadas por una región interlaminar, como se muestra en la figura 1. (Zhang et al., 2020).

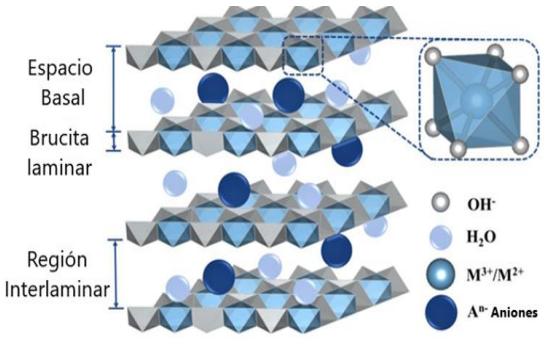


Figura 1. Esquema general de un hidróxido doble laminar.

Una de las principales características de esta clase de sólidos es la conocida como el "efecto memoria", este efecto se puede describir como la destrucción de su estructura laminar y la eliminación de los nitratos, sulfatos y carbonatos alojados en ese espacio, al someter el material a un proceso de calcinación en atmósfera inerte y posteriormente, recuperar su estructura laminar al ponerlo en contacto con mezclas de alcoholes o con soluciones acuosas de carbonatos o con moléculas como colorantes o fármacos cuando estos están disueltos en agua, este proceso de síntesis y reconstrucción mediante el efecto memoria está representado en el figura 2. (Mishra et al., 2018).

Los colorantes estudiados en este trabajo son el azul de metileno figura 3, azul de metilo figura 4 y cristal violeta figura 5.

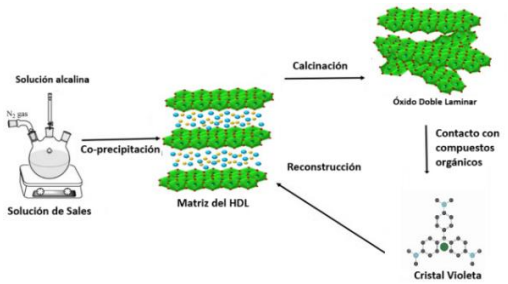


Figura 2. Proceso de obtención de un óxido doble laminar y el efecto memoria.

Estos colorantes presentan estructuras químicas muy distintas y presentan una afinidad específica hacia diferentes especies metálicas, por tal motivo, en este estudio se estudió el encapsulamiento de los colorantes antes mencionados utilizando dos hidróxidos dobles laminares Mg/Fe y Mg/Al para generar los óxidos mixtos u óxidos doble laminares correspondientes y aprovechar el efecto memoria de los mismos y la preferencia que estos presenten por los colorantes durante la reconstrucción de su estructura laminar.

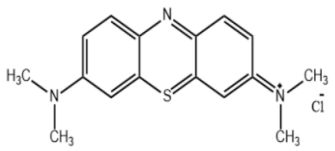


Figura 3. Estructura química azul de metileno.

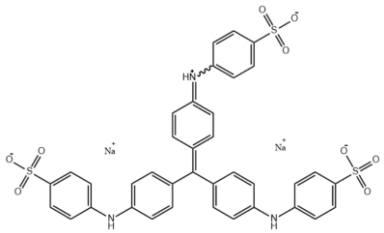


Figura 4. *Estructura química azul de metilo.*

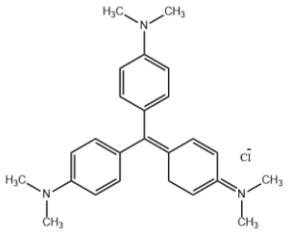


Figura 5. Estructura química del cristal violeta.

Metodología

Síntesis de Óxidos Dobles Laminares

El óxido doble laminar (ODL) Mg/Al, fue obtenido mediante la calcinación del hidróxido doble laminar comercial Sigma-Aldrich, a una temperatura de 600 °C con atmósfera de nitrógeno durante 6 horas.

El ODL Mg/Fe, se obtuvo mediante la calcinación de su hidróxido correspondiente y bajo las mismas condiciones mencionadas. El hidróxido doble laminar (HDL) Mg/Fe fue sintetizado de la siguiente manera:

El HDL Mg/Fe con relación molar de 3:1, se sintetizó preparando dos soluciones.

Una contenía 0.13 moles $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, 98%) y 0.04 moles de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, 98%) en 50 mL de agua destilada. Esta solución se agregó gota a gota bajo agitación vigorosa a una segunda solución que contenía 0.09 moles de Na_2CO_3 (Mallinckrodt, R.A.) y 0.28 moles de NaOH (Mayer, 97%) en 100 mL de agua destilada, dentro de un recipiente de teflón. Durante el proceso de coprecipitación, se mantuvo un pH constante de 10 mediante la adición de una solución 3M de NaOH. La suspensión se mantuvo durante 24 h a 85 °C para su maduración en una estufa y luego se filtró. El material obtenido se lavó con agua desionizada, el sólido se secó durante 24 h a 80 °C.

Los materiales recuperados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, FT-IR y UV-Visible.

Experimentos de encapsulamiento

Se emplearon tres soluciones con una concentración inicial de 10 ppm de cada colorante de manera independiente, con un volumen de 10 mL. Por separado cada la solución se puso en contacto con 120 mg de cada óxido doble laminar (ODL) Mg/Fe o Mg/Al, durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación continua de 280 rpm.

Al finalizar el tiempo de contacto, la fase líquida fue recuperada y analizada mediante espectroscopía de UV-Visible, utilizando el espectrofotómetro GENESYS 10S Vis modelo GEM10S Vis.

El sólido recuperado se secó a 60 °C y posteriormente, fue caracterizado por las técnicas antes mencionadas.

Los experimentos se realizaron por duplicado y se registró un valor promedio, el valor del % reportado se obtuvo con el valor de absorbancia máxima a la longitud de onda descrita para cada colorante en la Tabla 2. El resultado final del encapsulamiento se calculó mediante la ecuación 1.

$$\%\ capturado = \frac{A_0 - A_f}{A_0} x100 \qquad (1)$$

Siendo A_f y A_0 los valores de absorbancia final después del tiempo de contacto y absorbancia inicial antes del contacto con el óxido doble laminar, respectivamente.

Resultados y discusión

Resultados del encapsulamiento de colorantes

En las figuras 6, 7 y 8, se muestran las gráficas obtenidas a partir de espectroscopia de UV-Visible para los colorantes azul de metileno, azul de metilo y cristal violeta, respectivamente.

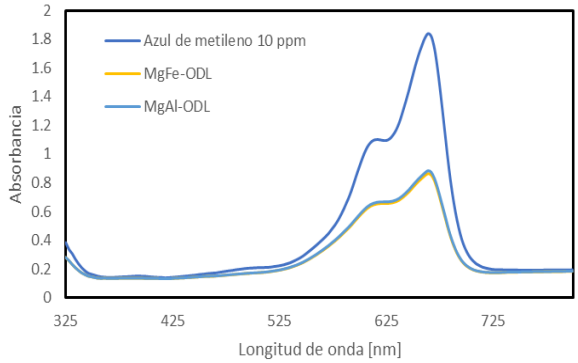


Figura 6. Resultados del encapsulamiento de Azul de metileno.

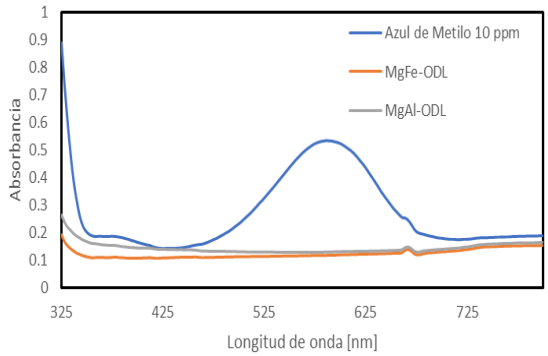


Figura 7. Resultados del encapsulamiento de Azul de metilo.

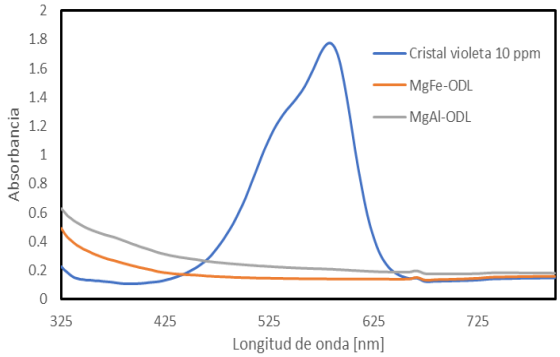


Figura 8. Resultados del encapsulamiento de cristal violeta.

Los resultados de captura se resumen en la Tabla 2, en la que se reporta el % total de remoción para cada colorante y material, y la longitud de onda máxima a la cual fue realizada la lectura.

Tabla 2. Resultados de encapsulamiento.

Material	Azul de Metilo	Azul de Metileno	Cristal Violeta
Mg/Al	92.97%	47.09%	88.37%
Mg/Fe	95.16%	48.10%	90.00%
Longitud de onda máxima [nm]	592	667	583

Caracterización de materiales

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X mostró que los óxidos dobles laminares se reestructuraron a su forma de hidróxido para los dos materiales Mg/Fe y Mg/Al, figuras 9 y 10, respectivamente. En los difractogramas se muestra que los óxidos dobles laminares al entrar en contacto con la solución de colorante en los tres casos estudiados encapsularon al compuesto en la región interlaminar y recuperaron la forma original de la fase HDL, la diferencia en cada caso de estudio fue la cristalinidad del hidróxido recuperado mediante el efecto memoria de estos materiales, observando un mejor resultado para el azul de metileno, el cual concuerda por la medición de la concentración remanente en agua que fue el de menor remoción, según el valor de absorbancia. En los otros dos casos para el azul de metilo y el cristal violeta, los hidróxidos reestructurados mostraron una menor cristalinidad que el material original antes de ser calcinado, en ambos casos se obtuvieron resultados mucho mejores de captura de los colorantes, según esta tendencia observada se puede argumentar que mientras más saturado de colorante esté el material menor será su cristalinidad.

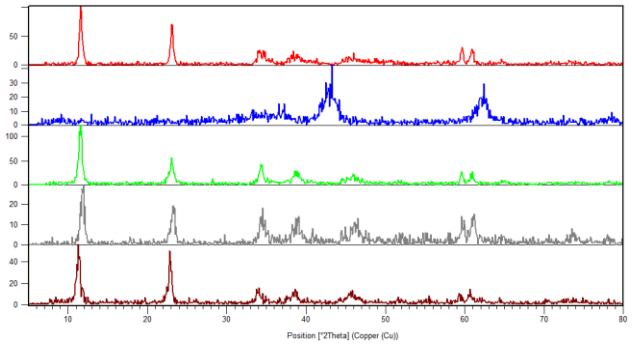


Figura 9. Difractogramas de los HDL Mg/Fe seco (rojo), ODL Mg/Fe (azul), con colorantes encapsulados azul de metileno (Verde), con cristal violeta (gris) y con azul metilo (Café).

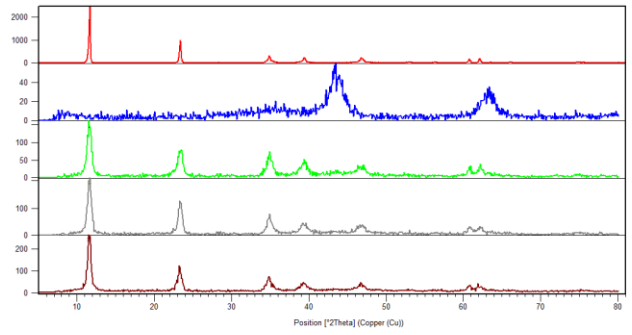


Figura 10. Difractogramas de los HDL Mg/Al seco (rojo), ODL Mg/Al (azul), con colorantes encapsulados azul de metileno (Verde), con cristal violeta (gris) y con azul metilo (Café).

En la tabla 3, se muestran los datos cristalográficos de los materiales implicados en la captura de los colorantes, el Hidróxido doble laminar Mg/Fe (HDL), el ODL obtenido después del tratamiento térmico y los materiales recuperados después de las pruebas de encapsulamiento de los colorantes azul de metilo (ADM), cristal violeta (CV) y azul metilo (MB). Estos parámetros fueron obtenidos con el software X'pert Highscore plus.

Puede observarse que al comparar el HDL con ADM no hubo cambios significativos en las distancias interplanares de las reflexiones de los planos principales. Sin embargo, en el encapsulamiento de CV y MB, sí se observaron corrimientos a la derecha en el caso de los dos primeros picos con el CV y a la izquierda el MB, esto es indicativo de la interacción del colorante con la región interlaminar cuando el OM se reestructura para obtener de nuevo los HDL Mg/Fe correspondientes con los colorantes encapsulados.

Tabla 3. Valores cristalográficos del HDL Mg/Fe y materiales derivados.

Muestra	Parámetros obtenidos por DRX									
	2θ (003)	d (Å)	2θ (006)	d (Å)	2θ (009)	d (Å)	2θ (110)	d (Å)	2θ (113)	d (Å)
HDL	11.53	7.6	23.05	3.85	34.14	2.6	59.33	1.55	60.51	1.52
ODL			36.80	2.44	43.11	2.09	62.33	1.48		
ADM	11.57	7.64	23.06	3.85	34.38	2.60	59.59	1.55	60.81	1.52
CV	11.87	7.45	23.25	3.82	34.43	2.60	59.45	1.55	61.09	1.51
MB	11.33	7.77	22.79	3.90	33.84	2.64	59.22	1.55	60.51	1.52

En la tabla 4, se muestran los datos cristalográficos de los materiales implicados en la captura de los colorantes, el Hidróxido doble laminar Mg/Al, en este caso se notó corrimiento de la posición de los picos en los materiales reestructurados con CV y MB. Cuando se utilizó ADM, el material calcinado se reestructuró recuperando casi los mismos valores de la distancia interplanar.

Tabla 4. Valores cristalográficos del HDL Mg/Al y materiales derivados.

Muestra	Parámetros obtenidos por DRX									
	2θ (003)	d (Å)	2θ (006)	d (Å)	2θ (0012	d (Å)	2θ (110)	d (Å)	2θ (113)	d (Å)
HDL	**11.64**	**7.60**	**23.35**	**3.80**	**39.38**	**2.28**	**60.73**	**1.52**	**63.51**	**1.46**
ODL			**7.99**	**11.04**	**35.58**	**2.52**	**43.33**	**2.08**	**63.32**	**1.46**
ADM	**11.63**	**7.60**	**23.32**	**3.81**	**39.84**	**2.28**	**60.71**	**1.52**	**62.21**	**1.49**
CV	**11.57**	**7.64**	**23.19**	**3.83**	**39.23**	**2.29**	**60.67**	**1.52**	**61.88**	**1.49**
MB	**11.57**	**7.64**	**23.26**	**3.82**	**39.27**	**2.29**	**60.80**	**1.52**	**62.33**	**1.48**

Espectroscopía de FT-IR

Los espectros de infrarrojo generados para los materiales recuperados después de la captura de colorantes muestran una reestructuración muy similar del hidróxido doble laminar a la observada en la difracción de rayos X.

En este caso todos los hidróxidos muestran las mismas bandas que el material original y no se observan señales nuevas con base en el colorante que se encapsuló en la región interlaminar, esto indica que el compuesto o especie química contenida en la región interlaminar no formó ninguna clase de enlace químico con el material y por lo tanto se llevó a cabo mediante una interacción física débil.

Las señales obtenidas son las mismas que para el material seco original exhibiendo bandas en 3440.52, 1629.28, 1358.59, 667.23 y 571.97 cm^{-1} para el material Mg/Fe y 3411.61, 1363.89, 769.60, 650.55, 551.65 y 444.32 cm^{-1} para el material Mg/Al.

Una diferencia importante entre los materiales ODL-Mg/Fe y ODL-Mg/Al, es que para el material comercial (Mg/Al) se tiene una menor intensidad en las bandas de los materiales reconstruidos comparado contra el material inicia.

Este comportamiento no se observó de la misma manera para el material sintetizado en laboratorio (Mg/Fe), en este escenario se puede argumentar que la cristalinidad y calidad del material comercial se ve disminuida al ser reconstruido. Por otro lado, el material sintetizado mostró un comportamiento opuesto.

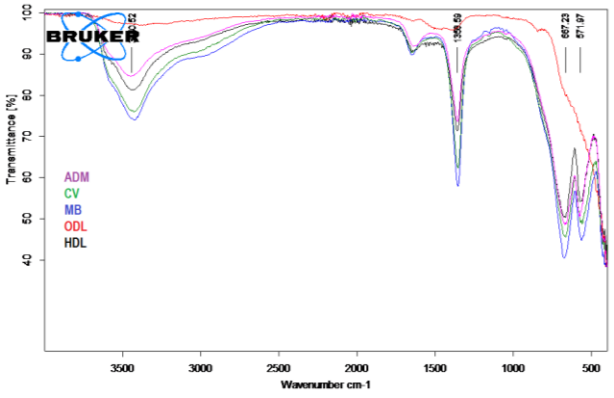


Figura 11. Espectros de IR para el material Mg/Fe.

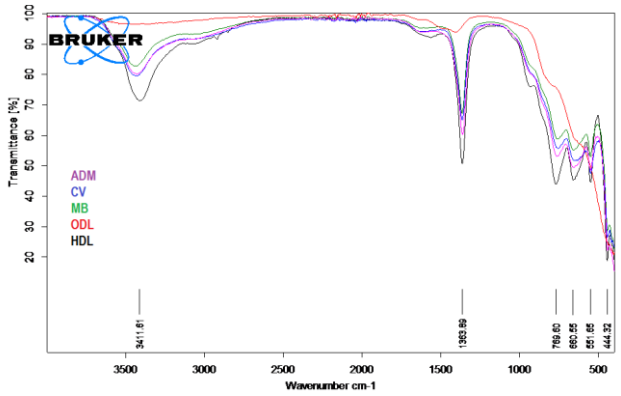


Figura 12. Espectros de IR para el material Mg/Al.

Espectroscopía de UV-Visible

En las figuras 13 y 14, se muestran los resultados obtenidos con la evaluación de los materiales en el encapsulamiento de los colorantes. Los resultados muestran un comportamiento muy diferente entre los materiales Mg/Fe y Mg/Al reestructurados, pues para los materiales de hierro en la región de 250-300 nm hay una señal significativa, la cual reaparece al incorporar los colorantes en la región interlaminar.

En cuanto a los materiales de aluminio, también, hay una señal en este caso muy poco intensa en el mismo rango de longitud de onda, para este material basado Al su derivado generado con las moléculas orgánicas presentan mayor intensidad de absorbancia, lo que significaría que esta incorporación de colorantes genera una mayor absorción de luz ultravioleta.

Comparando ambos materiales se puede observar el mismo comportamiento para la molécula de azul de metilo la cual al ser capturada genera que ambos materiales Mg/Fe y Mg/Al presenten una absorbancia mayor a su material original.

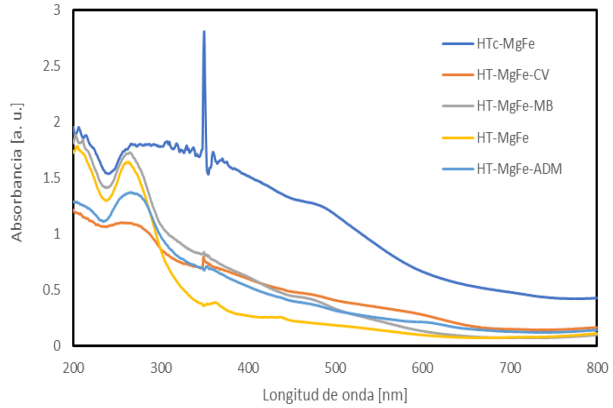


Figura 13. Espectros de UV-Visible para los materiales de Fe.

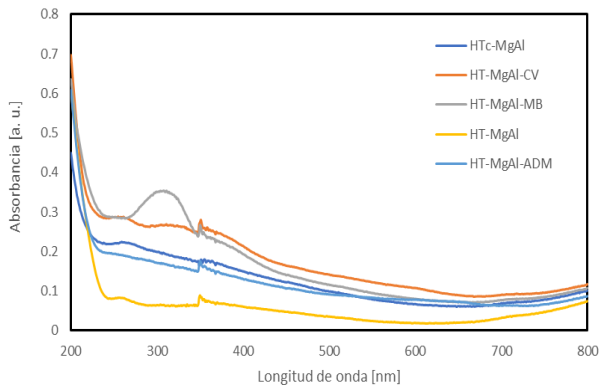


Figura 14. Espectros de UV-Visible para los materiales de Al.

Conclusiones

Los óxidos dobles laminares (ODL) derivados de sus respectivos hidróxidos Mg/Fe y Mg/Al estudiados, ofrecen una alternativa para la captura mediante encapsulamiento de especies orgánicas como son los colorantes (azul de metilo, azul de metileno y cristal violeta), con rendimientos variados, siendo en los tres casos ligeramente mejor para el material Mg/Fe.

Para ambos materiales el colorante azul de metileno se capturó en menor medida, cerca del 50% de la cantidad inicial y para los otros dos (cristal violeta y azul de metilo) superior al 85% en ambos materiales.

Se puede concluir con base en las caracterizaciones realizadas que al estar presentes los colorantes en la región interlaminar no existe la formación de un enlace nuevo en el material y que de acuerdo con la cantidad de colorante presente el hidróxido doble laminar reestructurado tendrá una cristalinidad diferente.

Adicionalmente, el material sintetizado en el laboratorio ofreció en todos los casos, un mejor desempeño y al ser reestructurado y una mejor cristalinidad comparada con la del material inicial.

Agradecimientos

Al CINVESTAV-IPN por la beca de estudios de doctorado de EOLC. Al SNII por los estímulos de RRV y DAB. Al Laboratorio de Diseño e Ingeniería de Moléculas por las caracterizaciones con el difractómetro de Rayos X, BRUKER D2 PHASER. Al laboratorio de Procesos analíticos y química general, por el uso del espectrofotómetro de UV-VIS, UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 231). Academic Press. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160

Benkhaya, S., M' rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 115). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.inoche. 2020.107891

Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 6, Issue 4, pp. 4676–4697). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060

Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. In *Applied Clay Science* (Vol. 153, pp. 172–186). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021

Zhang, R., Ai, Y., & Lu, Z. (2020). Application of Multifunctional Layered Double Hydroxides for Removing Environmental Pollutants: Recent Experimental and Theoretical Progress. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(4), 103908. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103908

Síntesis, caracterización y evaluación antifúngica de recubrimientos comestibles de zinc/quitosano-goma guar usados para la preservación de aguacate Hass

Téllez de la Torre Paulina Montserrat[1], Cortés Córdova Daniel Eduardo[1], Ortega Hernández José Manuel[1], Chávez Esquivel Gerardo[1]*, Cervantes-Cuevas Humberto[1], Estrada de los Santos Paulina[2]

[1]Área Académica de Química, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México.
[2]Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala S/N, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11340, México.

*Autor para correspondencia: gce@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0083-4043

Recibido:
17/mayo/2024

Aceptado:
25/octubre/2024

Palabras clave:
Phytophtora cinnamomi,
quitosano,
recubrimiento activo comestible

Keywords:
Phytophtora cinnamomi,
chitosan,
edible active coating

RESUMEN

En este estudio, se sintetizaron recubrimientos activos comestibles (RAC) a base de quitosano y goma guar (Q-GG), dopados con nanopartículas de óxido de zinc (NP-ZnO). Las NP-ZnO se obtuvieron mediante el método sol-gel, variando la temperatura de calcinación a 400 °C (4ZnO) y 600 °C (6ZnO). La actividad antifúngica de los RAC 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG se evaluó mediante pruebas in vitro e in vivo. En las pruebas in vitro, se midió la inhibición del crecimiento micelial del hongo *Phytophthora cinnamomi.* Para los ensayos in vivo, se expusieron aguacates Hass cubiertos con Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG al hongo *P. cinnamomi* en una cámara húmeda. El recubrimiento 4ZnO/Q-GG mostró la mayor actividad antifúngica in vitro y preservó los aguacates sanos durante un periodo de hasta 16 días.

ABSTRACT

In this study, edible active coatings (RAC) based on chitosan and guar gum (Q-GG) doped with zinc oxide nanoparticles (NP-ZnO) were synthesized. NP-ZnO were obtained by the sol-gel method, varying the calcination temperature at 400 °C (4ZnO) and 600 °C (6ZnO). The 4ZnO/Q-GG and 6ZnO/Q-GG coating was evaluated by in vitro and in vivo tests. In vitro tests measured the inhibition of mycelial growth of the fungus *Phytophthora cinnamomi.* For in vivo tests, Hass avocados coated with Q-GG, 4ZnO/Q-GG and 6ZnO/Q-GG were exposed to the fungus *P. cinnamomi* in a humid chamber. The 4ZnO/Q-GG coating showed the highest antifungal activity in vitro and preserved healthy avocados for up to 16 days.

Introducción

En México se produce el 35 % de la producción mundial de aguacate y la mayor parte de la producción se concentra en los estados de Michoacán, Jalisco y Estado de México, donde la variedad Hass es la más cultivada y representa alrededor del 90% de la producción total del país (Guzmán et al., 2017).

Durante la etapa postcosecha (Figura 1), los aguacates pueden ser atacados por diferentes tipos de bacterias y hongos afectando su integridad. Los patógenos que más atacan a los aguacates son, *Phytophthora cinnamomi, Colletotrichum gloeosporioides, Alternaria spp., Dothiorella spp., Botryosphaeria sp.* (Tamayo Molano, 2007).

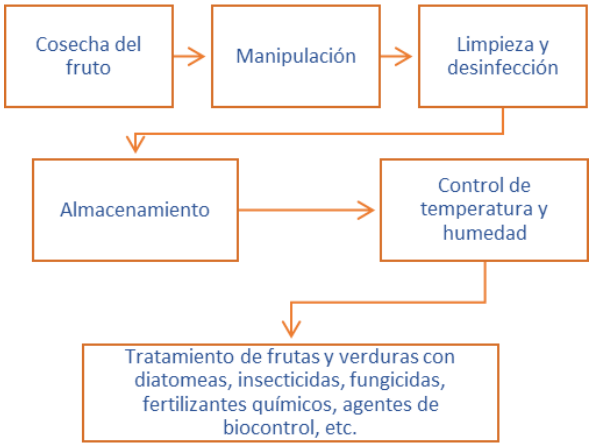


Figura 1. Procesos de tratamiento de frutas y verduras en la etapa postcosecha.

Estos hongos pueden asentarse en frutos dañados, pedicelos, exocarpios u hojas, creando un entorno propicio para la infección y provocando descomposición, propagación a otros frutos, disminución de la firmeza y pérdida de calidad (Zentmyer, 1984). A estos problemas fitosanitarios se suma la resistencia bacteriana generada por el uso inadecuado de diatomeas, insecticidas, fungicidas y fertilizantes. Para enfrentar estas amenazas, los productores suelen recurrir a fungicidas sintéticos. Sin embargo, el uso excesivo de estos productos tiene efectos adversos tanto en el medio ambiente como en la salud pública (Trinidad-Ángel et al., 2017).

La proliferación de hongos y bacterias en productos agrícolas es más frecuente durante las fases de recolección y postcosecha, que incluyen selección, clasificación, empaque, transporte y almacenamiento. En este contexto, algunas estrategias recomendadas incluyen el almacenamiento adecuado, control de humedad, refrigeración y el uso de recubrimientos protectores (Chávez-Ramírez et al., 2021).

Una alternativa prometedora para la protección de frutas y verduras son los recubrimientos activos comestibles (RAC). Estos recubrimientos o películas no solo protegen y conservan el producto agrícola hasta su consumo, sino que también se pueden aplicar directamente sobre los alimentos para extender su vida útil, reducir la pérdida de humedad y ofrecer una barrera eficaz contra hongos y bacterias, garantizando su seguridad hasta llegar al consumidor final. La figura 2 muestra algunas opciones comunes de RAC.

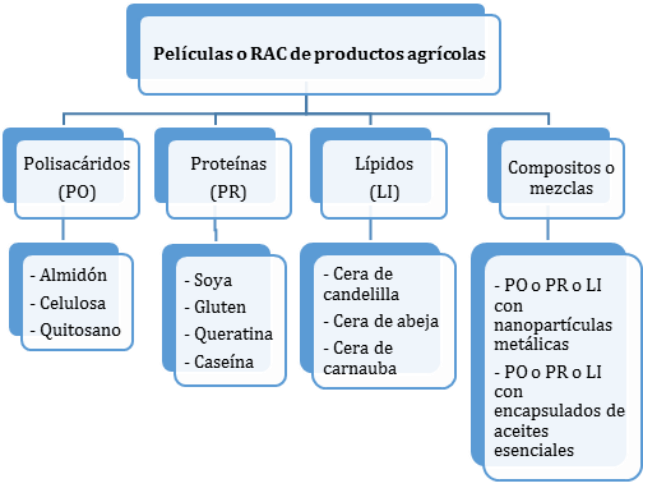


Figura 2. Recubrimientos activos comestibles (RAC) usados en la preservación de frutas y verduras.

Un embalaje adecuado juega un papel crucial en la protección de los productos agrícolas cosechados, ya que contribuye a minimizar la tasa de respiración y maduración, suprimiendo la actividad microbiana, reduciendo la producción de etileno y controlando la pérdida de agua (Wu, 2010). Se pueden aplicar diversos sistemas de recubrimientos activos para mitigar el deterioro de frutas y verduras, tales como captadores de oxígeno y humedad, emisores de CO_2 y compuestos con propiedades antioxidantes o antimicrobianas.

En los últimos años, ha habido un notable incremento en el uso de quitosano como componente clave en recubrimientos antimicrobianos, aprovechando su acetilación con ácido acético para preservar la frescura de los alimentos y prevenir el crecimiento de hongos y bacterias (Mondal et al., 2022; Adımcılar et al., 2023).

Además, se ha observado un mayor uso de nanocompuestos bio/poliméricos en el sector del envasado de alimentos (Bodbodak y Rafiee, 2016). Las nanopartículas (NP), especialmente aquellas con altas relaciones de aspecto, resultan de gran interés debido a su elevada superficie específica, que ofrece un mejor refuerzo en la matriz polimérica (Jafarzadeh et al., 2017).

La incorporación de NP en biopolímeros ofrece numerosas ventajas sobre otros sistemas de envasado. Por ejemplo, los RAC de aislado de proteína de soja con NP de ZnO demostraron ser efectivos al retrasar la tasa de maduración y la pérdida de peso en plátanos. Además de prevenir alteraciones en la calidad sensorial, firmeza, acidez titulable, contenido de azúcares solubles y el crecimiento de hongos durante el almacenamiento (Li et al., 2019).

En este estudio, se sintetizaron y caracterizaron RAC a base de quitosano-goma guar con dispersión de óxido zinc, evaluando su efectividad tanto en la inhibición de la germinación del hongo *Phytophthora cinnamomi* como en la preservación de la calidad de los aguacates Hass.

Metodología

Síntesis de los geles de quitosano-goma guar (Q-GG)

Se prepararon soluciones de Q y G de la siguiente manera. Se disolvieron 1.05 g de G en 100 mL de agua destilada a una temperatura de 50 °C con agitación constante durante 2 h (solución A). La solución B se prepara disolviendo 2 g de Q en 100 mL de agua destilada con la adición de 0.5 mL de ácido acético a 60°C por 30 min con agitación constante. Los geles de Q y GG se mezclaron en una relación 1:1 (Q-GG) en volumen.

Síntesis de nanopartículas de zinc por síntesis sol-gel

En 300 mL de etanol se disolvieron 10.98 g de acetato de zinc a 50°C (solución I). Por separado disolver 12.6 g de ácido oxálico en 200 mL a 50°C (solución II). La solución II se vertió en un embudo de separación y se adiciono en la solución I gota a gota. Una vez acabado el goteo se obtuvo un gel blanco (alcogel) que se dejó reposar 2h. El acogel formado fue secado en horno a 80°C por 20h. Finalmente, El alcogel fue separado en dos para su calcinación ex-situ a 400 y 600°C durante 2h (xerogel), siguiendo la metodología (Hariharan, 2006).

Preparación de los recubrimientos activos comestibles (RAC)

Los xerogeles de zinc calcinados a 400 (4ZnO/Q-GG) y 600 °C (6ZnO/Q-GG) fueron agregados a los geles Q-GG con una concentración fija de 5% peso de xerogel seco mediante agitación mecánica a 1600 rpm, por 8 h manteniendo la temperatura constante (La et al., 2021).

Caracterización de los recubrimientos comestibles

Permeabilidad de vapor de agua (PVA)

Se secaron 2.0 g de Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG en una estufa a 70 °C por 48h.

Posteriormente, cada recubrimiento seco fue sumergido completamente en una solución de NaCl a 1 M. Durante 1 a 16 días monitoreando los cambios de peso.

Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)

Se investigó el comportamiento térmico del precursor de ZnO y de los recubrimientos comestibles 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG utilizando un equipo TA Instruments Q600 operado en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1}.

Difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalográficas de los recubrimientos se procesó mediante difracción de rayos X. Se utilizó un equipo PXRD D8 Advance Bruker AXS utilizando radiación CuKα, una geometría de ángulo 2θ en un dominio de 5 a 70° con un paso de 0.019° y los espectros se cotejaron con las fichas ICDD cristalográficas-mineralógicas.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Previamente todos los RAC fueron secados en porta muestras del microscopio y recubiertos con carbón amorfo por roció catódico en una atmosfera controlada de argón. Se utilizó SEM para conocer la dispersión de zinc en la matriz Q-GG, así como el tamaño de partícula. Para esto se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Supra 55 VP acoplado a una sonda con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) operado a 5 kV, con electrones secundarios (SE2), 1.5mm de distancia de trabajo y 5,000X de magnificación.

Evaluación antifúngica

in-vitro

Se colocarán 5, 10, 15 y 20 µL de los recubrimientos (1)Q-GG, (2)4ZnO, (3)4ZnO/Q-GG y (3)6ZnO/Q-GG en cajas Petri de 100x20mm. Posteriormente se inóculo cada caja Petri con el hongo *Phytophthora cinnamomi* ajustando a una concentración final de unas 10^8 células mL^{-1}. Se realizará el ensayo de inhibición en 8 puntos equidistantes puntos equidistantes como describieron previamente Chávez-Ramírez et al. (2020). El experimento se realizará por triplicado, cultivando el oomiceto solo como control. El porcentaje de inhibición se calculará midiendo el diámetro de crecimiento del oomiceto y se comparará con el del control.

in-vivo

El fruto *Persea americana Mill* se utilizócomo modelo experimental para evaluar la capacidad del *oomiceto Phytophthora cinnamomi* de causar la enfermedad y para analizar el efecto del agente de biocontrol.

Se montó una cámara húmeda utilizando un recipiente de plástico previamente desinfectado con una solución de lejía comercial al 10%.

En el fondo del recipiente, se colocó papel estraza humedecido, sobre el cual se depositarán aguacates situados sobre cajas de Petri, con el fin de proporcionar una humedad cercana al 100% de saturación. Los aguacates sanos fueron previamente lavados con una solución de hipoclorito de sodio al 3% y agua, y luego se colocarán sobre las cajas de Petri dispuestas dentro de la cámara húmeda (Azni et al., 2017).

Para inducir la infección, se introdujo una caja de Petri que contenga una cepa de Phytophthora cinnamomi con una concentración de 10^8 células mL^{-1}. La fruta se mantuvo en la cámara húmeda durante 16 días, a una temperatura de 30 °C y con un fotoperiodo de 10 horas de luz/14 horas de oscuridad. El experimento se llevó a cabo por triplicado, empleando como grupos de control un aguacate fuera de la cámara húmeda, un aguacate sin recubrimiento, y aguacates recubiertos con las formulaciones Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG.

Resultados y discusión

Permeabilidad de vapor de agua

En general, la permeabilidad de vapor de agua (PVA) en recubrimientos de frutas y verduras mide la capacidad de los materiales de permitir o limitar el paso de gases, vapor de agua y otras sustancias a través de los productos agrícolas.

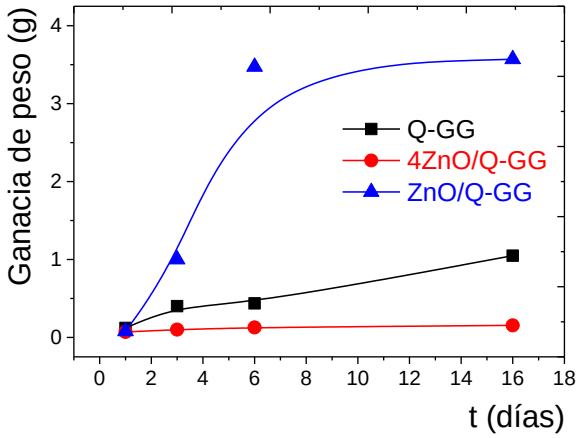


Figura 3. Pruebas de permeabilidad de los recubrimientos Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG.

La ganancia de peso en los recubrimientos está directamente relacionada con los valores elevados de PVA del material. En este sentido, el recubrimiento 6ZnO/Q-GG presentó los valores más altos de ganancia de peso en comparación con los recubrimientos 4ZnO/Q-GG y Q-GG.

Es bien conocido que un alto valor de PVA facilita la respiración en la interfaz fruta-recubrimiento.

En este contexto, la adición de ácido acético durante la síntesis de Q-GG actúa como un agente hidrolizante y/o reticulante, lo que disminuye las fuerzas intramoleculares y aumenta la distancia entre las moléculas de la matriz polimérica. Esto provoca que la estructura del recubrimiento sea más densa, lo que resulta en una menor capacidad de transpiración, dificultando la adecuada respiración de frutas y verduras. Con base en la metodología descrita por Pelissari et al. (2009) se calculo la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA), descrita en la ecuación 1.

$$VTVA = \frac{m}{t \times A} \quad (1)$$

donde m es el cambio de peso, t es el tiempo y A es el área de permeación del recubrimiento [m^2]. Además, los valores de PVA se calcularon siguiendo la metodología descrita por Souza et al. (2020) con en la ecuación 2.

$$PVA = -\frac{TTVA \times L}{S(HR_1 - HR_2)} \quad (2)$$

donde L es el espesor del recubrimiento, S es la presión de saturación de vapor de agua a 25 °C (3158 Pa), HR_1 (48%) y HR_2 son la humedad relativa de la cámara y del recubrimiento, respectivamente.

La tabla 1 muestra los valores de VTVA y PVA para los recubrimientos tomando el aumento de peso de 1 día.

Tabla 1. Valores de permeabilidad de vapor de agua (PVA) y velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) a 1 día de evaluación para los recubrimientos.

Recubrimiento	$PVA \times 10^{-1}$ (g/Pa m s)	$VTVA \times 10^{-10}$ (g/ días m^2)
Q-GG	1.12	4.84
4ZnO/Q-GG	0.62	2.79
6ZnO/Q-GG	0.73	3.08

El recubrimiento Q-GG presentó el valor más alto de VTVA, un parámetro directamente relacionado con la capacidad de transpiración de los productos agrícolas recubiertos. En general, los recubrimientos con altos valores de VTVA y PVA son directamente proporcionales, lo que indica una mayor facilidad para que la humedad escape, reduciendo así el riesgo de condensación. En contraste, valores bajos de PVA favorecen la retención de humedad entre el producto agrícola y el recubrimiento, lo que genera condensación. Esta acumulación de humedad crea un ambiente favorable para el crecimiento de moho y la contaminación fúngica, disminuyendo la vida útil y la calidad del producto.

En promedio, los recubrimientos 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG mostraron valores de VTVA un 80% y 53% menores, respectivamente, en comparación con el recubrimiento Q-GG. En este contexto, las frutas y verduras recubiertas con Q-GG y 4ZnO/Q-GG mostrarán una buena transpirabilidad, un factor esencial para preservar la calidad de los productos agrícolas y prolongar su vida útil.

Análisis Termogravimétrico (TGA-DTA)

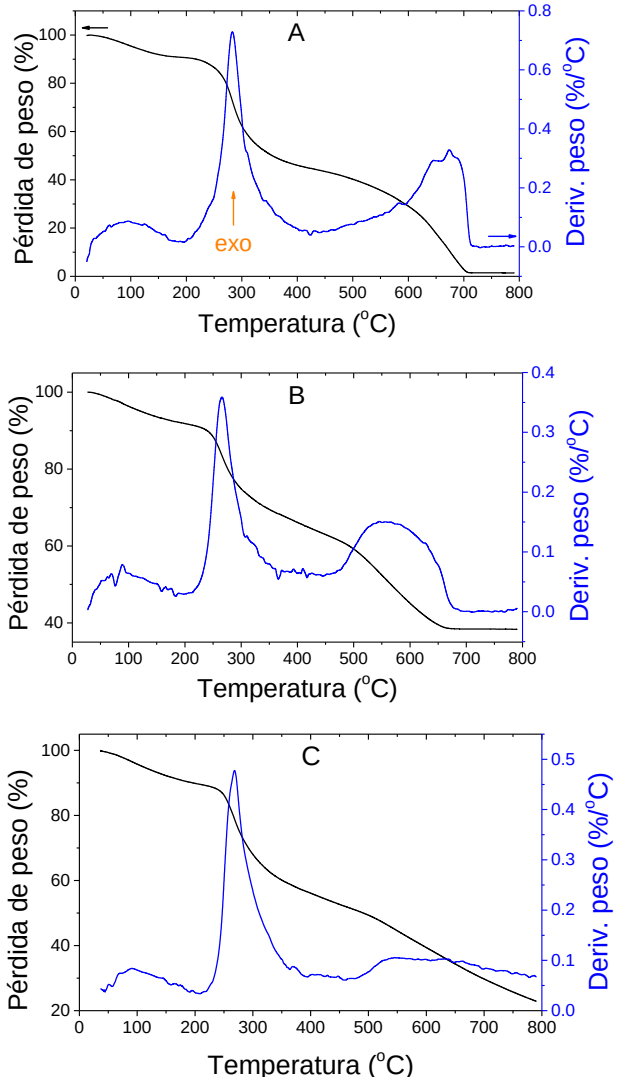


Figura 4. Curvas derivadas del análisis termogravimétrico (TGA-DTA) para el **A.** precursor de zinc sin calcinar y de los RAC **B.** 4ZnO/Q-GG, y **C.** 6ZnO/Q-GG.

En el termograma del precursor de zinc (Figura 4A) se identificaron varias etapas de pérdida de peso. A 135 °C, el material experimentó una reducción del 5% de su peso inicial, lo cual se asocia con la eliminación de agua fisisorbida en la superficie de la muestra.

A 424 °C, se observó una pérdida del 50% del peso inicial, probablemente vinculada a la deshidroxilación de $Zn(OH)_2$ hacia ZnO, un proceso de naturaleza exotérmica (Hariharan, 2006; Ahmad et al., 2021; Mansy et al., 2023).

En los termogramas de los recubrimientos 4ZnO/Q-GG (Figura 2B) y 6ZnO/Q-GG (Figura 2C), se registró una pérdida de peso del 20% en ambas formulaciones, con dos picos exotérmicos a 100 °C y 280 °C. Estos picos corresponden a la eliminación de agua fisisorbida y la degradación de la matriz biopolimérica, respectivamente (Dodi et al., 2011; Hamdan et al., 2023). El recubrimiento 4ZnO/Q-GG mostró una pérdida total del 60% de su peso inicial, mientras que el recubrimiento 6ZnO/Q-GG perdió el 80%. Estos resultados indican que el recubrimiento 4ZnO/Q-GG presenta una mayor estabilidad térmica en comparación con el 6ZnO/Q-GG.

Difracción de rayos X

La figura 5 presenta los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los recubrimientos Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG, respectivamente. En ambos espectros se observaron picos en 2θ = 31.6°, 34.2°, 36.1°, 47.5°, 56.5°, 62.6°, 67.7° y 69.0°, los cuales se asignan a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) y (201) de la fase wurtzita hexagonal del ZnO, conforme a la tarjeta ICDD-36-1451.

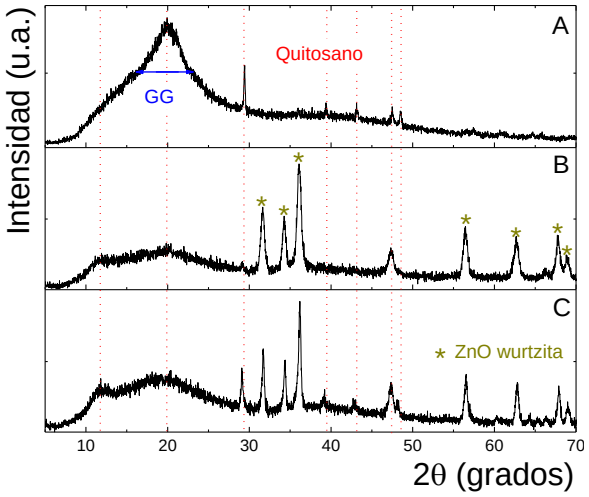


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de los RAC **A.** Q-GG, **B.** 4ZnO/Q-GG, y **C.** 6ZnO/Q-GG.

El recubrimiento 4ZnO/Q-GG mostró además picos adicionales en 2θ = 29.2°, 47.5° y 48.2°. Por otro lado, el recubrimiento 6ZnO/Q-GG presentó picos en 2θ = 29.2°, 39.0°, 43.0°, 47.5° y 48.2°, lo que sugiere una mayor adsorción de iones Zn^{2+}.

Este comportamiento se atribuye al aumento de la cristalinidad debido a la interacción entre la estructura supramolecular del quitosano y los iones metálicos, según lo reportado en estudios previos (Yin et al., 2004; Mansy et al., 2023). La ausencia de estos picos en el recubrimiento 4ZnO/Q-GG indica que los iones metálicos no fueron incorporados en una estructura ordenada.

En general, se observó que las intensidades de los picos de difracción son similares, lo cual sugiere que la tasa de crecimiento del material es isotrópica, es decir, se produce de manera equivalente en diferentes direcciones cristalográficas, lo que está influenciado por la temperatura de calcinación del precursor de zinc.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La micrografía SEM del recubrimiento Q-GG (Figura 4A) presentó una morfología rugosa y continua con segmentos interconectados en la superficie.

Por otra parte, las micrografías SEM de los recubrimientos 4ZnO/Q-GG (Figura 6B) y 6ZnO/Q-GG (Figura 6C) mostraron distribución uniforme y aglomerados o islas interconectadas de nanopartículas de ZnO, respectivamente. La superficie del recubrimiento 4ZnO/Q-GG mostro distribución de tamaño de partículas de zinc entre 110 a 320nm. Sin embargo, la superficie del recubrimiento 6ZnO/Q-GG mostro aglomerados de partículas de ZnO de hasta 3.5 µm.

En micrografias SEM de recubrimientos a base de quitosano, NP de zinc y extracto de cáscaras de granada mostraron superficies intactas y lisas sin ninguna delaminación notable en la superficie. Sin embargo, se presentaron grietas y rugosidad en las películas comestibles como función de la cantidad de extracto de granada. En general este tipo de recubrimientos mostro algunos granos finos compactos y una morfología cristalina lisa intacta en una matriz continua (Anean et al., 2023).

Evaluación antifúngica

in-vitro

La eficiencia antifúngica in-vitro de los recubrimientos Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG se determinó por medio de la prevención del crecimiento micelial del hongo *Phythophtora cinnamomi* (Figura 7).

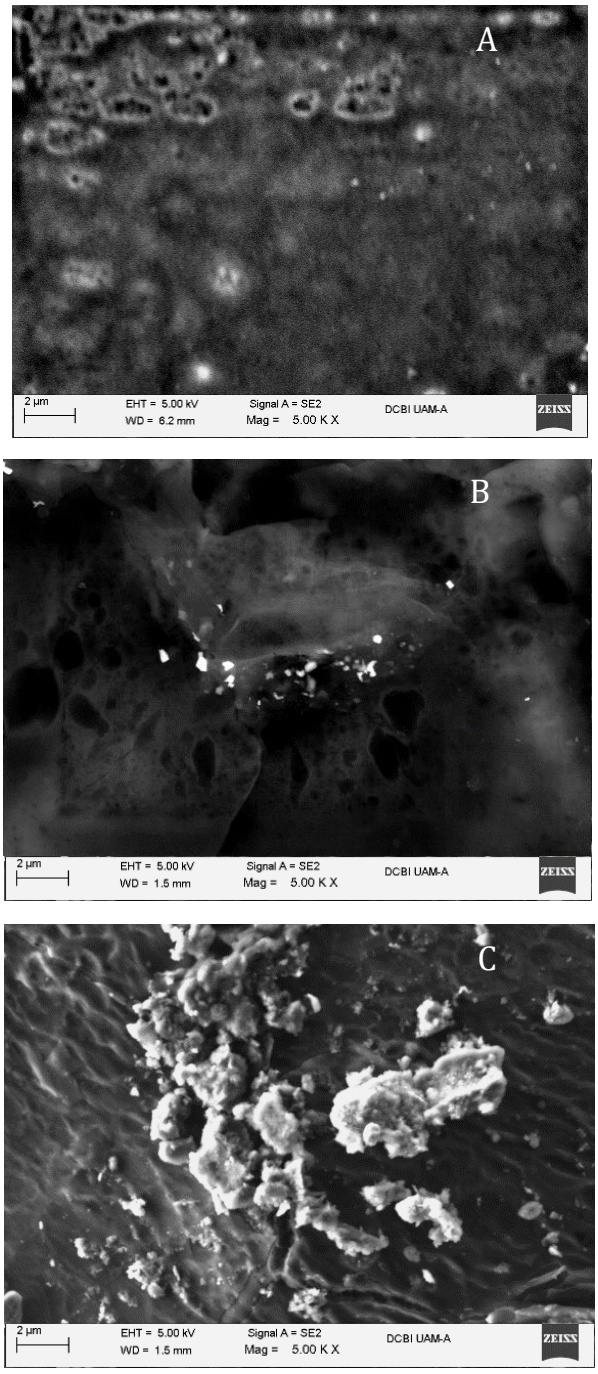


Figura 6. Micrografias Electronicas de Barrido a 5,000X de magnificación para los RAC **A.** Q-GG, **B.** 4ZnO/Q-GG, y **C.** 6ZnO/Q-GG.

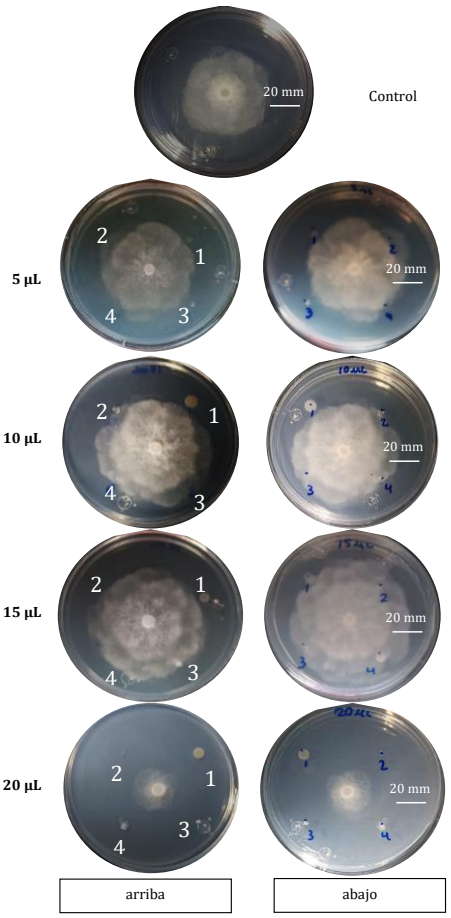


Figura 7. Evaluación antifúngica in-vitro de los recubrimientos (1) Q-GG, (2)4ZnO, (3) 4ZnO/Q-GG y (4) 6ZnO/Q-GG en contra del hongo *Phytophthora cinnamomi.*

En general, todos los recubrimientos (1)Q-GG, (2)4ZnO, (3) 4ZnO/Q-GG y (4) 6ZnO/Q-GG mostraron inhibición del crecimiento del hongo *Phytophthora cinnamomi* hasta 20 µL por caja Petri. Siendo esta la concentración mínima inhibitoria para los cuatro materiales.

En el género *Phytophthora* es más fácil identificar la especie *P. cinnamomi* debido a sus particulares características morfológicas. En medio V8 desarrolla cultivos algodonosos con micelio cenocítico prominente, con hifas resistentes con hinchazones (coraloide), clamidosporas, esporangios ovoides y no papilados, ausentes en medio de cultivo. Estas características suelen ser suficientes para su identificación (Robin et al., 2012).

La eficacia de los recubrimientos Q-GG, 4ZnO/Q-GG, y 6ZnO/Q-GG para el almacenamiento y preservación de aguacates Hass en una ambiente postcosecha se presentan en la figura 8.

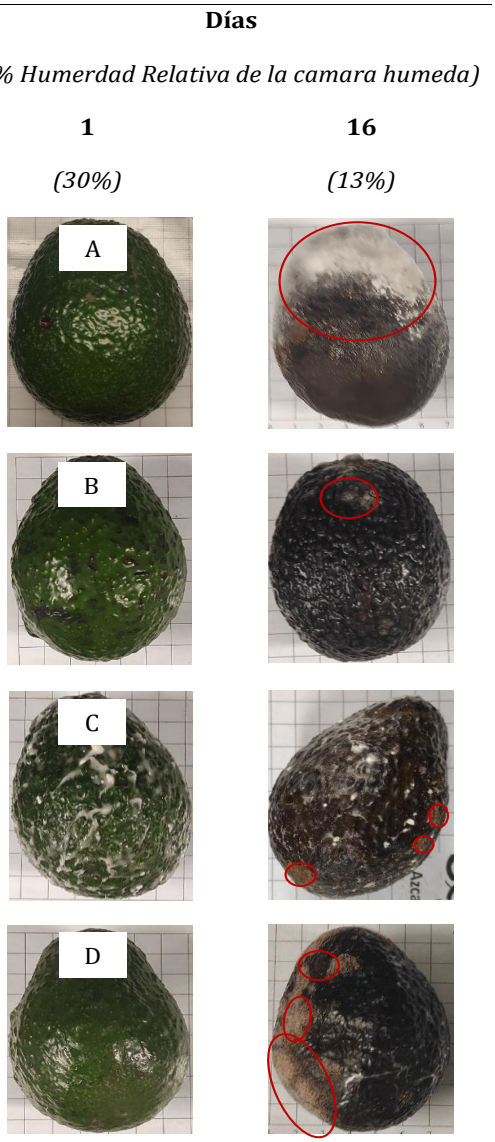


Figura 8. Pruebas de crecimiento de Phythophthora cinnamomi, utilizando usandeo Q-GG, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG sobre el aguacate (Persea Americana) en cámara húmeda **A.** control (aguacate sin recubrimiento), aguacates recubiertos con **B.** Q-GG, **C.** 4ZnO/Q-GG y **D.** 6ZnO/Q-GG. Los tratamientos se realizaron con tres repeticiones. La incubación se llevó a cabo durante 16 días.

Los aguacates tienen una vida útil bastante corta y se incluyen en las frutas climatéricas. En este sentido, la aplicación del recubrimiento 4ZnO/Q-GG en aguacates Hass mostró una mejora significativa en la firmeza, brillo y salud de los aguacates prolongando la vida útil hasta por 16 días de almacenamiento a una temperatura de 30◦C y una humedad relativa de 30 a 13%.

Por ejemplo, la aplicación de recubrimientos comestibles a base de almidón de yuca, extracción de laurel mostraron que la adición de extracto de hoja de laurel al recubrimiento comestible de almidón de yuca aplicado al aguacate, tiene un efecto sobre las características del aguacate (Handayani et al., 2018).

Conclusiones

En este estudio, se sintetizaron recubrimientos activos comestibles (RAC) a base de quitosano-goma guar (Q-GG) con nanopartículas de ZnO, las cuales presentan propiedades antifúngicas mejoradas. Las nanopartículas de ZnO, preparadas a 400 °C (4ZnO) y 600 °C (6ZnO), se dispersaron en la matriz de Q-GG, exhibiendo tamaños promedio de partícula de 110 nm y 923 nm, respectivamente. Ambos recubrimientos, 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG, mostraron actividad antifúngica frente al hongo *Phytophthora cinnamomi* en ensayos tanto in vitro como in vivo.

Se determinó que la temperatura de calcinación del precursor de ZnO en los sistemas 4ZnO/Q-GG y 6ZnO/Q-GG influyó en diversas propiedades fisicoquímicas, como la estabilidad térmica, la capacidad de retención de agua, la permeabilidad al vapor de agua y el grado de aglomeración de las partículas. Estas características se correlacionaron directamente con la capacidad de los recubrimientos para inhibir el crecimiento del hongo *P. cinnamomi.*

Además, la aplicación del recubrimiento 4ZnO/Q-GG en aguacates de la variedad Hass retrasó significativamente el proceso de maduración, lo que favoreció la preservación de nutrientes como los ácidos orgánicos, redujo la pérdida de peso y mantuvo la firmeza del fruto.

En conclusión, el recubrimiento comestible 4ZnO/Q-GG presenta un gran potencial como película protectora eficaz para prolongar la calidad y vida útil de productos agrícolas, protegiéndolos contra una amplia gama de hongos patógenos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los técnicos académicos del IF-UNAM Diego Quiterio Vargas y Antonio Morales Espino por su apoyo en SEM y difracción de rayos X, respectivamente.

Referencias

Adımcılar, V., Kalaycıoğlu, Z., Akın-Evingür, G., Torlak, E., Erim, F. B. (2023). Comparative physical, antioxidant, and antimicrobial properties of films prepared by dissolving chitosan in bioactive vinegar varieties. *International Journal of Biological Macromolecules,* 242, 124735.

Ahmad, T., Pandey, V., Husain, M. S., Adiba, & Munjal, S. (2021). Structural and spectroscopic analysis of pure phase hexagonal wurtzite ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel. *Materials Today: Proceedings, 49*, 1694–1697.

Anean, H. A., Mallasiy, L. O., Bader, D. M. D., Shaat, H. A. (2023). Nano Edible Coatings and Films Combined with Zinc Oxide and Pomegranate Peel Active Phenol Compounds Has Been to Extend the Shelf Life of Minimally Processed Pomegranates. *materials,* 16(4), 1-25.

Azni, INAM., Sundram, S., Ramachandran, S., Seman, I. A. (2017) An in vitro investigation of Malaysian *Phytophthora palmivora* isolates and pathogenicity study on oil palm. *Journal of Phytopathology,* 165, 800–812.

Bodbodak, S., Rafiee, Z. (2016). Recent trends in active packaging in fruits and vegetables. *Eco-Friendly Technology for Postharvest Produce Quality*, Elsevier, 77-125

Castañeda Naranjo, L.A. y Palacios Neri, J. (2015). Nanotecnología: fuente de nuevos paradigmas. Mundo Nano. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, 7*(12), 45-49.

Chávez-Ramírez, B., Rodríguez-Velázquez, N. D., Mondragón-Talonia, C. M., Avendaño-Arrazate, C. H., Martínez-Bolaños, M., Vásquez-Murrieta, M. S., & Estrada de los Santos, P. (2021). Paenibacillus polymyxa NMA1017 as a potential biocontrol agent of Phytophthora tropicalis, causal agent of cacao black pod rot in Chiapas, Mexico. *Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology,* 114(1), 55-68.

Dodi, G., Hritcu, D., Popa, M. I. (2011). Carboxymethylation of Guar Gum: Synthesis and Characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(3-4), 171-176.

Guzmán, L. F., Machida-Hirano, R., Borrayo, E., Cortés-Cruz, M., Espíndola-Barquera, M. del C., García, E. H. (2017). Genetic structure and selection of a core collection for long term conservation of avocado in Mexico. *Frontiers in Plant Science*, 8, 1-10.

Handayani, M. N., Karlina, S., Sugiarti, Y., Cakrawatu, D. (2018). Application of edible coating from cassava peel – bay leaf on avocado. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series,* 1013, 012168.

Hamdan, Y. A., Elouali, S., Eladlani, N., Lefeuvre, B., Oudadesse, H., Rhazi, M. (2023). Investigation on Akis granulifera (*Coleoptera, Sahlberg,* 1823) as a potential source of chitin and chitosan: Extraction, characterization and hydrogel formation. *International Journal of Biological Macromolecules, 252*, 126292.

Hariharan, C. (2006). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, 304(1–2), 55-61.

Jafarzadeh, S., Alias, A. K., Ariffin, F., Mahmud, S. (2017). Characterization of semolina protein film with incorporated zinc oxide nano rod intended for food packaging. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences,* 67, 183-190.

La, D. D., Nguyen-Tri, P., Le, K. H., Nguyen, P. T. M., Nguyen, M. D. B., Vo, A. T. K., Nguyen, M. T. H., Chang, S. W., Tran, L. D., Chung, W. J., Nguyen, D. D. (2021). Effects of antibacterial ZnO nanoparticles on the performance of a chitosan/gum arabic edible coating for post-harvest banana preservation. *Progress in Organic Coatings,* 151, 106057.

Li, J., Q. Sun, Q., Y. Sun, Y., B. Chen, B., X. Wu, X., T. Le, T. (2019). Improvement of banana postharvest quality using a novel soybean protein isolate/cinnamaldehyde /zinc oxide bionanocomposite coating strategy. Sci Hortic (Amsterdam), 258, 108786

Mansy, S., Musleh, H., Shaat, S., Asad, J., AlDahoudi, N. (2023). Computational and experimental study of wurtzite phase ZnO nanoparticles. Materials Today Communications, 35, 105688.Mondal, A., Dhar, A. K., Banerjee, S., Hasnain, M. S., Nayak, A. K. (2022). Antimicrobial uses of chitosan. *Chitosan in Biomedical Applications, 13*-36.

Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., Pineda. E. A. G. (2009). Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch-Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 57: 7499-7504.

Robin, C., Smith, I., Hansen, E. M. (2012). *Phythophthora cinnamomi.* Forest Phytophthoras 2(1).

Souza, A. G., Santos, N. M. A., Silva Torin, R. F., Santos Rosa, D. (2020). Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil and montmorillonite in biodegradable starch films. *International Journal of Biological Macromolecules* 164: 1737-1747.

Souza V. G. L., Fernando A. L. (2016). Nanoparticles in food packaging: biodegradability and potential migration to food-a revies. *Food Packaging and Shelf life,* 8: 63-70.

Tamayo Mlano, P. J. (2007). Enfermedades del Aguacate. Revista Politécnica, 3(4), 51–70.

Trinidad-ngel, E., Ascencio-Valle, F. de J., Ulloa, O. A., Ramírez-Ramírez, O. C., Ragazzo-Sánchez, J. A., Calderón-Santoyo, M., & Bautista Rosales, P. U. (2017). Identificación y caracterización de Colletotrichum spp. causante de antracnosis en aguacate de Nayarit, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 19, 3953-3964.

Wu, C. T. (2010). An overview of postharvest biology and technology of fruits and vegetables. Technology on Reducing Post-harvest Losses and Maintaining Quality of Fruits and Vegetables Proceedings of 2010 AARDO Workshop.

Zentmyer, G. A. (1984). Avocado diseases. Tropical Pest Management, 30(4), 388-400.

Polímeros

Obtención de un material compuesto con cascarilla de arroz

Cevallos Chávez Erick Alberto, Leal Castañeda Everth Jimena, Toscano Flores Liliana Guadalupe

Instituto Politécnico Nacional, Av. Luis Enrique Erro S/N. Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: ecevallosc2300@alumno.ipn.mx ORCID *: 0009-0008-1852-7739

Recibido:
26/abril/2024

Aceptado:
20/septiembre/2024

Palabras clave:
Residuos agrícolas, eco-construcción, materiales compuestos

Keywords:
Agricultural residues, eco-construction, composites material

RESUMEN

Se diseñó un material compuesto sostenible para espacios interiores de viviendas, utilizando cascarilla de arroz como refuerzo y gluten de trigo como aglutinante, ambos de Morelos, México. La cascarilla se modificó químicamente con NaOH y se caracterizó mediante espectroscopía FTIR. Se elaboraron paneles con una mezcla 50%-cascarilla y 50%-gluten. Se evaluó su comportamiento mecánico mediante ensayos de tensión y flexión, así como pruebas de humedad y flamabilidad. Los resultados mostraron que los paneles con cascarilla modificada presentaron una resistencia a la flexión un 63% mayor, destacando su estabilidad en comparación con fibras nativas y paneles comerciales. La absorción máxima de agua fue del 62% (p/p), con inflamabilidad similar entre ambas versiones. Estos hallazgos sugieren que el uso de fibras modificadas es beneficioso para crear materiales compuestos con propiedades fisicoquímicas superiores, aportando hacia una construcción sostenible.

ABSTRACT

A sustainable composite material for residential interiors was developed using rice husk as reinforcement and wheat gluten as binder, both from Morelos, Mexico. The husk was chemically modified with NaOH and characterized by FTIR spectroscopy. Panels were fabricated with a mixture of 50% husk and 50% gluten. Their mechanical behavior was evaluated by tensile and flexural tests, as well as moisture and flammability tests. The results showed that panels with modified husk had a 63% higher flexural strength, highlighting their stability compared to native fibers and commercial panels. The maximum water absorption was 62% (w/w), and the flammability was similar for both versions. These results suggest that the use of modified fibers is beneficial for the production of composites with superior physicochemical properties, contributing to sustainable construction.

Introducción

Desarrollar materiales compuestos biodegradables representa una alternativa sostenible para la industria de la construcción. La cascarilla de arroz (CA) de Jojutla, Morelos, México, var. Oryza sativa L. "Morelos A98", se destaca como un refuerzo eficaz, complementada por gluten de trigo como aglutinante. Este enfoque busca aprovechar residuos agroalimentarios, contribuyendo a la sostenibilidad del sector (Hernández et al., 2023(2)); La CA es buen candidato como material de refuerzo, junto al gluten de trigo (Mi Granero, México) como material aglutinante; ambos conforman la base del desarrollo de un material compuesto a partir del cual se elaboran láminas de techo falso 100% biodegradables (Segura, 2019).

La CA se encuentra en la parte exterior del grano de arroz maduro. La obtención de CA implica un proceso meticuloso que incluye la limpieza del arroz en silos con sistemas de aireación y refrigeración, seguido de un descascarado cuidadoso. La figura 1 muestra los detalles principales de la cascarilla de arroz.

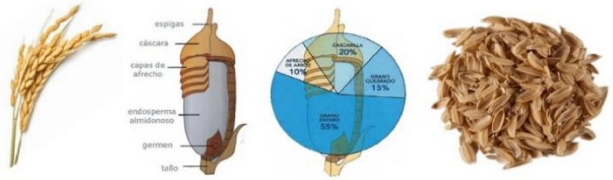


Figura 1. Detalle de la cascarilla de arroz.

Por su parte, se requiere que el material aglutinante garantice una buena adherencia a las cascarillas de arroz, razón por lo cual se seleccionó al gluten de trigo, el cual adicionalmente brinda un proceso de preparación simple y bajo costo respecto del PLA.

Problemática

El Fondo Nacional de Arroz en Colombia estima que por cada 10 toneladas de arroz se generan aproximadamente 2 toneladas de cascarilla (FEDEARROZ, 2019). Más de 70 países, producen arroz en todo el mundo, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) proyecta en 523,9 millones de toneladas la producción mundial de arroz en 2023/24, con un incremento del 0,8 % respecto de la estimación de 2022/23. Por tanto, la producción de CA a nivel mundial se estima en 104,78 millones de toneladas en 2023/2024.

La CA un residuo de difícil degradabilidad, es voluminoso y ocupa grandes áreas. El vertido incontrolado puede contaminar suelos y cuerpos de agua, afectando la biodiversidad y la salud humana.

Si se quema produce gases perjudiciales (CO_2), adicionalmente el esparcimiento de las cenizas causa grandes daños al medio ambiente (Puerta, 2020).

En la actualidad la mayoría de países productores de arroz se enfrentan al problema de la eliminación de la CA, y hacen esfuerzos por utilizarla. Se han investigado formas de valorizar la CA, por ejemplo: su uso en la depuración de aguas, en la mejora de la capacidad del suelo para retener la humedad (beneficioso en áreas con escasez de agua), la producción de biocombustibles, como aditivo de hormigones a partir de la obtención de óxido de grafeno lo que ayuda a reducir las emisiones de dióxido de carbono y, la incorporación de óxido de zinc (ZnO) y CA para degradar los gases de nitrógeno al incorporarse en materiales de construcción actuado como fotocatalizadores, entre otros (Olmos, 2006; Llanos et al, 2016; Pastor et al., 2020).

La producción de arroz en México es relevante en términos económicos y de seguridad alimentaria. En 2016, ocupaba el lugar 66 a nivel mundial en la producción de arroz (179,776 toneladas). Según un informe de la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (marzo de 2021), la producción de arroz en México se registró en casi 0,25 millones de toneladas métricas en 2021. Por su parte, proyecciones sobre crecimiento poblacional y de zonas urbanas de México, estiman que para el año 2050 aproximadamente 70% a 80% de la población residirá en sitios urbanizados (Castilla, 2019). Así la demanda de viviendas, crea la necesidad de un desarrollo científico que contribuya en garantizar procesos de construcción sostenibles, considerando las necesidades habitacionales y la protección medio ambiental para la población en el futuro.

Antecedentes

Como práctica sostenible históricamente se han empleado materiales naturales procedentes de desechos. Por ejemplo: año 1500 AC, los egipcios y mesopotámicos producen mezcla de barro y paja para construcción; año 1200, los mongoles inventaron el primer arco compuesto, utilizando una combinación de madera, hueso y adhesivo animal (Ortega, 2017); años 1900s, se introducen plásticos como el vinilo y poliestireno, marcando hitos en la evolución de los materiales compuestos.

En 1908, dichos compuestos reforzados con fibra tuvieron sus inicios en la unión con materiales fenólicos, extendiéndose su uso con urea, melanina, fibra de vidrio y poliésteres insaturados, hasta llegar a la combinación con termoplásticos y termoestables en un 95% en los últimos 25 años (López, 2016).

Actualmente el uso en construcción de materiales aislantes, selladores, tuberías, entre otros; incorpora polímeros sintéticos, alcanzando alrededor de 359 millones de toneladas en 2018, lo que representa el 4 % de la producción mundial de petróleo (Armendáriz y Vivar 2021). Bajo criterios de sostenibilidad surgen alternativas que usan biopolímeros como buenos reemplazos los polímeros sintéticos, aportando a las propiedades deseables de los plásticos convencionales, como resistencia, maleabilidad, versatilidad e higiene; el componente de biodegradabilidad (Armendáriz y Vivar, 2021). Los biocompuestos, como los basados en cascarilla de arroz y biopolímeros como ácido poliláctico, gluten de trigo entre otros, representan una evolución hacia materiales adaptables a aplicaciones específicas por poseer propiedades mejoradas, (Ortega, 2017). Su uso potencial puede ser en la industria de la construcción en agregado para hormigones, material de refuerzo, elaboración de plafones de cielo raso, entre otros.

Metodología

Esta investigación, forma parte de aquellas que implementan el estudio de materiales que logren satisfacer la demanda de productos eco amigables y eficientes acústica y energéticamente (calefacción o refrigeración). Las cascarillas de arroz procedentes de Jojutla Morelos-México son una variedad de materia prima de biomasa con alto potencial para la fabricación de productos de valor agregado (Hernández et. al., 2023 (1) en Phanthong et al., 2018).

Metodológicamente en primer lugar, se debe considerar que los materiales de refuerzos a partir de fibras presentan problemas de absorción de humedad y de adhesión fibra-aglutinante, por lo que es necesario realizar tratamientos hidrófobos sobre la fibra (Fenollar, 2015). En esta investigación se realiza el pretratamiento químico con NaOH a fin de modificar la superficie de las fibras, incrementando la eficiencia de adhesión interfacial entre el aglutinante y la fibra, lo que resulta en importantes mejoras de las propiedades mecánicas en el material compuesto (Piñeros, 2009; Agunsoye y Aigbodion, 2013).

Seguidamente se procede a realizar estudios de espectroscopía infrarroja (FTIR) en las cascarillas de arroz. El estudio se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético (# onda de 4000-600 cm^{-1}), convirtiéndola en energía de enlace vibratorio interatómico de la molécula (vibración de tensión: simétrica, asimétrica; vibración de flexión: tijera, balanceo, cabeceo, torsión).

Diferentes enlaces de la molécula vibran a diferentes energías, lo que permite caracterizar la naturaleza de la muestra midiendo las bandas de absorción como una función de longitud de onda. La posición (frecuencia) e intensidad de cada una de estas bandas de absorción contribuye al espectro total, permitiendo identificar los arreglos de los átomos que reaccionan de una forma determinada (grupos funcionales) lo que crea una identificación característica de la molécula (Mondragón, 2015). En tercer lugar, se realiza un estudio en el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), mediante el cual es posible obtener información morfológica de la superficie de materiales orgánicos e inorgánicos y de su composición química. Una vez realizado el estudio se evalúa si la cascarilla presenta daños significantes a su estructura (exterior e interior) debido al proceso de recolección, desgranado del arroz y su disposición final.

El siguiente estudio realizado fue de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), dicha técnica analítica es crucial para estudiar la cascarilla de arroz, ya que permite caracterizar su composición química y estructura superficial. Este método proporciona información detallada sobre los elementos presentes en la cascarilla, así como su estado de oxidación, lo que es fundamental para evaluar su potencial como material en diversas aplicaciones, incluyendo la construcción y la producción de biocombustible (Zambrano-Zambrano et. al; 2021).

El análisis XPS ayuda a identificar la distribución de componentes como sílice y celulosa, que son esenciales para determinar las propiedades fisicoquímicas del material. Además, al comprender la interacción entre los componentes de la cascarilla y otros materiales aglutinantes, como el gluten de trigo, se pueden optimizar las formulaciones de compuestos biodegradables. Esto no solo mejora las propiedades mecánicas del material, sino que también contribuye a su sostenibilidad al maximizar el uso de residuos agroindustriales.

Para finalizar, luego de realizar los diseños y elaborar las muestras de material compuesto, se estudia su comportamiento mecánico en carga de flexión, ruptura y flamabilidad. Se procedió por etapas. (1) Análisis de diferentes relaciones porcentuales de la cascarilla – aglutinante. (2) Evaluación de las capacidades termo-acústicas para definir si el material compuesto diseñado contribuye en mejorar la eficiencia energética de las edificaciones.

(3) Indagación sobre la bio degradabilidad y su relación con la reducción de residuos de emisiones de gases de efecto invernadero y al impacto ambiental.

Resultados

Espectroscopia Infrarroja FTIR

En la figura 2 se muestran los espectros de FTIR de las fibras naturales y modificación con NaOH alcalina realizada en donde se pueden observar las señales características de la fibra natural.

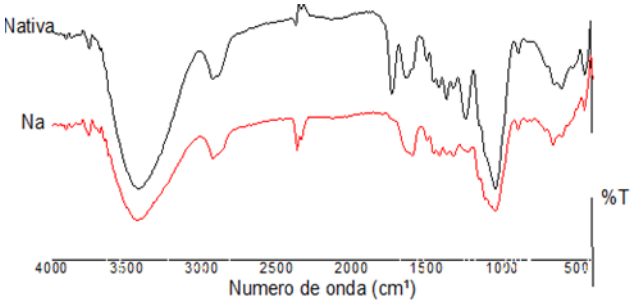


Figura 2. Análisis de FTIR a cascarilla nativa y modificada.

De 700-800 cm^{-1} se observa la flexión fuera del plano del grupo OH.

De 1000-1170 cm^{-1} se encuentra el estiramiento del grupo C-O de los grupos (CH_2-OH), (CH_2-OH) y (C-O-C) de la cadena de celulosa. A 1245 cm^{-1} indica la flexión del enlace C-C presente en la de estructuras hemicelulosa. De 1400-1500 cm^{-1} se observa la flexión dentro del plano del grupo OH

De 1500-1700 cm^{-1} es atribuido a la presencia de H_2O en la fibra. A 1735 cm^{-1} es atribuido a los estiramientos asimétricos del grupo carbonilo de la lignina.

A 3424 cm^{-1} indica vibraciones de OH, la cual se incrementa con el tratamiento alcalino.

En el espectro de la cascarilla modificada con NaOH la señal alrededor de 1735 cm^{-1} es debida al desprendimiento de la lignina. La señal en 1245 cm^{-1} se reduce notablemente correspondiendo a la hemicelulosa. Esto nos confirma que la modificación se llevó a cabo de forma exitosa.

Microscopía electrónica de barrido SEM

Los resultados SEM, presentados en la figura 3 permiten observar que la cascarilla de arroz no tiene un daño significativo a su estructura (Figura 3.a.). Sin embargo, debido al proceso de recolección, desgranado del arroz y su disposición final, presentó pequeñas heridas de la cascara en la parte exterior de ella, así como una textura rugosa (Figura 3 a y b). En la parte interior no existen lesiones, observándose una textura lisa casi en su totalidad (Figura 3: c).

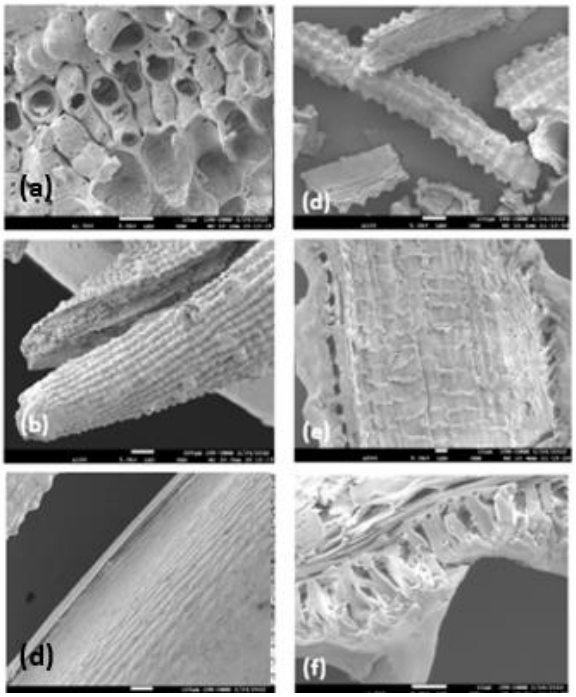


Figura 3. Micrografías de la cascarilla de arroz nativa (a)100x, (b) 100x, (c) 500x) (izq), y cascarilla de arroz tratada (d) 500x, (e) 500x, (f) 1500x) (der.)

La cascarilla tratada con NaOH (Figura 3 d, e y f), permite observar los macroporos obtenido del proceso de ataque químico en la parte interior y en la zona donde la cascarilla es cortada para recolectar el grano de arroz. La cáscara de arroz tiene una estructura compleja, con una textura rugosa y pequeños agujeros en la superficie. Esta estructura puede ayudar a mejorar la adhesión con el aglutinante (Gluten de trigo).

Por lo que es posible modificar la superficie de la cascarilla para aumentar su superficie y porosidad ya que mayor adhesión y porosidad incrementan la resistencia del compuesto.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La toma y preparación de muestras de CA inicia pesando 8 gr de muestra y se trituran, posteriormente se someten a seca en alto vacío (1,9×10−8−9,8×10−9mBar) antes de transferirlas a la cámara de análisis para realizar el estudio por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Los espectros emitidos por rayos X (XPS) indican que la CA tiene como componentes químicos: carbón C, oxigeno O, sílice Si, nitrógeno N, potasio K, Calcio Ca, sodio Na. La tabla 1 muestra los resultados de elementos químicos que contiene la CA.

Tabla 1. Resultados espectroscopía foto electrónica de rayos X en Cascarilla de arroz. Composición química con sus niveles energéticos y porcentaje en peso presente en la muestra.

Comp. Quím.	C^{1s}	O^{1s}	Si^{2p}	N^{1s}	K^{2s}	Ca^{2p}	Na^{l1}	Mg^{1s}
Peso %	40.1	37.2	18.7	2.9	0.7	0.3	0.1	0.0

La presencia de silicio (Si) resulta particularmente importante para su uso en la industria de la construcción ya que el silicio aporta mayor resistencia a la compresión y la resistencia a la tracción de los hormigones, y mayor resistencia al desgaste. Adicionalmente es ignifugo por lo que mejora la integridad estructural y aislamiento durante un período de exposición al fuego. La presencia de nitrógeno (N) por su parte mejora la resistencia a la tracción y la ductilidad de los materiales que lo contienen, siendo más flexibles y menos propensos a romperse. En materiales con presencia de potasio (K), se alcanzan mejoras de la resistencia a la compresión y la durabilidad, evidenciando más resistencia al desgaste y a la corrosión.

Evaluación del material generado

Resistencia a la flexión

En la prueba resistencia a la flexión se observó que la muestra elaborada con la cascarilla tratada es superior que la cascarilla nativa, presentando una carga ultima a los 5.60 kg, (Figura 4 sup.) mientras que las muestras con cascarilla nativa pueden soportar más de 4.80 kg antes de llegar a la flecha permisible (Figura 4 inf).

La zona de comportamiento elástico lineal se estima aproximadamente por el inicio de la curva de ajuste (···), tal qué los módulos de elasticidad (tanto el módulo de Young como el módulo de corte) pueden ser diferentes en distintas direcciones, lo que influye en la pendiente inicial de las curvas. Dado que se trata de un material anisótropo el comportamiento esperado es oscilante o de zig-zag debido a la interacción compleja entre las fases del material o a la orientación de las fibras de material orgánico como la cascarilla. Dicha anisotropía asociada a la orientación de las fibras, presenta características distintivas, ya sea por la estructura interna del material que puede estar compuesta por diferentes fases o por presentar una orientación específica de sus componentes.

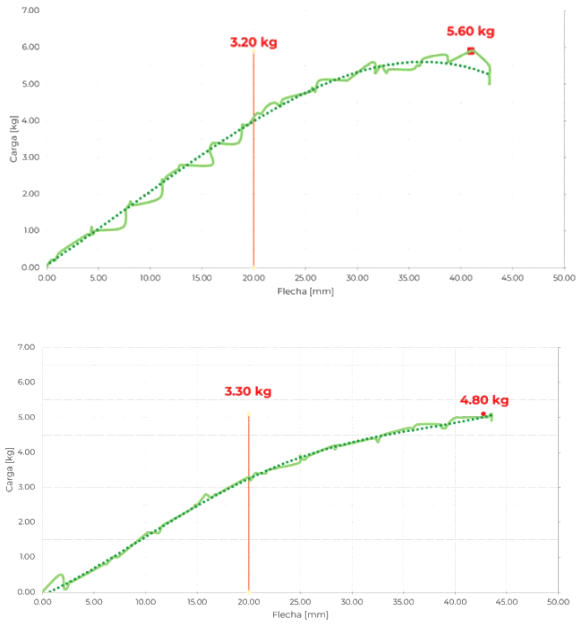


Figura 4. Superior exhibe la resistencia a la flexión del material elaborado con cascarilla trabada o modificada. Inferior exhibe la resistencia a la flexión del material elaborado con cascarilla nativa.

Resistencia a la ruptura

Se obtuvo una resistencia a la ruptura de 0.20 y 0.29 Kg/cm^2 para la muestra elaborada con cascarilla nativa y modificada respectivamente. Durante la falla del material se observa que la cascarilla de arroz soporta la mayor cantidad fuerza aplicada, y que la adhesión entre la cascarilla y el gluten funciona correctamente por lo que el material compuesto realizado con la cascarilla de arroz modificado resultando ser más resistente.

Resistencia a la flamabilidad

Finalmente, en las pruebas de flamabilidad de 12 muestras cuya dimensión promedio fue 11x2.5x9.4 cm, los valores promedio para el tiempo en apagarse y el consumo de muestra fueron de: 3.33 s y 7.2 mm para la cascarilla nativa (Figura 5 Izquierda); y de 1.42 s y 5.08 mm en la cascarilla tratada. (Figura 5 Derecha).

En la cascarilla nativa el material resultó completamente carbonizado a los 11 min con 30 segundos, la llama comenzó a propagarse por las orillas del material, a causa de las cascarillas expuestas luego del corte de la muestra para el ensayo. Al mismo tiempo avanzaba desde la fuente de ignición a la parte superior hasta que se consumió por completo.

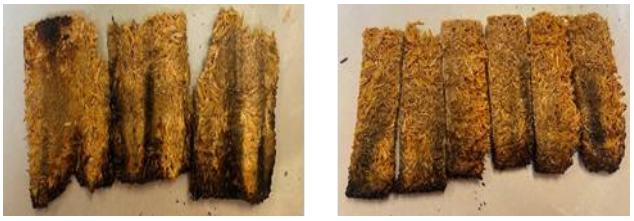


Figura 5. Materiales resultantes de la prueba de flamabilidad, en cascarilla nativa (Izq.) y cascarilla tratada (Der.).

Por su parte, la muestra con cascarilla tratada estuvo expuesta de igual manera los 15 min completos sin combustionar en su totalidad. La combustión inicio con cascarilla suelta en las orillas, sin embargo, una vez consumidas dichas fibras, el fuego se extinguió y solo adquirió una coloración negra en la zona de contacto con la fuente de ignición.

Conclusiones

En esta primera etapa del proyecto, se logra afirmar que la cascarilla de arroz como material generado a partir desechos provenientes de la agroindustria puede ser reciclado según las características físico químicas que presenta, y ello permite reemplazar fibras minerales.

Se valido que, dada la alta disponibilidad de dichas fibras en la agroindustria mexicana, su aprovechamiento basado en las buenas propiedades fisicoquímicas y de biodegradabilidad las hacen altamente competitivas con respecto a las fibras inorgánicas, considerando complementariamente su bajo costo, la energía requerida para su fabricación.

Se pudo comprobar que el pretratamiento con NaOH es fundamental para mejorar sus propiedades mecánicas y su capacidad de adhesión.

Referencias

Agunsoye J. y Aigbodion V. 2013 *Bagasse filled recycled polyethylene biocomposites: Morphological and mechanical properties study*, *Results Phys., 3*, 187-194. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.09.003

Armendáriz J. Vivar O. Rodrigo, (2021). Los biopolímeros en el sector de la construcción. Univ. Autónoma de Baja California. *CICDECH* Año 29, 178. Ed. Röod

Castilla Alan. (2019). El desarrollo arquitectónico del país y las políticas públicas jugarán un papel fundamental en el proceso de reorganización social. Real State Market & Lifestyle https://realestatemarket.com. mx/noticias/arquitectura/25838-80-de-los-mexicanos-viviran-en-zonas-urbanizadas-para-2050-estudio.

Fedearroz, (2019). Estadísticas del arroz, Federación nacional de arroceros - Fondo nacional del arroz. *Rev. Arroz,* 67(541).

Fenollar Gimeno, OÁ. (2015). Fibras naturales para materiales compuestos ecológicos. Green Composites. http://hdl.handle.net/10251/51991

Hernández P. Ricardo, Olarte P. Alfredo, Salgado D. René, Salgado D. Areli, Medrano Atenas, Martínez C. Fryda, (2023) (1). Manejo de la cascarilla de arroz como residuo postcosecha y su conversión en nanocelulos. *Mundo Nano* 16 (30), 1e-17e doi.org/10.22201/ceiich.24485691e. 2023.30.69697

Hernández P. Ricardo, Álvarez C. Alberto, Olarte P. Alfredo, Salgado D. Areli, (2023) (2). Obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha. Mundo nano. Rev. interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología versión On-line ISSN 2448-5691 *Mundo nano* 16 (30) Ciudad de México 2023 doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.30.69662

Llanos P., Oriana, Ríos N., Andrea, Jaramillo P., César A, & Rodríguez H., Luis, (2016). La cascarilla de arroz como una alternativa en procesos de descontaminación. Producción+Limpia,11(2),150-160. https://doi.org/10.22507/p ml.v11n2a12

López O., Verdu, A., & Lozano, R. (2016). Investigación sobre la construcción sostenible y su normalización. Madrid: Fundación general de la UPM.

Olmos, S., (2006). Apunte de morfología, fenología, eco fisiología, y mejoramiento genético del arroz, Cátedra de cultivos II, Facultad de Ciencias Agrarias, UNNE. Corrientes – Argentina. 9-11p.

Pastor A., Balbuena J., Cruz-Yusta M., Pavlovic I., Sánchez L., (2020). ZnO sobre ceniza de cáscara de arroz: un fotocatalizador sostenible para la purificación del aire urbano. XIII Reunión del Grupo Especializado de Química de Estado Sólido Sevilla, del 21-24 de junio Departamento de Química Inorgánica, Inst. Univ. de Inv. en Química Fina y Nanoquímica. IUNAN, Univ. de Córdoba.

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A. Y Guan, G., (2018). Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resour.* Conversa., 1: 32-43. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004

Piñeros O., (2009). Evaluación de la producción de etanol a partir de cascarilla de arroz pretratada con NaClO, mediante hidrólisis y fermentación simultáneas XIII congreso de Biotecnología y Bioingeniería VII Simposio internacional Producción de etanoles y levaduras. México.

Puerta Cortés, C., (2020). Valorización de la cascarilla de arroz en diferentes procesos industriales. Tecnológico de Antioquia, Inst Univ.

Segura C. Roger., (2019). Proy. Grado: Paneles de cielo raso fabricados con cascara de maní y cascara de huevo Univ. A Gran Colombia Facultad de Arquitectura Tecnólogo en Construcciones Arquitectónicas Bogotá

Zambrano-Zambrano Génesis; García-Macías Valery; o Cedeño-Palacios Carlos; Alcívar-Cedeño Ulbio. 2021. Aprovechamiento de la cascarilla de arroz *(Oryza sativa)* para la obtención de fibras de celulosa. Polo de Conocimiento Ed. 57 V. 6, 4 pp. 415-437. https://doi.org/10.23857/pc.v6i4.2572

Desarrollo de andamios poliméricos para ingeniería de tejidos por medio de métodos de fabricación avanzados

Vargas Merced Dafne Geraldine[1], San Martín Martínez Eduardo[2], Salazar Salazar Rodrigo[1], González Rodríguez Omar Alejandro[2]

[1]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, División Académica de Tecnología Ambiental, Emiliano Zapata S/N, El Tráfico, Ciudad Nicolás Romero, C.P.54400. México.
[2]IPN: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Calz Legaría No.699, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11500. CDMX.

*Autor para correspondencia: 21313033@utfv.edu.mx ORCID *: 0000-0002-9442-0780

Recibido:
29/abril/2024

Aceptado:
18/septiembre/2024

Palabras clave:
cartílago articular,
nanofibras,
andamios

Keywords:
articular cartilage,
nanofiber,
scaffold

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el desarrollo de andamios poliméricos para ingeniería de tejidos por medio de métodos de fabricación avanzados, el cual se realizó para evaluar la capacidad de los andamios poliméricos en la regeneración de cartílago articular, ya que este tiene una baja capacidad de regeneración, por lo que se han utilizado andamios de nanofibras debido a que estimula el nuevo crecimiento de tejidos, logrando imitar la naturaleza del cartílago articular. El objetivo del estudio fué investigar el potencial del ácido poliláctico (PLA) / Polietilenglicol (PEG) para desarrollar estructuras poliméricas a partir de biomateriales que puedan fungir como andamios para su aplicación en ingeniería de tejidos, el cual soporta la fricción celular de la médula ósea. Se utilizó la técnica de electrohilado para realizar las nanofibras y se realizaron pruebas mecánicas, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía óptica a los materiales obtenidos.

ABSTRACT

The present work showcases the development of polymeric scaffolds for tissue engineering through advanced manufacturing methods. It was conducted to evaluate the capacity of these polymeric scaffolds in the regeneration of articular cartilage, given its limited regenerative capabilities. Nanofiber scaffolds were employed as they stimulate tissue growth, effectively mimicking the nature of articular cartilage. The aim of the study was to investigate the potential of poly(lactic acid) (PLA)/Polyethylene glycol (PEG) to develop polymeric structures from biomaterials that could serve as scaffolds for tissue engineering, supporting cellular adhesion from bone marrow. The electrospinning technique was utilized to fabricate the nanofibers, followed by mechanical testing, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and optical microscopy analysis of the obtained materials.

Introducción

La ingeniería de tejidos se utiliza para sustituir funciones del tejido mediante la combinación de andamios, células y moléculas. Sin embargo, el impacto potencial de este campo es amplio: en el futuro, ya que los tejidos podrían reducir la necesidad de reemplazo de órganos que cumplan con las funciones vitales y de esta manera reproducir las mismas como lo hace el organismo humano, permitiendo a todos aquellos científicos el desarrollo de combinaciones de materiales sintéticos con células, logrando reemplazar los tejidos corporales dañados. (Ahmadian, 2023) Debido a estas ventajas sobresalientes, la ingeniería de tejidos a menudo se considera como un tratamiento médico ideal.

Cuando se presenta un dolor articular que es generado debido a la degeneración del cartílago es un problema que puede afectar a personas de todas las edades por lo que se han presentado nuevos avances utilizando la ingeniería de tejidos para nuevas técnicas de reparación del tejido. (Temenoff, 2000).

Existen tres formas de cartílago en el cuerpo; cartílago hialino o articular, cartílago fibroelástico (menisco) y cartílago elástico. El cartílago articular (AC) es aquel que cubre el extremo de los huesos largos en el lugar de la articulación. Por lo que juega un papel importante en la movilidad fisiológica de las articulaciones, el cartílago fibroelástico nos da soporte y unión de las estructuras entre sí y el cartílago elástico que brinda fuerza y elasticidad. (Frisbie, 2009).

Debido a la capacidad limitada que presenta el cartílago articular para su óptima reparación, el cartílago no puede restaurarse a su función y estructura normales, después de aquellos daños que son causados por enfermedades, accidentes, entre otros. Por lo que estas limitaciones nos han permitido el estudiar y examinar aquellos enfoques en la ingeniería de tejidos para así lograr regenerar defectos que se presentan en el cartílago (Shafiee, 2011). Si estos defectos no son tratados adecuadamente se puede progresar a osteoartritis (Frisbie, 2009) que es en donde, los condrocitos liberan factores anabólicos para así reparar las lesiones. Pero estos factores provocan alteraciones en el fenotipo de los condrocitos al momento de formar cartílago no funcional (fibrocartílago), el cual es más delgado que el AC normal y se degenera bajo presión mecánica. Ya existen varios estudios con evaluación in vitro e *in vivo* en donde se puede confirmar que los condrocitos tienen la capacidad de responder ante lesiones mecánicas, inestabilidad articular causados por factores genéticos, estímulos biológicos.

Los estímulos biológicos pueden ser con citoquinas, factores de crecimiento, y una diferenciación que puede contribuir a diversos cambios estructurales dadas en la matriz del cartílago. (Zhang, 2015).

Metodología

Materiales

Ácido poliláctico (PLA) (3052D, NatureWorks, EE. UU.),
Polietilenglicol (PEG) (P5413, Sigma-Aldrich, EE: UU.)
Cloroformo (06205, Fermont, México)

Procedimiento

Este procedimiento consistió en cuatro etapas: La primera etapa consiste en la impresión del andamio polimérico utilizando la impresora 3D Ultimaker. La segunda etapa es la realización de la solución polimérica. La tercera etapa es el proceso de electrohilado en donde se obtuvieron nanofibras y por último en la cuarta etapa se realizaron las caracterizaciones por FTIR, pruebas mecánicas y microscopía óptica.

Impresión 3D del andamio polimérico

Para la impresión del andamio se debe tomar en consideración que el polímero sea biocompatible, así como que no presente una reacción inmunológica al cuerpo por lo que se utilizó el ácido poli láctico (PLA) por que tiene alta resistencia a la tensión. El andamio se realizó con una estructura hexagonal (Figura 1) con la finalidad de que las nano fibras se incorporen al andamio de manera exitosa.

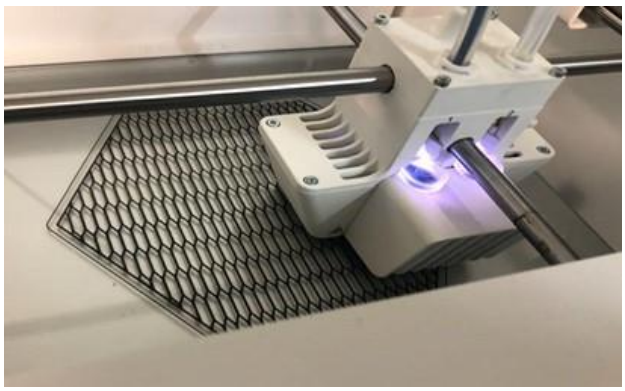


Figura 1. Impresión del andamio polimérico de PLA.

Solución Polimérica

Se hizo una solución polimérica de 3 mL de PLA/PEG a una concentración del 12% del polímero con cloroformo como disolvente al 100%, agitándolo de 600 a 800 rpm durante dos horas a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea.

Síntesis de nanofibras por electrohilado

La solución preparada se cargó en una jeringa de plástico de 10ml, con una punta de acero inoxidable y un diámetro de 13,05 mm, con un flujo de 1800 µ/h, en el equipo FLUIDNA TEK. Se ocupó un voltaje positivo 20 Kv y negativo 10 Kv, con una distancia de la punta al colector de 15 cm. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se utilizó el andamio polimérico como base para la deposición de nanofibras y se almacenaron para su análisis. (Figura 2).

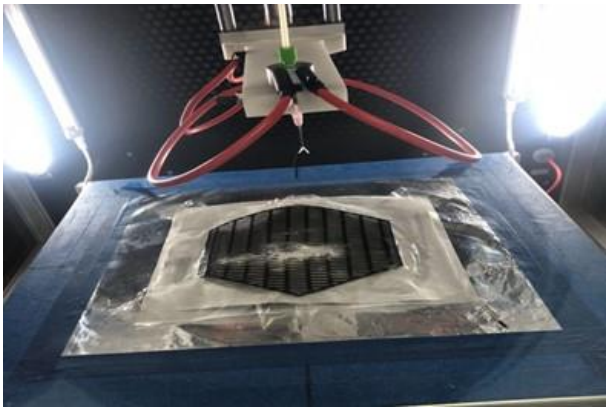


Figura 2. Proceso de electrohilado

Caracterización por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un FTIR en el equipo 630 (Agilent Technologies) para su análisis de los grupos funcionales que se pueden encontrar en las nanofibras. Para la preparación de la muestra, primero se limpió con etanol y un pañuelo hipo alergénico el lugar en donde se pondrá la muestra, posteriormente se le agregó la muestra de nanofibras de no más de 0.5 mm 2 cuando ya esté la muestra preparada se coloca en el software Agilent Resolutions Pro que arrojará datos estadísticos, para poder hacer el espectro en Origin.

Pruebas mecánicas

Para realizar la prueba de tracción en el texturómetro TA-XT2i (Texture Analyser) se recortaron seis muestras del andamio; tres en longitudinales y tres en transversales. Posteriormente con ayuda del calibrador de espesores modelo 547-500 s (mitutoyo) se realizaron diferentes mediciones de espesor (Tabla 1 y 2). Se procedió a realizar el ensayo con las siguientes condiciones: Distancia 32mm, fuerza 0.2 N y velocidad de ensayo 1.0 mm/s.

Por último, se procedió a recopilar los datos obtenidos en el texture analyser y a realizar los gráficos correspondientes para su posterior análisis.

Tabla 1. Fuerzas longitudinales.

Muestra	Largo	Ancho	Espesor
1	3.2 cm	1.8 cm	1.16 mm
2	3.2 cm	1.8 cm	1.16 mm
3	3.2 cm	1.8 cm	1.16 mm

Tabla 2. Fuerzas transversales.

Muestra	Largo	Ancho	Espesor
4	1.9 cm	3.2 cm	1.10 mm
5	1.9 cm	3.2 cm	1.10 mm
6	1.9 cm	3.2 cm	1.10 mm

Microscopía óptica

Se preparó una muestra para el microscopio Velab con un lente de 40x para la obtención de cinco imágenes que fueron tomadas en diferentes ubicaciones.

Resultados y discusión

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3 se muestran espectros FTIR de PLA/PEG. En el espectro mostrado, las bandas nítidas e intensas en 1140 cm y 1750 cm, se basan debido a la presencia de grupo éster carboxílico y éter que indican la formación exitosa de PLA/PEG.

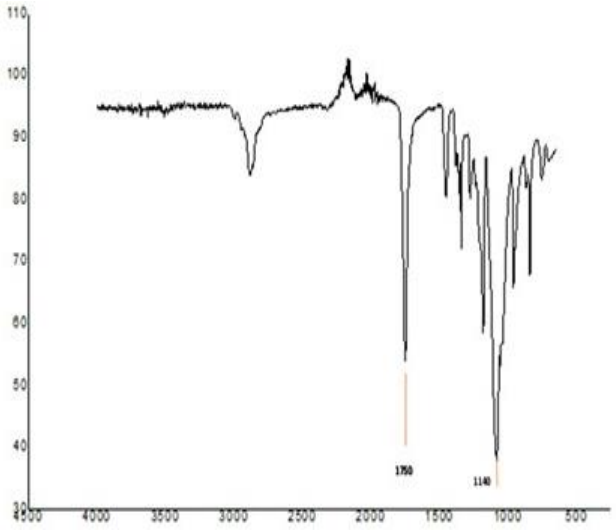


Figura 3. Espectro FTIR de PLA/PEG.

Pruebas mecánicas

En los esfuerzos longitudinales (figura 4) se puede observar la deformación de la malla hasta aproximadamente los 5 mm a partir de ahí se puede observar la deformación plástica en las uniones es decir las deformaciones permanentes.

En los esfuerzos transversales (figura 5) se observa el límite elástico, posteriormente se presenta un punto en donde comienza a caer (se puede ver una curva) este punto indica el comportamiento plástico ya que el material se sigue deformando, pero bajo la acción de un esfuerzo que se sigue presentando constantemente, después se presenta el esfuerzo máximo indicando el mayor esfuerzo que puede realizar el material antes de deformarse, por último, se presenta el punto de fractura.

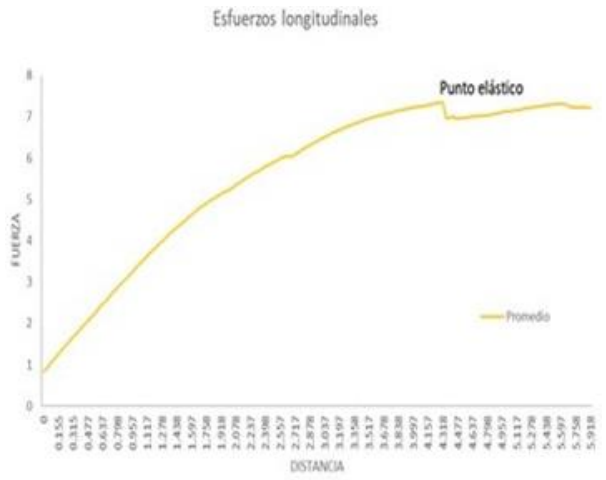


Figura 4. Esfuerzos longitudinales.

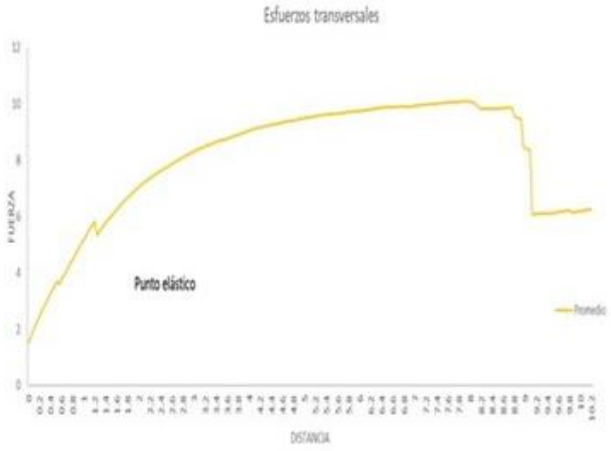


Figura 5. Esfuerzos longitudinales.

Microscopía óptica

En la figura 6 se observan nanofibras muy uniformes, casi no se presentan perlas esto puede deberse a su tamaño, según el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA (UNMDP-Conicet) las nanofibras tienden a ser más uniformes conforme incrementan su diámetro. También se puede apreciar que hay mayor acumulación de fibras entre los espacios de la malla a su vez los poros generados entre las fibras también se ven reducidos en estos sitios.

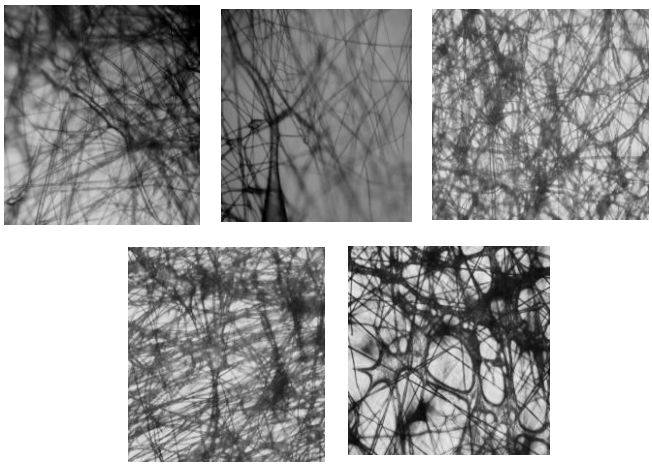


Figura 6. Microscopía óptica.

Conclusiones

Este trabajo analizó la aplicación de andamios poliméricos para mejorar la regeneración del cartílago articular con la técnica de electrohilado, obteniendo nanofibras de la mezcla polimérica PLA/PEG. El andamio impreso proporcionó una estructura adecuada para la adhesión de las nanofibras. Al variar parámetros como concentraciones, voltaje, flujo, distancia entre colector y aguja, se puede apreciar un efecto en tamaño de las nanofibras, así como su morfología; lo que puede ser aprovechado para la generación de andamios con condiciones óptimas para aplicaciones específicas de diversos tejidos.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por brindarme su apoyo incondicional para impulsarme a cumplir mis metas y objetivos. A mis asesores por transmitirme sus conocimientos, proporcionar su apoyo y confianza. Por último, agradezco al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) y a la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez.

Referencias

Ahmadian, E., Eftekhari, A., Janas, D., & Vahedi, P. (2023). Nanofiber scaffolds based on extracellular matrix for articular cartilage engineering: A perspective. *In Nanotheranostics* (Vol. 7, Issue 1, pp. 61–69).

Frisbie, D. D., Lu, Y., Kawcak, C. E., Dicarlo, E. F., Binette, F., &Mcilwraith, C. W. (2009). *In Vivo* Evaluation of Autologous Cartilage Fragment-Loaded Scaffolds Implanted into Equine Articular Defects.

Shafiee, A., Soleimani, M., Chamheidari, G. A., Seyedjafari, E., Dodel,M., Atashi, A., & Gheisari, Y. (2011). Electrospun nanofiber-based regeneration of cartilage enhanced by mesenchymal stem cells. *Journal of Biomedical Materials Research* - Part A, 99 A (3), 467–478.

Temeno, J. S., & Mikos, A. G. (2000). Review: tissue engineering for regeneration of articular cartilage. *In Biomaterials* (Vol. 21).

Zhang, Z. (2015). Chondrons and the Pericellular Matrix of Chondrocytes. *Tissue Engineering* - Part B: Reviews, 21(3), 267–277.

Nanofibras poliméricas con propiedades superhidrofóbicas

Reyes Santamaria Catherine Nicolle[1]*, Sanabria Mafaile Juan[2], Salazar Salazar Rodrigo[1]

[1]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Emiliano Zapata S/N, El Trafico, 54400 Cdad. Nicolas Romero, México,
[2]IPN: Centro de Investigación en ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, calz. Legaria No. 699, Miguel Hidalgo, Cuidad de México.

*Autor para correspondencia: 21313029@utfv.edu.mx ORCID *: 0009-0007-1142-6794

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
20/octubre/2024

Palabras clave:
Electrohilado,
ángulo de contacto,
superficies
superhidrofóbicas

Keywords:
Electrospinning,
contact angle,
superhydrophobic surfaces

RESUMEN

Las superficies superhidrofóbicas han captado el interés científico en esta área de investigación debido a su extrema repelencia al agua y a cualquier otro líquido. En este trabajo de investigación, se realizaron pruebas preliminares para el desarrollo de nanofibras superhidrofóbicas mediante el método de sol-gel y la técnica de electrohilado. Se seleccionaron polímeros que sean hidrofóbicos; como el poliestireno (PS) y el cloruro de polivinilo (PVC). La superhidrofobicidad se caracterizó mediante la medición del ángulo de contacto estático (ACE) con gotas de agua corriente de 15 µl. Se obtuvieron ACE de 155.34° demostrando que es una superficie superhidrofóbica con una relación de polímero PS:PVC de 65:35.

ABSTRACT

Superhydrophobic surfaces have attracted scientific interest in this area of research due to their extreme repellency to water and any other liquid. In this research work, preliminary tests were carried out for the development of superhydrophobic nanofibers using the sol-gel method and electrospinning technique. Polymers were selected that are hydrophobic; such as polystyrene (PS) and polyvinyl chloride (PVC). Superhydrophobicity was characterized by measuring the static contact angle (CEA) with 15 µL tap water droplets. ACEs of 155.34° were obtained demonstrating that it is a superhydrophobic surface with a PS:PVC polymer ratio of 65:35

Introducción

Las superficies superhidrofóbicas son aquellas que se basan en el concepto químico de repeler el agua. La hidrofobia es un término derivado del griego «hydro», que significa agua, y «phobos», que significa miedo. (Kumar Sur, 2022).

Para que un recubrimiento o superficie superhidrofóbica (SSH) se considere repelente a un líquido debe tener un ángulo de contacto estático mayor a 150°, y un ángulo de deslizamiento menor a 10°, de tal forma que una gota de agua depositada en un SSH luce como una esfera casi perfecta y ruedan fácilmente sobre la superficie de ésta. (Pablo et al., 2020) Ver figura 1.

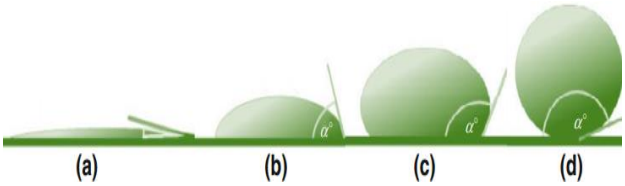


Figura 1. Recubrimiento o superficie superhidrofóbica.

Las gotas de agua que ruedan sobre las superficies superhidrofóbicas, tienden a recoger y/o eliminar la suciedad a medida que avanza, de manera que da como resultado su gran capacidad de autolimpieza. (Rothstein, 2010).

Metodología

Sustancias químicas

Sigma-Aldrich ®

PS (poliestireno) PM:(400.000 g/mol) de la marca Sigma-Aldrich ®

DMF (dimetilformamida), (ρ=0.944gr/ml) de la marca Sigma-Aldrich ®

THF (tetrahidrofurano), (ρ=0.889gr/ml) de la marca Meyer ®

Síntesis por el método Sol-Gel

A parir de los precursores PS y PVC se realizaron soluciones con relación porcentual en peso al 10 % de polímero y con una proporción de 50:50 de disolventes. Se elaboraron soluciones poliméricas, disolviendo el PS en solvente THF en agitación constante a 600 rpm durante 1 hora. Posteriormente se añadió a las soluciones el PVC a una agitación constante a 1200 rpm, después de transcurrir el tiempo se añadió DMF manteniendo la agitación constante. Cuando las soluciones quedaron totalmente homogéneas se llevaron a una agitación por ultrasonido por 30 minutos en el equipo "Elmasonic TI-H 10 mit Lochdeckeleinsatz", con 25 kHz de frecuencia.

Se prepararon diferentes concentraciones y relaciones de solución, esto con el propósito de estudiar cual tuvo mejor superhidrofobicidad.

Técnica de electrohilado

Para el proceso de electrohilado se utilizaron jeringas de plástico desechables de 5 ml. Se procede a cargar la jeringa con las diferentes relaciones poliméricas, posteriormente se monta en la bomba de inyección del "equipo ensamblado". Se procede a forrar el plato colector de cobre con papel aluminio y a colocar los caimanes para generar el campo eléctrico; así estableciendo los parámetros del proceso como la velocidad del flujo, voltaje, diámetro y distancia (Fig. 2). El equipo de electrohilado se ajustó a un voltaje de 10 kV y 15 kV, con una velocidad de flujo de 1 ml/h, 1.5 ml/h y 2 ml/h, y la distancia de la punta de la aguja al plato colector fue establecida a 10cm y 15cm, el diámetro de la jeringa se mantuvo constante a 12.36 mm; y comienza a efectuarse el proceso de electrohilado.

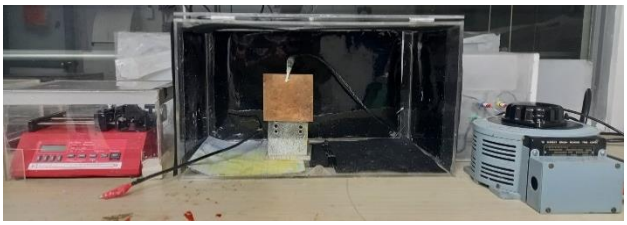


Figura 2. Electrospinning "Equipo ensamblado" del laboratorio de biomateriales de CICATA-IPN, Unidad Legaria.

Técnicas de caracterizaciones

Estudio de hidrofobicidad

Las mediciones del ángulo de contacto estático de las fibras hidrofóbicas/superhidrofóbicas se realizaron mediante el método de la gota sésil utilizando una micropipeta y agua corriente. El volumen de las gotas de agua fue de 15 µl, todas estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Las imágenes de las gotas de capturaron con una cámara DSLR (Nikon D5300) con lente macro (AF-S DX Micro-NIKKOR 40mm f/2.8G) y un tubo de extensión macro (Fotodiox, 49 mm),(Sanabria-Mafaile et al., 2020). Posteriormente se utilizó el Software ImageJ para analizar las imágenes y calcular los valores del ángulo de contacto estático. (Stalder et al., 2006).

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la superficie de las muestras se analizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Las observaciones fueron realizadas en el equipo JOEL modelo JSM-6390LV, Scanning Electron Microscope dotado de dispersión de energía de rayos X.

Previamente, las muestras se recubrieron con oro mediante pulverización catódica Denton Vacuum. Las micrografías se tomaron empleando un voltaje acelerador de 5 kV y 10 kV. El análisis del diámetro de las nanofibras se realizó mediante el software ImageJ.

Resultados y discusión

Conductividad

La tabla 1 muestra los resultados de la conductividad para las relaciones de solventes THF:DMF. Se observa que cuando se añade cierta cantidad de DMF a la solución polimérica la conductividad se incrementa. A pesar de que la variación es mínima en sus valorares de su conductividad esta tiene influencia en los resultados de las nanofibras.

Se sabe que el solvente cumple dos roles importantes dentro del proceso de electrohilado: en primer lugar, disolver las moléculas del polímero para formar el chorro con carga eléctrica y, en segundo lugar, llevar las moléculas de polímero disuelto hasta el colector, por lo que podemos decir que para la relación 50:50 se obtuvieron y se visualizaron las mejores nanofibras.

Tabla 1. Conductividad de relación solventes.

(THF:DMF) (PS al 10%wt)	Conductividad (µS/cm)
50:50	0.30
35:65	0.40
25:75	0.47

Tomando en cuenta la relación de solventes al 50:50, se procede a realizar diferentes relaciones de polímeros en la concentración de solución.

En la tabla 2 se puede observar que las diferentes relaciones de polímeros que presentan mayores concentraciones de PVC incrementan la conductividad a pesar de que estuvieron en las mismas condiciones de elaboración.

Estos valores afirman que la conductividad depende de la concentración de la solución y del tipo de polímero que se está utilizando.

Si la solución está muy concentrada entonces las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la solución a través del conducto capilar.

Tabla 2. Conductividad relación polímeros.

(PS:PVC) al 10%wt	Conductividad (µS/cm)
100:0	0.350
75:25	0.870
65:35	1.280
50:50	1.480
35:65	1.945
25:75	4.438
0:100	3.315

Caracterización por ángulo de contacto estático

Las mediciones del ángulo de contacto se realizan en una superficie plana de la muestra. Las imágenes capturadas de las muestras generaron una serie de datos en el software ImageJ, que nos ayudan a determinar el (ACE), donde se puede evaluar el grado de hidrofobicidad. En la tabla 3 se observa que las relaciones de polímeros se realizaron para determinar la superhidrofobicidad en las nanofibras poliméricas. Para la relación de polímeros de 65:35 (PS:PVC) se obtuvo un ángulo de contacto estático de 155.34°, por lo que podríamos considerar a esta muestra como nanofibras superhidrofóbicas. También se observa que para la relación 0:100 se obtiene la propiedad superhidrofóbica ya que para esta relación presenta un ACE de 153.96°.

Tabla 3. Valores de mediciones de (ACE) medidas en ImageJ.

Relaciones de polímeros PS:PVC							
Relación	100:0	75:25	65:35	50:50	35:65	25:75	0:100
ACE (°)	146.32	148.68	155.34	144.51	148.22	148.11	153.96

Un nuevo método basado en serpientes B-spline (contornos) para medir ángulos de contacto de alta precisión.Imágenes capturadas de gotas de agua analizadas en el software ImageJ.

Análisis morfológico SEM

La morfología de las nanofibras revela superficies homogéneas y no homogéneas debido a las relaciones de polímeros existentes en la matriz polimérica como se pueden observar en la figura 3. También se puede observar en las micrografías que no existen cuentas, esto favorece a que las nanofibras sean continuas y de diámetro constante.

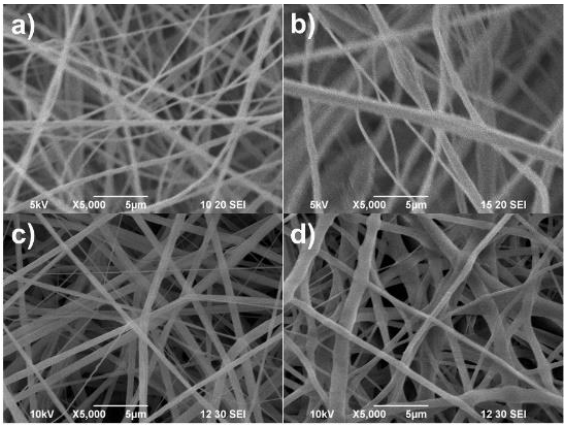


Figura 3. Micrografías SEM para las relaciones PS:PVC (a) Relación 100:00, (b) relación 65:35, (c) relación 25:75 y (d) relación 00:100

La figura 3 (a) muestra la morfología de las fibras que fueron obtenidas del PS (100:00), se observan fibras homogéneas de diámetro de aproximadamente de 0.605 µm (605 nm) lográndose ángulos de contacto de 146.32°.

Como se describió anteriormente, para una relación de polímero 65:35 se obtuvo un ACE de 155.34°, esto se puede relacionar con el diámetro de las fibras ya que para este caso se obtuvieron diámetros de 1.482 µm (ver figura 3 (b). También, observamos que se pueden obtener nanofibras superhidrofóbicas cuando se llegan a relacionar los polímeros a ciertas relaciones controladas como se exhibe en la figura 3 (c). En esta micrografía se obtuvieron fibras de 0.418 µm (418 nm) para una relación de polímeros de 25:75. La figura 3 (d) muestra fibras que forman crosslink (entrecruzamiento), en este tipo de entrecruzamiento ayuda a que la membrana sea más resistente a esfuerzos de tensión, este efecto se observa teniendo como mezcla polimérica al PVC (00:100). Esta superficie mostró un ACE de 153.96°, esto puede relacionarse con las propiedades que presenta el PVC como material hidrofóbico.

Conclusiones

El electrohilado es una técnica económica para la fabricación de micro/nanofibras, que permite ajustar las características que se desee en las fibras a través de modificaciones en los parámetros básicos de ejecución.

La conductividad no mostró efecto significativo en la variable de respuesta ángulo de contacto estático, pero se vio afectada por el incremento de la relación de PVC con respecto al PS.

Los parámetros encontrados que nos favorecieron para la producción de las nanofibras fueron: concentración del polímero de 10 wt%, voltaje aplicado 15 kV, velocidad de flujo a 1 ml/h, distancia de la aguja al plato colector a 15 cm, diámetro de la jeringa a 12.36 mm.

La morfología de las nanofibras electrohiladas es influenciada por tres parámetros principales son la concentración de solución, parámetros del proceso y los parámetros ambientales. Con un voltaje de 10 kV se puede apreciar a detalle las nanofibras.

Estos resultados de pruebas preliminares deben ser validados mediante un diseño experimental en Design Expert, para futuras investigaciones y reportes en revistas de alto impacto.

Agradecimientos

En primer lugar, le agradezco a mi mamá que siempre me ha brindado su apoyo incondicional para poder cumplir todos mis objetivos personales y académicos. Con su cariño me ha impulsado siempre a perseguir mis metas y nunca abandonarlas frente a las adversidades. Les agradezco muy profundamente a mis asesores por su dedicación y paciencia, sin sus palabras y correcciones precisas no hubiese podido lograr llegar a esta instancia tan anhelada. Gracias por su guía y todos sus consejos, los llevaré grabados para siempre en la memoria en mi futuro profesional. Por último, agradecer a la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez y al Centro de Investigación en Ciencia aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA Legaria) que me ha exigido tanto, pero al mismo tiempo me ha permitido obtener conocimientos.

Referencias

Kumar Sur, U. (2022). Behaviour of water at hydrophobic interfaces. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 348). Elsevier B.V.

Pablo, J., Andujo, B., & Cornejo Monroy, D. (2020). *Revisión de literatura sobre pruebas de durabilidad de recubrimientos superhidrofóbicos*.

Rothstein, J. P. (2010). Slip on superhydrophobic surfaces. In *Annual Review of Fluid Mechanics* (Vol. 42, pp. 89–109).

Sanabria-Mafaile, J., San Martin-Martinez, E., & Cruz-Orea, A. (2020). Thermal properties of superhydrophobic films applied in ceramic tiles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *607*.

Stalder, A. F., Kulik, G., Sage, D., Barbieri, L., & Hoffmann, P. (2006). A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *286*(1–3), 92–103.

Estudios de la evaluación de diversos soportes poliméricos para la elaboración de una membrana polimérica de inclusión (PIM)

Marcial Gutiérrez Jessica, Páez Hernández María Elena, Rodríguez Ávila José Antonio, Camacho Mendoza Rosa Luz, Pérez Silva Irma*

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: iperez@uaeh.edu.mx ORCID *: 0000-0001-7600-6706

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
20/septiembre/2024

Palabras clave:
Membrana,
soporte,
polímero

Keywords:
Membrane,
support,
polymer

RESUMEN

En la actualidad, el uso de membranas poliméricas de inclusión (PIM) se han convertido en una alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados debido a su versatilidad y bajo costo de aplicación. Considerando esto, es importante contar con diversas alternativas de soportes poliméricos que permitan su implementación, por lo que en el presente trabajo se evaluó su efecto en una PIM combinando triacetato de celulosa con poliestireno recuperado. Para lograr lo anterior, se desarrollaron varias membranas variando la composición del polímero soporte para su posterior evaluación morfológica, de estabilidad y capacidad de extracción. Con lo anterior se pudo encontrar que la membrana que presenta una mejor configuración es aquella que tiene mayor porcentaje de poliestireno.

ABSTRACT

Currently, polymer inclusion membrane (PIM) has been an alternative for the treatment of contaminated effluents due to this versatility and low cost. Considering this, different alternatives to polymeric support are necessary. In this work, we evaluated the effect of the polymeric support of a PIM of triacetate of cellulose with recovery polystyrene. For this, different compositions of support polymer of the membranes were developed. Morphologic, stability and extraction capacity were evaluated. The membrane with a major amount of polystyrene is the one that presents the best stability.

Introducción

Los procesos de separación permiten purificar, enriquecer o refinar productos dentro de los cuales se encuentran las membranas (Nath, 2017). Una membrana es una barrera utilizada para el transporte selectivo de sustancias que se mueven a través de ellas por lo que han sido ampliamente utilizadas en campos como separación de gases, hemodiálisis filtración, purificación de agua, etc. (Huhn Ibarra, 2019; Nunes et., 2020).

Ya que las membranas pueden tener una composición química muy diversa, pueden clasificarse como naturales, biológicas y sintéticas. Este último grupo tiene una subdivisión que se conforma por inorgánicas, poliméricas compuestas y líquidas (Asociación Española de Desalación y Reutilización, 2020).

Las membranas líquidas como su nombre lo dicen consiste en una fase líquida situada entre otras fases inmiscibles (alimentación y descarga). Las especies químicas presentes en la fase de alimentación pasan a través de la membrana siempre que compartan cierta solubilidad con esta, mientras que el transporte dependerá de lo que se tenga en la fase de descarga (Mengual et al., 1987). Dentro de este tipo de membranas se encuentran las membranas liquidas de volumen, de emulsión, soportadas y membranas poliméricas de inclusión siendo estas de las más utilizadas debido a su estabilidad (Noble, 1987).

Las membranas poliméricas de inclusión (PIM) han sido empleadas para la elaboración de electrodos y tratamiento de diversos efluentes, principalmente para la remoción de pequeñas moléculas (ácido láctico, aminoácidos, etc.), iones metálicos (níquel, cobre, cobalto, zinc, oro, plomo, etc.) y aniones inorgánicos (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, NO_3^-, etc) debido a que han demostrado ser amigables con el medio ambiente y de bajo costo (Garder, 2006; Nghiem, 2006; Jha *et al*., 2020; Keskin, et. al., 2021).

Se puede definir a las PIM como películas delgadas que elaboradas por tres componentes: un plastificante el cual le proporciona flexibilidad y elasticidad a la membrana, al mismo tiempo que permite un incremento en su estabilidad física y química debido a la reducción de las fuerzas intermoleculares que presentan las cadenas poliméricas del soporte. Un agente extractante o acarreador inmovilizado en toda la matriz polimérica lo cual le permite tener una buena eficiencia en el transporte de diversas especies químicas al mismo tiempo que permite una extracción selectiva de diversas especies químicas de interés debido a su capacidad de actuar como intercambiador de iones, agente de solvatación, etc,

Por último, un soporte polimérico que le proporciona durabilidad, resistencia mecánica a la PIM (Godínez Seoane et al., 2014; Keskin et al., 2021).

Los polímeros que se emplean principalmente para la elaboración de las PIM son termoplásticos, los cuales son hebras de polímero lineales sin entrecruzamiento con una alta solubilidad en disolventes orgánicos y la posibilidad de formar películas delgadas gracias a la combinación de fuerzas intermoleculares y el proceso de entrelazamiento (Nghiem et al., 2006). Dentro de los polímeros que se han empleado hasta el momento se encuentra el difluoruro de polivinilo (PVDF), polifluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), propionato de acetato de celulosa (CAP), tribenzoato de celulosa (CTB), acetato butirato de celulosa (CAB), Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato) (PBAT), poliacrilonitrilo (PAN), politetrafluoroetileno (PTFE), polietersulfona (PES), polipropileno (PP) y poliestireno (Pts) siendo los más utilizados el cloruro de polivinilo (PVC) y triacetato de celulosa (CTA) (Nghiem et al., 2006; Keskin et al., 2021). El CTA es un polímero de origen natural con una estructura cristalina y carácter polar debido a que puede formar enlaces de hidrógeno orientados con grupos hidroxilo y acetilo lo cual puede ocasionar su hidrolisis cuando se encuentra en medios drásticos disminuyendo así su estabilidad (Nghiem et al., 2006). Se ha observado que una alternativa que permite mejorar las propiedades de los polímeros consiste en la combinación de diversos materiales termoplásticos lo cual les puede proporcionar rigidez y resistencia (Saeed et al., 2021).

Considerando lo anterior, en este trabajo se propone realizar diversos soportes poliméricos para la realización de una PIM empleando CTA y poliestireno expandido recuperado de envases de alimentos (Pst) el cual es un material ligero, económico, duradero y versátil (Ellouza et at., 2020); esto debido a que se pueden modificar las propiedades fisicoquímicas de los polímeros y su comportamiento con los otros componentes. La eficiencia de este reforzamiento fue evaluada mediante un estudio morfológico y de estabilidad de la PIM así como su capacidad de extracción.

Metodología

Elaboración de las membranas poliméricas de inclusión (PIM)

Para la elaboración de las PIM primeramente se utilizarón 5 mL de diclorometano (DCM, Meyer ≥ 99.5%) para preparar una solución polímerica compuesta por triacetato de celulosa (CTA, Aldrich) y poliestireno expandido recuperado de empaques de comida (Pst).

En las composiciónes mostradas en la Tabla 1. A cada una de estas soluciones se les adiciono el 1% de nitrofeniloctiléter (NPOE, Fluka Analytical > 99%) y el 12% de de agente extractante (Aliquat 336, Aldrich) con la finalidad de proporcionarle la flexibilidad y la selectividad adecuada a la membrana. Esta solución fue vertida en una caja petri para su evaporación a temperatura ambiente (Ling et al., 2017). Este procedimiento se puede observar en la figura 1.

Tabla 1. Composición de la solución polimerica empleada en la elaboración de las diversas PIM.

PIM	Polímero	Concentración (%$^{m}/_{v}$)
1	CTA/Pst*	0/14
2		0.4/10
3		0.8/6
4		1.2/2
5		1.4/0

*CTA: Triacetato de celulosa (sigma aldrich PM; Pst: Poliestireno recuperado de envases de alimentos,

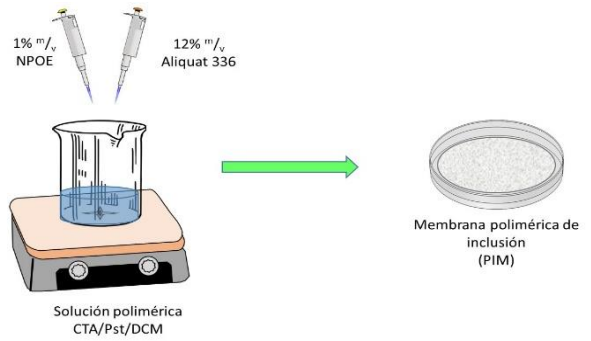


Figura 1. Elaboración de las PIM.

Cada una de las PIM resultantes se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM) con un equipo JEOL JSM-6300 empleando un recubrimiento de oro un potencial de 20 KV. La hidrofobicidad de la membrana fue determinada mediante una aproximación del ángulo de contacto al colocar una gota de 3 µL en diferentes puntos de las PIM y su análisis mediante un microscopio digital.

La porosidad fue determinada mediante un método gravimétrico (Ahmad et al., 2018); el porcentaje de porosidad (Ø) fue calculado mediante la ecuación 1. Para lograr lo anterior, se sumergieron 2.5 cm^2 de cada una de las membranas elaboradas en un volumen de 10 mL de agua desionizada a temperatura ambiente por 24 h.

Posteriormente se determinó el peso de la membrana húmeda (P_{humeda}) y seca (P_{seca}) eliminando el exceso de agua de cada membrana y secándola a 45 °C por 2h.

Es importante mencionar que δ_w es la densidad del agua ($^{g}/_{cm^3}$), A el área de contacto (cm^2) y L el espesor de la membrana (cm).

$$\emptyset = \frac{P_{humeda} - P_{seca}}{\delta_w AL} \qquad (1)$$

Para determinar la estabilidad quìmica de las PIM a medios acidos y basicos, 2.5 cm^2 de cada membrana fueron sumergidos en 10 mL de una solución de ácido nítrico (HNO_3, J.T. Baker 69-70%), ácido clorhídrico (HCl, J.T. Baker 36.5-38%) e hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich ≥ 98%) con una concentración 1M por un intervalo de 24h con la finalidad de determinar el peso antes y después del contacto con las diversas soluciones (ecuación 2) (Kunene et al., 2020).

$$\%P_{perdido} = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{final}} \times 100 \qquad (2)$$

Pruebas de extracción

La eficiencia de extracción fue evaluada al poner en contacto un área de 5 cm^2 de membrana en 5 mL de una solución de 400 $^{mg}/_{L}$ de ácido acetilsalicílico (AAS) en un sistema batch.

El AAS inicial y final fue determinado a una longitud de onda de 526 nm por espectrometría visible en un equipo Lambda 40 (Perkin-Elmer, S.A de C.V.) mediante la formación de un complejo de salicilato de hierro [$(C_6H_4(OH)COO)_3Fe$] obtenido a partir de adicionar 30 µL de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma > 98%) 1M a 3 mL de una solución que contenía el AAS (Lavania, 2020). Cada experimento se llevó a cabo por triplicado.

Resultados y discusión

Caracterización de las PIM

Morfología

Como se mencionó anteriormente, una de las maneras en las cuales se puede incrementar la resistencia de un material polimérico como el CTA es reforzarlos mediante el uso de termoplásticos. Considerando esto, se evaluaron diferentes concentraciones de polímeros para la elaboración del soporte de la PIM, tal y como se describió en la metodología (Tabla 1).

Cada una de estas membranas fue sometida a una inspección visual (Figura 2) obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de las diferentes membranas poliméricas de inclusión elaboradas.

PIM*	Flexibilidad	Estabilidad física
1	Ligera	Alta
2	Ligera	Alta
3	Media	Media
4	Alta	Baja
5	Alta	Alta

*Composición de la PIM: 12% de agente extractante (aliquat 336), 1% de plastificante (NPOE) y diferentes proporciones de polímero soporte.

Como se puede observar, debido a que el Pst es un termoplástico rígido (Turner, 2020) las PIM que contienen a este polímero en mayor proporción (membrana 1 y 2) muestran una menor flexibilidad que las elaboradas con el CTA (membranas 4 y 5). Lo anterior puede atribuirse a la posible separación que realiza el agente extractante en los enlaces de los grupos hidroxilo y acetilo del CTA lo cual permite que este actúe también como plastificante (Pereira et al., 2009).

En la figura 2 también se puede observar que cuando no se emplean 2 polímeros diferentes como soportes en la PIM se puede observar una estabilidad alta y con superficie uniforme (Figura 2a y 2e), mientras que esta estabilidad y la homogeneidad se pierde conforme aumenta la cantidad de CTA y disminuye la de Pst (Figura 2c y 2d) haciendo posible su combinación con 0.4/10 $\%^{m}/_{v}$ de CTA/Pst lo cual puede deberse a la adición interfacial que existente entre los polímeros (Saeed et al., 2021).

Ángulo de contacto

La hidrofobicidad de una membrana depende del ángulo de contacto, valores superiores a 90^0 son indicativos de una membrana hidrofóbica, mientras que con ángulos inferiores se tiene una membrana hidrofílica (Soo et al., 2021). En este estudio todas las membranas obtenidas muestran un carácter hidrofílico (Tabla 3), lo cual favorece la interacción entre el analito y la membrana (Chengyi et al., 2020).

Tabla 3. Ángulo de contacto de las diversas PIM elaboradas.

PIM	Ángulos de contacto (^{0}) *
1	30.00 (4.71)
2	35.40 (5.51)
3	29.80 (4.23)
4	34.00 (2.08)
5	50.60 (6.49)

*CV entre paréntesis.

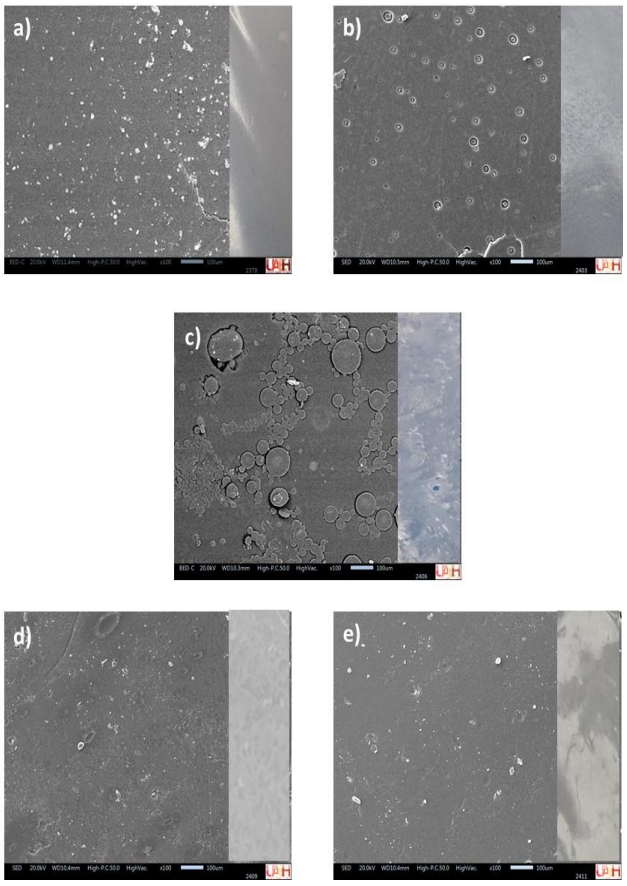


Figura 2. Análisis físico y de microscopía electrónica de barrido de las diferentes PIM obtenidas. Composición de las membranas 12% de agente extractante, 1 % de plastificante, porcentaje de soporte polimérico empleado (CTA/Pst) **A.** 0/14, **B.** 0.4/10 **C.** 0.8/6, **D.** 1.2/2, E 1.4/0.

Porcentaje de la porosidad

La estructura de la PIM depende de la conformación de cada uno de sus componentes.

Una forma de conocer esto es la porosidad, ya que esta depende la separación que existe entre las cadenas poliméricas, el plastificante y el acarreador (Fontàs et al., 2007).

Como puede observarse en la tabla 4 el incremento de CTA en la membrana permite tener un mayor porcentaje de porosidad causado probablemente por las fuerzas de repulsión entre el Pst y el CTA, condición que desaparece en la PIM 5 (Trisnawati et al., 2023).

Tabla 4. Porcentaje de porosidad de las diferentes membranas poliméricas de inclusión elaboradas.

PIM	Porosidad* (%)
1	18.17 (5.73)
2	25.77 (3.36)
3	30.80 (9.34)
4	54.00 (5.10)
5	32.90 (10.50)

*CV entre paréntesis.

Estabilidad Química

Si bien, el CTA es uno de los polimeros mayormente empleados en la elaboración de las PIM debido a su facil manipulación y disponibilidad se sabe que tiene una baja estabilidad en valores extremos de pH (Gardener et al., 2004). Debido a lo anterior se evaluó la estabilidad quimica de las diversas PIM elaboradas en condiciones alcalinas y acidas con los resultados de la figura 3. Se puede observar que todas las PIM mantienen una mayor estabilidad en medios ácidos y sin un cambio perceptible a su estructura a diferencia de lo que se tiene en medios básicos. Es importante mencionar que en casi todos los casos, la estabilidad quimica de la membrana aumenta conforme lo hace la cantidad de Pst empleado en la elaboración del soporte lo cual puede ser debido a la hidrolisis del CTA (Gardner et al., 2004). Mientras que en presencia de HCl la pérdida de masa es superior a la obtenida con HNO_3 debido probablemente a la degradación del CTA presente en la PIM (Wang y fan, 2023).

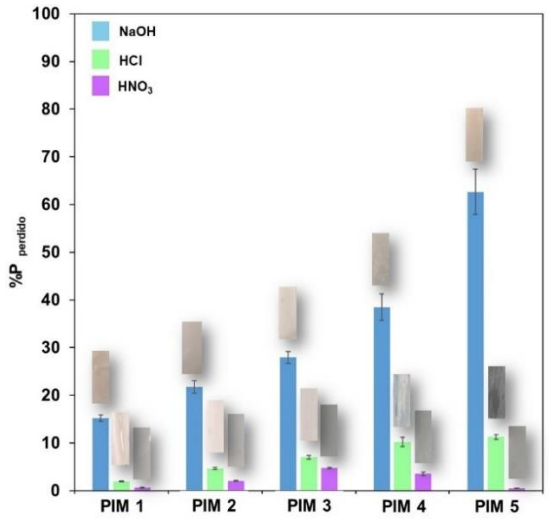


Figura 3. Estabilidad química de las diferentes PIM obtenidas frente a diferentes medios (HNO_3, HCl y NaOH). Composición de las membranas 12% de agente extractante, 1 % de plastificante, porcentaje de soporte polimérico empleado (CTA/Pst): PIM 1, 0/14; PIM, 2 0.4/10; PIM, 3 0.8/6; PIM 4 1.2/2; PIM, 5 1.4/0.

Pruebas de extracción

Como puede observarse hasta el momento, el grado de reforzamiento en la PIM ocasiona diversos cambios en la morfología y resistencia de las membranas. Con la finalidad de evaluar la influencia de estos parámetros en la extracción de analitos se empleó un contaminante emergente como el ácido acetilsalicílico (AAS), el cual en elevadas concentraciones puede ocasionar hipertermia, déficit neurológico, convulsiones, coma, edema pulmonar, hipotensión, falla renal aguda y trastornos hidroelectrolíticos severos (Sepúlveda et al., 2018). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.

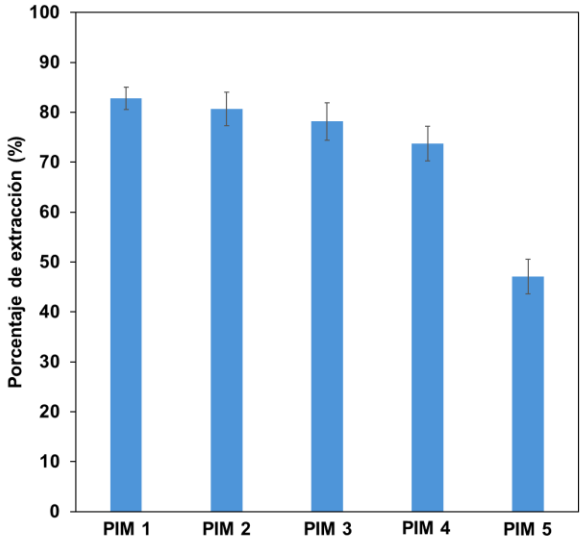


Figura 4. Porcentaje de extracción de las diversas PIM elaboradas. Condiciones de experimentación 400 ppm de AAS a 8hr de extracción.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos se observó que los soportes poliméricos empleados en la elaboración de la PIM influyen directamente en su morfología y propiedades fisicoquímicas.

Es importante mencionar que si bien, el encargado de llevar a cabo la extracción y transporte de las diferentes especies químicas es el agente extractante, el soporte polimérico también tiene un papel preponderante en este proceso, ya que, si la PIM no presenta una buena estabilidad tanto mecánica como química, el flujo del analito a través de esta no se llevará a cabo de manera adecuada lo cual puede limitar su aplicación.

Dentro de los resultados obtenidos se pudo observar que las membranas que presentaron una menor estabilidad a los cambios de pH son aquellas que contienen una mayor cantidad de CTA.

Lo cual podría atribuirse al hidrolisis que presenta a estas condiciones, mientras que aquellas que tienen una mayor rigidez son las PIM de Pst debido a su naturaleza. Todo esto permite concluir es factible emplearlo como soporte polimérico, ya que puede mantener su estabilidad y eficiencia y bajo costo de elaboración y amigable con el medio ambiente ya que además de reducir el consumo de disolventes puede realizarse a partir de materiales reciclados.

Referencias

Ahmad T., Guria C. y Mandal A. (2018). Synthesis, characterization and performance studies of mixed-matrix poly(vinyl chloride)-bentonite ultrafiltration membrane for the treatment of saline oily wastewater, Process *Safety and Environmental Protection*, 116, 703-717. https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.033.

Asociación Española de Desalación y Reutilización. (11 de febrero de 2020). Tipos de membranas. https://aedyr.com/tipos-membranas/

Chengyi, Z., Yingxin, M., Song, Z., Wen, Z. y Yuxin, W., (2020). Lithium extraction from synthetic brine with high Mg2+/Li+ ratio using the polymer inclusion membrane. *Desalination*, 496, 114710. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114710

Ellouze A., Jesson D. y Ben Cheikh R. (2020). The effect of thermal treatment on the properties of expanded polystyrene. *Polym Eng Sci,* 60, 2710-2723. https://doi.org/10.1002/pen.25502

Fontàs C., Tayeb R., Dhahbi M., Gaudichet E., Thominette F., Roy P., Steenkeste K., Marie-Pierre Fontaine-Aupart, Tingry S., Tronel-Peyroz E. y Seta P. (2007). Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised, *Journal of Membrane Science*, 290(1-2), 62-72. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.019

Gardner, J. S., Peterson, Q. P., Walker, J. O., Jensen, B. D., Adhikary, B., Harrison, R. G., & Lamb, J. D. (2006). Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers. *Journal of Membrane Science,* 277(1-2), 165-176. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.026

Gardner J. S., O Walker J. O y Lamb J. D., (2004). Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranas. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), 87-93. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.017.

Godínez Seoane, C., Hernández Fernández, F.J., Lozano Blanco, L.J., Pérez de los Ríos, A., Sánchez Segado S. y Tomás Alonso, F. (2014). Membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos. https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/5484/ES-2502069_A1.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Huhn Ibarra, M.J. (2019) Preparación y caracterización de membranas de fibras huecas para UF a partir de polifenilsulfona sulfonada Tesis de Maestría, Centro de investigación científica de Yucatán. https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/1515/1/PCM_M_Tesis_2019_Mauricio_Jose_Huhn_Ibarra.pdf

Jha R., Rao M.D., Meshram A., Verma H. R, Singh K. K., (2020). Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Cleaner Production*, 265. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121621

Keskin B., Zeytuncu-Gökoğlu B. y Koyuncu I. (2021). Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review. *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130604.

Kunene, P., Akinbami, O., Motsoane, N., Tutu, H., Chimuka, L., y Richards, H. (2020). Feasibility of Polysulfone as Base Polymer in a Polymer Inclusion Membrane: Synthesis and Characterisation. *Journal of Membrane Science and Research,* 6(2), 203-210. doi: 10.22079/jmsr.2019.111596.1278

Laviana Quintas, Olaya. (2020). Determinación experimental de la constante de formación del complejo Fe(III)-salicilato [Grado en química universidad de Olaya]. http://hdl.handle.net/10651/62477

Ling, Y. Y., Suah, M. y Bukhari, F. (2017). Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 785-794.

Mengual, J.A.I., Giménez, A.H. y García, F.T. (1987). Estudio del transporte mediado a través de membranas líquidas. Universidad de Murcia.

Nath, K. (2017) Membrane separation processes (Segunda ed.). Vallabh Vidyanagar, Gujarat: Eastern Economy Edition. https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=1VrWDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=membrane+separation+definition&ots=GcifUeyIug&sig=xGbxQ1d1yrKSX0fB-PHECwBUxhc#v=onepage&q=membrane%20separation%20definition&f=false

Nghiem L.N., Mornane P., Potter I.D., Perera J.M., Cattrall R.W. y Kolev S.D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science,* 281, 7-41. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.035.

Noble, R.D. (1987). Membrane Contactors and Integrated Membrane Operations. *Separation Science and Technology,* 22(2-3). 731-743.

Nunes P. S., Zeynep Culfaz-Emecen P., Guy Z. R., Visser T., Henk Koops G., Jin W. y Ulbricht M. (2020). Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes, *Journal of Membrane Science*. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761.

Pereira, N., St John, A., Cattrall, R. W., Perera, J. M., y Kolev, S. D. (2009). Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility. *Desalination,* 236(1-9), 327-333. https://doi. org/10.1016/j.desal.2007.10.083.

Saeed U., Dawood U. y Ali AM. (2021). Cellulose triacetate fiber-reinforced polystyrene composite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials,* 34(5), 707-721. doi:10.1177/0892705719847249

Sepúlveda, R. A., Ortega, M., Donoso, N., y Jara, A. (2018). Intoxicación por ácido acetilsalicílico, fisiopatología y manejo. *Revista médica de Chile*, 146(11), 1309-1316. https://dx.doi.org/10.4067/S0034-98872018001101309

Soo, J. A. L., Makhtar, M. M. Z., Shoparwe, N. F., Otitoju, T. A., Mohamad, M., Tan, L. S. y Li, S. (2021). Characterization and Kinetic Studies of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Polymer Inclusion Membrane for the Malachite Green Extraction. *Membranes,* 11(9), 676. https://doi.org/10.3390/membranes11090676

Trisnawati, E., Suryanti, V., Pramono, E., Cahyani, I., y Safriyani, D. (2023). Synthesis of Cellulose Acetate from Screw Pine (Pandanus tectorius) Leaves for Enhancing Water Permeability and Fouling Resistance of PVDF Membrane. Indonesian *Journal of Chemistry,* 23(5), 1436-1444. https://doi.org/10.22146/ijc.85726

Turner, A. (2020). Foamed Polystyrene in the Marine Environment: Sources, Additives, Transport, Behavior, and Impacts. *Environmental Science & Technology*, 54(17), 10411-10420. doi: 10.1021/acs.est.0c03221

Wang, J. y Fan, X. (2023). The degradation behaviors of optical cellulose triacetate films in alkali/acid solutions. *Journal of Polymer Engineering*, 43(7), 567-575. https://doi.org/10.1515/polyeng-2023-0017

Propiedades físico-químicas y térmicas de biopelículas de alginato-pectina con refuerzo lignocelulósico obtenidas por vaciado en placa

Sotelo Martínez Karina[1*], Sánchez Orozco Raymundo[1], Bernal Martínez Lina Agustina[1], Cruz Segundo Carlos Manuel[2]

[1]Tecnológico Nacional de México TecNM, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán. Carretera 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. 58030. México.

*Autor para correspondencia: 2022025@tesjo.edu.mx ORCID *: 0009-0007-3775-9693

Recibido:
24/mayo/2024

Aceptado:
19/octubre/2024

Palabras clave:
Biopelícula,
alginato,
cascarilla de arroz

Keywords:
Biofilm,
alginate,
rice husk

RESUMEN

Los residuos naturales biodegradables surgen como alternativa a los materiales de envasado no biodegradables existentes. En este trabajo, se utilizó cascarilla de arroz en polvo (CA) como material de relleno en proporciones variables (0 a 0.2 g), alginato de sodio (AS) – pectina (PE) como matriz polimérica y glicerol (GL) como plastificante para preparar biopelículas mediante el método de vaciado en placa. Las biopelículas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA). El análisis superficial reveló adecuada compatibilidad entre el AS y la CA. El FTIR sugirió un fuerte enlace de hidrógeno debido a interacciones interfaciales entre AS-PE/CA/GL. El análisis termogravimétrico evidenció temperaturas de degradación térmica entre 260 °C y 350 °C.

ABSTRACT

Biodegradable natural wastes emerge as an alternative to existing non-biodegradable packaging materials. In this work, rice husk powder (CA) was used as filler material in variable proportions (0% to 5% by weight), sodium alginate (AS) – pectin (PE) as polymeric matrix, and glycerol (GL) as plasticizer to prepare biofilms by casting method. The biofilms were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Surface analysis revealed good compatibility between AS and CA. FTIR suggested strong hydrogen bonding due to interfacial interactions between AS-PE/CA/GL. Thermogravimetric analysis showed thermal degradation temperatures between 260 °C and 350 °C.

Introducción

Los plásticos derivados del petróleo son ampliamente empleados en la industria del embalaje debido a su versatilidad y propiedades excepcionales. Sin embargo, representan una importante fuente de contaminación ambiental, ya que no se descomponen de manera natural, lo que conlleva a su persistencia en el medio ambiente durante décadas después de su descarte (Sanyang et al., 2016). En años recientes, se ha observado un aumento en el interés por la utilización de polímeros biodegradables para la elaboración de materiales de embalaje (Djalila & Aicha, 2018; Gupta et al., 2020). Los bioplásticos se fabrican a partir de biopolímeros obtenidos de biomasa, como almidón, celulosa y proteínas (Dawam Abdu et al., 2018). Estos provienen de recursos renovables y pueden ser biodegradables o compostables. Lo anterior, implica imitar el ciclo de la biomasa, conservando recursos fósiles y reduciendo la emisión de CO_2 y el uso del agua (Acquavia et al., 2021). Algunos bioplásticos presentan determinadas limitaciones, como propiedades físicas y mecánicas bajas, alta permeabilidad, predisposición a la degradación, rigidez elevada, además de ser quebradizos, entre otros. Por tanto, es importante mezclar con otros componentes o incorporar materiales de refuerzo con el propósito de compensar dichas restricciones y así obtener películas con propiedades similares a las sintéticas (Nawab et al., 2016). La naranja contiene gran cantidad de material celulósico, por lo que su uso hace posible la obtención de un producto útil y beneficioso (Rathinavel & Saravanakumar, 2021).

Adicionalmente, polisacáridos como el alginato pueden emplearse en la fabricación de recubrimientos comestibles debido a sus propiedades de biocompatibilidad (Abdel Aziz & Salama, 2021). La pectina es un polisacárido interesante debido a sus características estructurales, renovabilidad y biocompatibilidad (Merino et al., 2021). En particular, en el sector alimenticio, es fundamental incrementar la vida útil y mejorar la calidad de los alimentos, disminuyendo simultáneamente los residuos del envasado (Dawan Abdu et al., 2018). Por lo tanto, la búsqueda de nuevos materiales de envasado de base biológica, tales como las películas biodegradables a partir de recursos renovables, encuentra en el alginato y la pectina una alternativa para satisfacer con éxito esta creciente demanda (Xia et al., 2021). Se han estudiado previamente los efectos de plastificantes como el glicerol, sorbitol o xilitol en las propiedades de las películas de alginato elaboradas mediante vaciado en placa (Santana & Kieckbusch, 2013). La inserción de plastificantes generalmente disminuye la resistencia e incrementa la flexibilidad de las películas.

Por otro lado, se ha observado que la incorporación de polioles como agentes de plastificación conlleva a la disminución de la temperatura de transición vítrea y la estabilidad térmica de las películas (Nur Hanani et al., 2013). El glicerol es uno de los plastificantes más comúnmente utilizados con este propósito (Gao et al., 2017).

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la concentración de la cascarilla de arroz sobre la morfología y las propiedades, químicas, térmicas y mecánicas de biopelículas de alginato-pectina plastificado con glicerol elaboradas través de la técnica de vaciado en placa.

Metodología

Materiales

Se empleó polvo de cáscara de arroz, el cual fue tamizado usando un tamiz de malla 200. La pectina, alginato de sodio y glicerol fueron suministrados por Golden Bell Reactivos y se emplearon como se recibieron. Todas las sustancias químicas usadas fueron de grado reactivo.

Pretratamiento de la biomasa

Inicialmente, se añadió 5 g de cascarilla de arroz en polvo a una solución de 150 mL de NaOH al 5 %p/v. La solución anterior fue calentada durante dos horas a 80 °C y 300 rpm. Posteriormente, la biomasa fue sometida a un proceso de lavado con agua destilada, esta etapa se repitió varias veces hasta obtener un pH de 7. El producto anterior se agregó a una solución de hipoclorito de sodio al 5 %p/v durante 3 horas a 90 °C. Enseguida, la biomasa se lavó sucesivamente con agua destilada hasta lograr un pH de 7. La biomasa fue deshidratada a 60 °C hasta lograr peso constante.

Preparación de biopelículas

Las películas se obtuvieron mediante el método de vaciado en placa. Se utilizó cascarilla de arroz pretratada (CA) como elemento de refuerzo, alginato de sodio (AS) y pectina (PE) como matrices poliméricas, además de glicerol (GL) como agente de plastificación. Inicialmente, diferentes cantidades de biomasa seca pretratada (0-0.2 g) se añadieron a una solución de ácido cítrico al 0.5 %p/v. Esta solución se calentó a 80 °C durante 2 horas a una velocidad de agitación de 300 rpm. Posteriormente, se agregaron 0.25 g de AS y 0.50 g de PE a la solución formadora de película, manteniendo el proceso de calentamiento durante 30 minutos a 80 °C y 300 rpm. Enseguida, se incorporó 1 g de glicerol a la mezcla y se mantuvo durante 1.5 horas adicionales a 85°C. La solución filmogénica fue vertida en cajas Petri y finalmente sometidas a un proceso de secado a 40 °C durante 24 horas en un secador de flujo de aire forzado.

Caracterización de las biopelículas

La superficie de las películas fue examinada mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL, modelo JSM-IT100) en modo de vacío bajo, con un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 10 mm. Para investigar los cambios en la estructura química de las biopelículas, se llevó a cabo un análisis mediante espectrofotometría infrarroja (FTIR) utilizando un espectrofotómetro PerkinElmer - Spectrum Two en modo de reflectancia total atenuada, realizando 4 escaneos con una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de longitud de onda de 4000 a 500 cm^{-1}.

Los patrones de difracción fueron registrados con un difractómetro de rayos X (Bruker D8 Advance Da Vinci) utilizando radiación Cu Kα con longitud de onda 1.518 Å, voltaje de 30 kV y una corriente de 30 mA en un rango de dispersión en 2Θ de 5° a 60°. El análisis termogravimétrico de las muestras se realizó utilizando un Netzsch STA 449F3, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno, en un rango de temperatura de 30°C hasta 600 °C.

El análisis DSC se realizó en un equipo PelkinElmer DSC 4000, se efectuó bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el experimento, las muestras fueron sometidas a un calentamiento gradual desde -20 °C hasta 400 °C, con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min.

Resultados y discusión

Análisis superficial por microscopía electrónica de barrido

En la figura 1 se muestran las micrografías obtenidas de las biopelículas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con aumentos de 100x. Se examinó la microestructura de las superficies para determinar la diferencia en la morfología de las películas.

La película mostrada en la figura 1a y figura 1b, presentan formación de una matriz homogénea, esta cualidad se debe principalmente al efecto de plastificación del AS y PE.

Sin embargo, un aumento en la concentración de CA en la formulación de la película promueve la presencia de irregularidades y áreas granulares (Figura 1c, 1d y 1e). La superficie rugosa observada puede atribuirse a gránulos de CA dentro de la matriz polimérica.

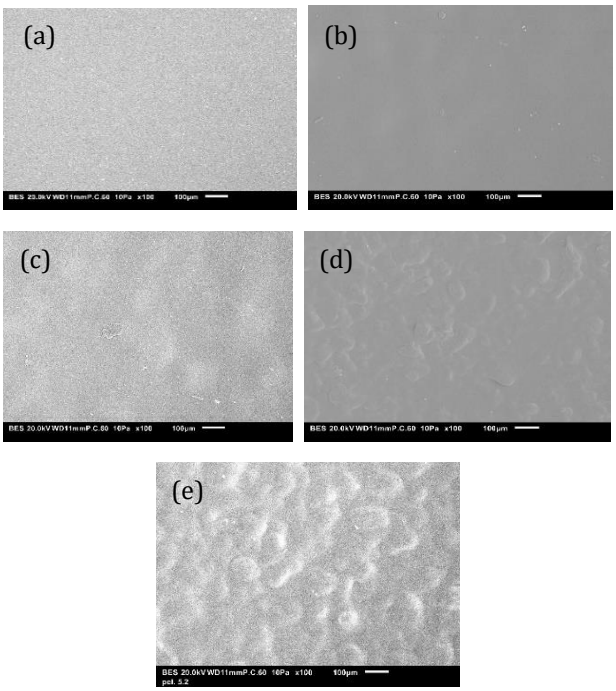


Figura 1. Micrografías SEM a 100x de las biopelículas con diferente proporción de CA pretratada.

Caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR)

Se realizó el análisis FTIR para determinar la estructura de las películas biocompuestas. La figura 2 representa los espectros FTIR obtenidos de las biopelículas en sus distintas formulaciones, se puede observar una banda de absorción prolongada a 3600-3000 cm^{-1}, el cual es resultado de la frecuencia de estiramiento del grupo O–H. Los grupos hidroxilo son resultado de la interacción entre la celulosa en CA y GL, los cuales presentan buena sinergia y están bien integrados dentro de la matriz polimérica. Además, se observan vibraciones asimétricas y simétricas del grupo CH_2 en 2934 y 2840 cm^{-1}. Los picos alrededor de 1600 cm^{-1} y 1414 cm^{-1} son resultado de las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo COO^-. El pico intenso en 1748 cm^{-1} está relacionado con el enlace C–O o enlace glicosídico. El pico localizado en 1015 cm^{-1} pertenece a la vibración de estiramiento del grupo C–O–C. Estos resultados evidenciaron una buena compatibilidad entre alginato, pectina y cascarilla de arroz, caso particular de las formulaciones P1 y P2, lo cual es acorde con los resultados obtenidos por SEM. Por lo tanto, después de añadir AS-PE o GL a las películas de CA, no aparece ningún pico nuevo, ni se observó la desaparición de picos, sugiriendo que la interacción entre los tres componentes es más bien de tipo física causada principalmente por enlaces de hidrógeno.

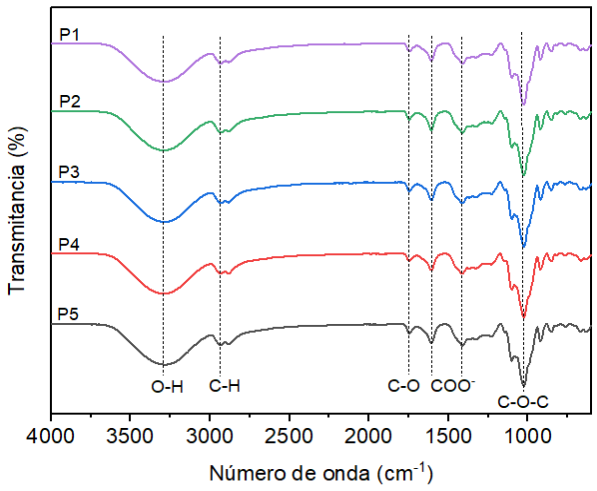


Figura 2. Espectros FTIR de las biopelículas con diferente proporción de CA pretratada.

Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X (XRD) para examinar cómo la cascarilla pretratada afecta la estructura de las películas, así como para evaluar la compatibilidad entre los distintos componentes de las películas. La Figura 3 muestra la superposición de los patrones e intensidades de difracción. Los resultados de XRD revelaron que las diferentes composiciones de las películas con refuerzo de cascarilla de arroz presentan un pico característico observado en la posición de 20° en el patrón 2θ. El pico alrededor de 20° en los difractogramas se asocia con la típica red cristalina de la celulosa (Mostafa et al., 2018).

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó para evaluar la estabilidad térmica de las biopelículas. Los termogramas correspondientes se presentan en la Figura 4 identificándose tres etapas de degradación. La primera etapa, cuya perdida de peso fue de 2.9% ocurrió entre 55 °C y 70 °C, se atribuyó a la pérdida de humedad de las películas, incluyendo la evaporación de agua libre y agua débilmente unida en las mismas. La segunda etapa, comprendida entre 130 °C y 180 °C, estuvo relacionada con la descomposición de componentes como el glicerol y polisacáridos como el alginato, pectina, celulosa y hemicelulosa presentes en las películas. Específicamente, las alteraciones notadas por la disminución de peso, que estuvo alrededor de 61.52% registradas entre 130 y 180°C, podrían ser el resultado de una interacción complementaria entre la combustión y descomposición térmica de polisacáridos como el alginato, lo que conlleva procesos de descarboxilación, deshidratación y deshidroxilación.

La tercera fase se observó a una temperatura de 230 y 330°C, con una pérdida de masa de 10.42%. Los cambios en la integración y escape de compuestos volátiles surgen a medida que incrementa la temperatura, lo que indica el volumen de la matriz. Delante de este rango de temperatura, la disminución de peso restante muestra el progreso de carbonización de la biopelícula.

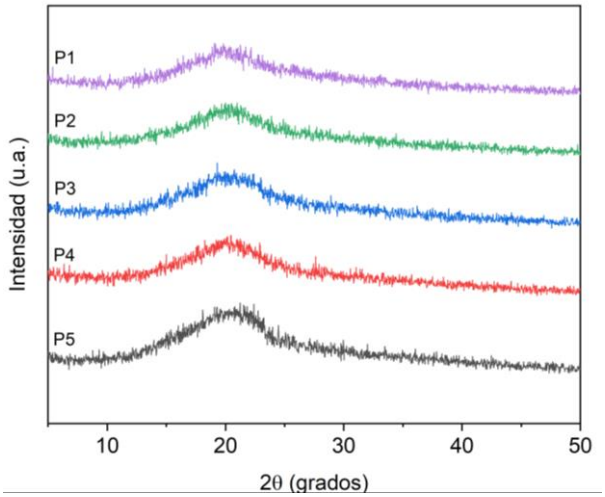


Figura 3. Patrones XRD de las biopelículas las biopelículas con diferente proporción de CA pretratada.

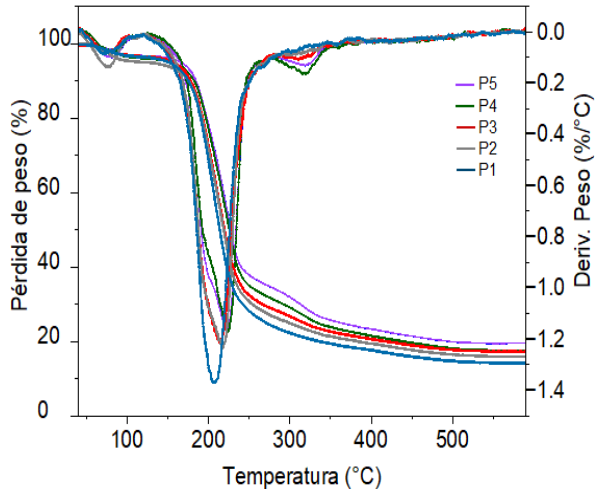


Figura 4. TGA-DTA de las biopelículas con diferente proporción de CA pretratada.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

En la figura 5 se muestran los termogramas DSC de las películas con diferente contenido CA. Es evidente que no se observa una transición vítrea (Tg) en los termogramas de las muestras, por lo que se asume que las películas son esencialmente amorfas. Esto se debe a que sus cadenas poliméricas están físicamente enredadas y tienen espacios entre ellas o en los extremos de las cadenas.

Este espacio se conoce como volumen libre, que ayuda a las cadenas poliméricas a moverse a bajas temperaturas. Cuanto mayor es el volumen libre, menor es la temperatura de transición vítrea (Coreño-Alonso & Teresa Méndez-Bautista, 2010), (Michel, 2013). Los picos exotérmicos entre 55 y 67 °C (primera fase), están relacionados con el agua contenida en la solución de alginato sódico, el agua ligada y las interacciones entre el glicerol y el alginato-pectina como primera reacción.

Cuando se añade CA, la transición térmica tiende a modificarse debido a la formación de estructuras estables mediante enlaces de hidrógeno con el glicerol y posteriormente con el alginato y pectina. A pesar de estas interacciones, la presencia de glicerol, alginato y CA no provoca cambios notables en las transiciones térmicas de esta primera fase.

En el caso de la segunda fase, los picos exotérmicos localizados entre 192-226 °C producen un ligero desplazamiento y un aumento significativo de las temperaturas de transición debido a las reacciones de despolimerización y oxidación de la matriz polimérica, así como a la ruptura de enlaces glicosídicos y la pérdida de grupos hidroxilo.

La tercera etapa comienza a valores cercanos a 322 °C, esta temperatura se debe a procesos exotérmicos y dependen principalmente de los componentes del biopolímero. Esta última etapa se atribuye al inicio de la descomposición del material carbonoso contenido en la matriz polimérica, y la diferencia en los rangos de temperatura se atribuye a las interacciones que se producen en los componentes de cada formulación.

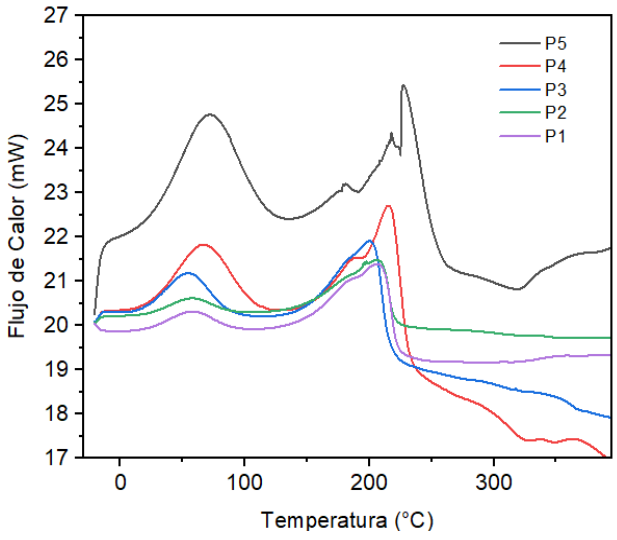


Figura 5. DSC de las biopelículas con diferente proporción de CA pretratada.

Conclusiones

En este estudio, se produjeron películas biodegradables utilizando cascarilla de arroz en polvo (CA) como agente de carga en diferentes proporciones (desde un 0% hasta un 5% en peso), alginato de sodio (AS) y pectina (PE) como componentes poliméricos, además de glicerol (GL). Los resultados de la observación morfológica revelan que un aumento en la cantidad de CA en la formulación de la película conduce a la aparición de irregularidades y áreas granulares. Los espectros de FT-IR indican la presencia de interacciones intermoleculares en los bioplásticos a través de grupos como C-OH, OH, C-H alifático y C=O. El análisis por XRD revela una estructura amorfa en las películas con picos alrededor de los 20 °. Además, los resultados del análisis térmico sugieren que las películas elaboradas son estables térmicamente hasta los 350°C. Por último, el análisis por DSC confirma que no se observa una transición vítrea en los termogramas de las muestras, lo que indica que las películas son mayormente amorfas.

Referencias

Abdel Aziz, M. S., Salama, H.E. (2021). Developing multifunctional edible coatings based on alginate for active food packaging. *Int. J. Biol. Macrol*., 190: 837-844.

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. *Polymers,* 13: 1–39.

Coreño A. J., Mendez Bautista M.T. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros, *Educ. quím.,* 21: 291-299.

Duque M. M. (2013). Relación entre las fragilidades dinámica y termodinámica en la transición vítrea, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

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. *J. Biol. Sci*., 19: 57-64.

Djalila A., Aicha S. (2018). Development and characterization of biodegradables packaging obtained from biopolymers mixture. *J. Macrol. Sci.*, 55: 11-16.

Gao C. Pollet E., Avérous L. (2017). Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. *Food Hydrocolloids*, 63: 414-420.

Gupta, H., Kumar, H., Kumar, M., Gehlaut, A. K., Gaur, A., Sachan, S., Park, J. W. (2020). Synthesis of biodegradable films obtained from rice husk and sugarcane bagasse to be used as food packaging material. *Environ. Eng. Res.*, 25: 506–514.

Merino D. Bertolacci L., Paul, U. C., Simonutti R., Athanassiou A. (2021). Avocado Peels and Seeds: Processing Strategies for the Development of Highly Antioxidant Bioplastic Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13: 38688–38699.

Mostafa N. A., Farag A. A., Abo-dief H. M., Tayeb, A. M. (2018). Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arabian J. Chem.*, 11: 546–553.

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*, 68: 919-928.

Nur Hanani Z. A., McNamara J., Roos Y. H., Kerry J. P. (2013). Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films. *Food Hydrocolloids*, 31: 264–269.

Rathinavel S., Saravanakumar S. S. (2021). Development and Analysis of Poly Vinyl Alcohol/Orange peel power biocomposite films. *J. Nat. Fibers,* 18: 2045-2054.

Santana A. A., Kieckbusch T. G. (2013). Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Braz. J. Chem Eng.*, 30: 835-845.

Sanyang M. L., Sapuan S. M., Jawaid M., Ishak M. R., Sahari J. (2016). Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. *J. Food Sci. Technol.*, 53: 326-336.

Xia Q., Chen C., Yao Y., Li J., He S., Zhou Y., Li T., Pan X, Yao Y., Hu L. (2021). A Strong biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. *Nat. Sustainability*, 4: 627-635.

Desarrollo y caracterización de una membrana nanoestructurada de quitina/poli(alcohol vinílico) por electrohilado

Cruz Segundo Carlos Manuel[1]*, Vásquez García Salomón Ramiro[1], Sánchez Orozco Raymundo[2], Flores Ramírez Nelly[3], Bernal Martínez Lina Agustina[2]

[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. Carretera 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/2024

Aceptado:
18/octubre/2024

Palabras clave:
Quitina,
PVA,
electrohilado

Keywords:
Chitin,
PVA,
electrospinning

RESUMEN

La quitina (Q), es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, entre sus propiedades destaca la resistencia a la tensión por lo que puede ser considerado como un material de refuerzo. El presente trabajo se enfoca en obtener membranas nanoestructuradas de quitina/poli(alcohol vinílico) (MNQ/PVA) por electrohilado a diferentes proporciones (1:7, 2:7 y 3:7) en relación volumen. Las MNQ/PVA obtenidas se analizaron por FT-IR, ángulo de contacto y MEB. La MNQ/PVA que presentó mayor potencial para el aprovechamiento de las propiedades de la Q fue la obtenida de la relación 3:7, debido a que presenta mayores grupos OH y NH_2, lo que dio paso a un material hidrofílico con ángulo de contacto de 51°, además un diámetro de fibra de 300 nm con ordenamiento aleatorio. De acuerdo con los resultados de las soluciones de Q/PVA y parámetros de operación, se logró la formación de MNQ/PVA que permiten el aprovechamiento de las propiedades de la Quitina.

ABSTRACT

Chitin (CH) is the second most abundant polysaccharide in nature, and its properties include tensile strength, which is why it can be considered a reinforcing material. The present work is focused on obtaining nanostructured membranes of chitin/poly (vinyl alcohol) (NMCH/PVA) by electrospinning at different ratios (1:7, 2:7, and 3:7) in volume ratio. The NM obtained were analyzed by FT-IR, contact angle, and SEM. The NMCT/PVA that presented the greatest potential for taking advantage of the properties of the CH was the one obtained from the 3:7 ratio, due to its higher OH and NH2 groups, which gave way to a hydrophilic material with a contact angle of 51°, in addition to a fiber diameter of 300 nm with a random arrangement. According to the results of the CH/PVA solutions and operating parameters, the formation of MNQ/PVA was achieved, allowing the use of Chitin.

Introducción

La quitina (Q), poli (β-(1→4)-N-acetil-D-glucosamina), es un polisacárido natural de gran importancia. Este biopolímero es sintetizado por un enorme número de organismos vivos; y teniendo en cuenta la cantidad de quitina producida anualmente en el mundo, es el polímero más abundante después de la celulosa. La quitina se presenta en la naturaleza como microfibrillas cristalinas ordenadas que forman componentes estructurales en el exoesqueleto de los artrópodos o en las paredes celulares de los hongos y las levaduras, se aplica en donde se necesita un refuerzo o se requiere resistencia (Rinaudo, 2016). Las propiedades que destacan de este polisacárido son: un alto desempeño mecánico, ligereza, además de ser no tóxico, biocompatible, biodegradable, económico y de alta disponibilidad (Sarode et al., 2019). 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 residuales (Barhoum et al., 2017).

Las MN pueden producirse a partir de una amplia gama de materiales, por ejemplo: nanopartículas de celulosa, nanopartículas de carbono o nanofibras de polímero, por mencionar algunos (Zhou et al., 2019). Un proceso de obtención de membranas prometedor es el electrohilado, el cual que consiste en expulsar por medio de una bomba la solución polimérica de una jeringa, la cual se carga eléctricamente mediante la aplicación de altos campos eléctricos que superan las fuerzas de tensión superficial que posee la solución del polímero por medio de una fuente de poder, dando origen a una gota llamada cono de Taylor la cual fluye para ser colectada en una placa metálica (Ahmad et al., 2019). Las fibras obtenidas son de diámetros que van desde las sub-micras hasta los nanómetros, intervalos en los que es posible encontrar características únicas como: un área superficial muy grande en relación al volumen, alta porosidad, con poros interconectados (Mortimer, Chris & Wright, Chris, 2017), (Xue et al., 2019).

Metodología

Disolución de quitina

La quitina marca Sigma-Aldrich, se hidrolizó con ácido clorhídrico al 10 % durante 12 h a temperatura ambiente y agitación constante, transcurrido el tiempo de hidrólisis, la solución fue centrifugada durante 15 min a 4000 rpm para enseguida someterse a lavados sucesivos con agua desionizada.

La quitina resultante se disolvió en agua desionizada para formar una suspensión de quitina al 3 %p/v (Zhong et al., 2020).

Soluciones de quitina/PVA

Se preparó una solución de PVA al 10 %p/v a 60 °C durante 3 horas bajo agitación constante. Posteriormente, se mezcló la solución de quitina y la solución de PVA previamente preparadas, a relación volumen de 1:7, 2:7 y 3:7 respectivamente, se mantuvieron a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 1 h. Finalmente, se prosiguió a electrohilar cada una de las soluciones (Homayoni et al., 2009).

Obtención de membranas nanoestructuradas de quitina/PVA por electrohilado (MNQ/PVA)

Para obtener la MNQ/PVA fue empleado el equipo de electrohilado HS-HZ-12 (Hongjin Test Instrument Co., Ltd. Guangdong, China) bajo los siguientes parámetros de operación: diámetro de la punta de la jeringa de 0.7 mm, distancia punta-colector de la fibra de 16 cm, velocidad de alimentación de 8×10^{-2} mg/h y voltaje de 17 kV (Homayoni et al., 2009).

Caracterización de la MNQ/PVA

Para las membranas nanoestructuradas de quitina/PVA (MNQ/PVA) se determinaron los grupos funcionales-por FT-IR, la hidrofobicidad (goniómetro), y la homogeneidad superficial y dispersión de hilado por MEB-EDS, como se describe a continuación.

Espectrofotometría FT-IR

El análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó 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 permitió estudiar los grupos funcionales de la quitina sin tratar, quitina hidrolizada, PVA y MNQ/PVA.

Ángulo de contacto

El análisis de la hidrofobicidad se realizó con un goniómetro de manufactura propia, midiendo el ángulo de contacto inmediatamente después de que la gota de agua fue colocada sobre la superficie de la película, esto a temperatura ambiente. Se realizaron tres mediciones de cada muestra para posteriormente obtener el valor medio de la medición.

Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB), adaptado con un sistema EDS, marca JEOL modelo JSM-7600F. Previo a la obtención de las micrografías, las muestras se recubrieron con una capa delgada de oro mediante la técnica de pulverización catódica con el objetivo de aumentar la conductividad y evitar la acumulación de carga. Las micrografías se obtuvieron a condiciones de operación de alto vacío, 10.0 kV, distancia de 10 mm, con ampliaciones de 2000x.

Resultados y discusión

Caracterización

De las caracterizaciones molecular y superficial de la quitina sin tratar, la quitina hidrolizada, PVA así como de las MNQ/PVA, se obtuvieron los siguientes resultados:

Espectrofotometría FT-IR

La figura 1 muestra el espectro infrarrojo de la quitina en su estado inicial (Q) y la quitina hidrolizada con HCl (Q(HCl)) y del PVA. Como se observa, existe correspondencia entre las bandas de absorción y los grupos funcionales de los espectros infrarrojos de la Q y la Q(HCl), lo cual indica que no existe una modificación estructural de la quitina al someterse al proceso de hidrolisis ácida. Analizando los espectros, se observa una banda de absorción a los 3440 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace O-H correspondiente al grupo hidroxilo, mientras que en la zona de 3260 cm^{-1} aparece la vibración del enlace N-H de la amina. En la región de 2877cm^{-1}, se encuentran bandas de mediana intensidad características del enlace C-H de grupos metílicos y metilenos. A 1650 cm^{-1} se ubica la banda de absorción del doble enlace C=O correspondiente al grupo carbonilo. En 1618, 1560, 1376, 1308, 1152 y 1069 cm^{-1} se encuentran bandas asignadas a las vibraciones de las amidas I, II, y III, respectivamente, y aminas aromáticas; todas corresponden a bandas agudas de mediana intensidad, a excepción de la que está ubicada a 1069 cm^{-1} donde se encuentran las amidas III. En 1010 cm^{-1}, están las bandas de absorción de mayor intensidad, para grupos OH, ya que las señales que aparecen en 951 y 894 cm^{-1} son bandas agudas de mediana intensidad, asignadas al enlace α (1,4), el cual corresponde a este tipo de polisacárido, lo cual concuerda con la banda ancha, ubicada a los 3260 cm^{-1}.

Por su parte, el espectro FT-IR de PVA muestra una banda ancha en el rango de 3300 a 3500 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y C-H.

La banda de absorción ubicada en 1433 cm^{-1} indica la flexión del grupo hidroxilo O-H, mientras que la banda localizada a 1095 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-O del alcohol secundario. Finalmente, en 1720 cm^{-1} el PVA presenta una banda de absorción característica correspondiente al grupo C=O como resultado de las oxidaciones del grupo hidroxilo.

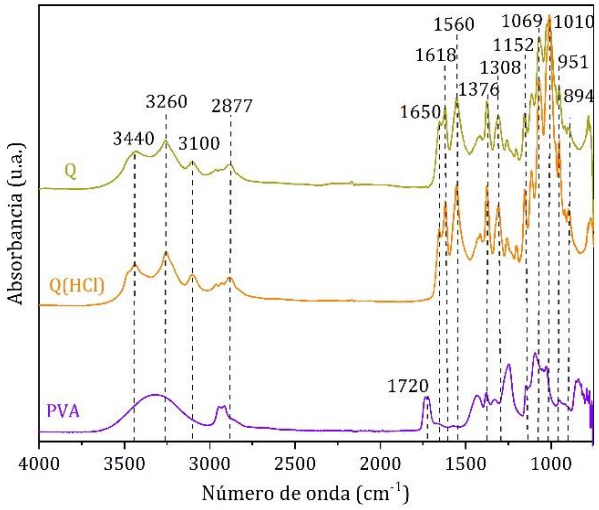


Figura 1. FTIR-ATR de: Q, Q(HCl) y PVA.

Una vez analizados los grupos funcionales de las materias primas para la elaboración de las membranas nanoestructuradas, se obtuvo el espectro infrarrojo de cada una de las MNQ/PVA, los cuales se muestra en la figura 2.

Es posible apreciar del comparativo de los FT-IR de las membranas nanoestructurada de quitina/PVA a relación volumen de; a) 1:7, b) 2:7 y c) 3:7 respectivamente, obtenidas por electrohilado. Existe la presencia de bandas de absorción en la región 3355 y 3287 cm^{-1} por la tensión de los enlaces de los grupos O-H y N-H, la señal a 2878 cm^{-1} se atribuye a los enlaces C-H; mientras las señales ubicadas en 1648 y 1374 cm^{-1} corresponden al doble enlace C=O de la amina I y al estiramiento C-N de la amina III, respectivamente.

Finalmente, la banda de absorción ubicada a 1555 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del enlace N-H de la amina primaria. Por lo cual, se infiere que existe la presencia de quitina en las nanofibras que conforman la membrana y que a su vez aumentan de intensidad de acuerdo al incremento de concentración del polisacárido.

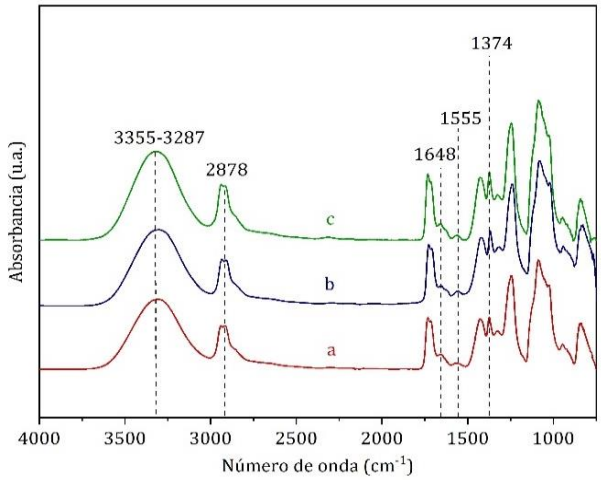


Figura 2. FTIR-ATR de la MNQ/PVA a relación volumen de: (a) 1:7, (b) 2:7 y (c) 3:7.

Ángulo de contacto

La figura 3 muestra la diferencia del ángulo de contacto de las MNQ/PVA con un valor para la muestra a y b de 52° ±0.5°, mientras que para la muestra c se obtuvo un ángulo de 51° ±0.3°, la diferencia del valor del ángulo se atribuye al aumento de la presencia de grupos polares que incrementan a medida que la concentración de quitina también lo hace. Esto es un indicativo de que nanofibras que conforman las MNQ/PVA tienen una exposición superficial de grupos polares, lo cual concuerda con el análisis FTIR ya que existe la presencia de grupos hidroxilo y amina, lo que se concluye que al electrohilar la quitina se obtiene un material hidrofílico que permite aprovechar las propiedades que ofrecen los grupos funcionales de la quitina.

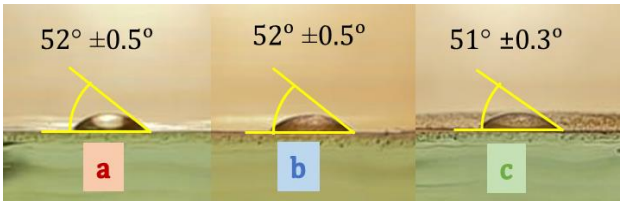


Figura 3. Ángulo de contacto al agua de las MNQ/PVA a relación volumen de; (a) 1:7, (b) 2:7 y(c) 3:7.

Microscopía electrónica de Barrido

En la figura 4 se muestran las micrografías de las MNQ/PVA a relación volumen de a) 1:7, b) 2:7 y c) 3:7, respectivamente, obtenidad por el proceso de electrohilado bajo las mismas condiciones de operación. Se observa que las soluciones de quitina logran formar nanofibras con ordenamiento al azar.

El diametro de fibra para la MNQ/PVA (a),(b) y (c) es de 250, 269 y 300 nm respectivamente, así mismo se muentra que para el caso (a) el hilado es mas defininido y mensos entrelasado que con respecto a la muestra (c), que incluso esta en algunas zonas llega a presentar aglomeaciones asociadas a exceso de solvente.

De acuerdo a lo anterior, se tiene que el diametro de fibra y la distribucion del hildado se ve directamente influenciada por la concentración de Q, dicho comportamiento tiene concordacia con las caracteristicas propias de las soluciones, ya que al aumentar la concentración de Q existe una mayor cantidad de partículas en suspensión del polisacárido lo cual implica que las cadenas poliméricas se alineen en menor medida. La muestra (c) es la MNQ/PVA con un mayor potencial para el aprovechamiento de las propiedades de la quitina debido a que se tiene una mayor concentración de quitina la cual que no afecta la formación del nanofibras.

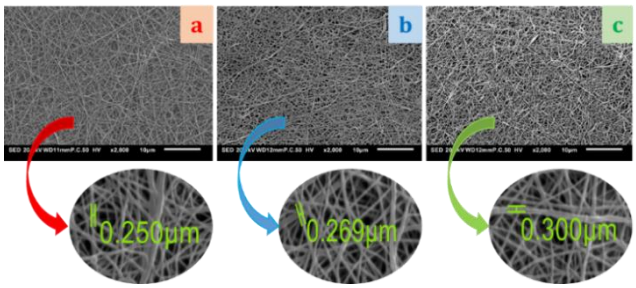


Figura 4. Imágenes MEB a 2000x de las MNQ/PVA a relación volumen de; (a) 1:7,(b) 2:7 y (c) 3:7.

Conclusiones

Con base en los resultados, el someter a una hidrolisis ácida a la quitina facilita la formación de una solución de este polisacárido en agua, lo cual permite ser electrohilado, formando fibras continuas, uniformes y con un diámetro nanométrico, el cual se ve afectado directamente con la concentración de quitina, debido a que mayor concentración de quitina promueve mayor diámetro fibrilar. La MNQ/PVA está conformada por estructuras más uniformes de superficie lisa, con exposición de los grupos OH y NH_2 lo que confiere una hidrofilicidad superficial. De acuerdo con la metodología empleada es posible transformar la quitina de tal manera que no se modifiquen significativamente su estructura molecular, lo cual permite aprovechar las características fisicoquímicas y mecánicas de este polisacárido como, por ejemplo, en el reforzamiento de membranas para el tratamiento 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

Ahmad A., Ali U., Nazir A., Shahzad A., Khaliq Z., Bilal Qadir M., Amir Khan M., Ali S., Hassan M. A., Abid S., Tahir R., Mushtaq B. (2019). Toothed wheel needleless electrospinning: a versatile way to fabricate uniform and finer nanomembrane. *J. Mater. Sci.*, 54: 13834–13847.

https://doi.org/10.1007/s10853-019-03875-0

Barhoum A., Samyn P., Öhlund T., Dufresne A. (2017). Review of recent research on flexible multifunctional nanopapers. *Nanoscale*, 9:15181–15205.

https://doi.org/10.1039/C7NR04656A

Homayoni H., Hosseini Ravandi, S. A., Valizadeh M. (2009). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate polymers*, 77: 656–661. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.008

Mortimer, Chris & Wright, Chris. (2017). The fabrication of iron oxide nanoparticle-nanofiber composites by electrospinning and their applications in tissue engineering. *J. Biotechnol.* 12: 1600693. https://doi.org/10.1002 /biot.201600693.

Rinaudo M. (2016). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 603–632. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Sarode S., Upadhyay P., Khosa M. A., Mak T., Shakir A., Song S., Ullah A. (2019). Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.,* 121: 1086–1100. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.089

Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119: 5298–5415. https://doi/10.1021/acs.chemrev.8b00593

Zhou S., Stromme M., Xu C. (2019). Highly Transparent, Flexible, and Mechanically Strong Nanopapers of Cellulose Nanofibers @Metal–Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.*, 25: 3515–3520. https://doi.org/10.1002/chem.201806417

Zhong Y., Cai J., Zhang L. N. (2020). A review of chitin solvents and their dissolution mechanisms. *Chinese J. Polym. Sci.* https://doi.org/10.1007/s10118-020-2459-x

Síntesis y caracterización del polímero diacetilénico-cinámico como cadena principal y grupo cromóforo tolánico en cadena lateral con propiedades optoeléctronicas

Castañón-Alonso Sandra Luz[1,6], Morales Saavedra Omar Guillermo[2*], Hernández Rojas María Elena[3], Báez Pimiento Sandro[3], Romero Galarza Adolfo[4], Herrera-Zúñiga Leonardo David[5]

[1]Laboratorio de Investigación en Inmunoquímica, Unidad de Investigación en Inmunología Proteómica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Calle Dr. Márquez Nº 162, Col. Doctores, Delegación Cuauhtémoc, Ciudad de México C.P. 06720, México.
[2]Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México.
[3]Departamento de Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Km. 7 vía al Aeropuerto, Manizales C.P. 4-72, Colombia.
[4]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza e Ing. José Cárdenas V. S/N, Saltillo, Coahuila C.P. 25280, México.
[5]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química-CBI, Área académica de Biofisicoquímica. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.
[6]Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales, Av. Vasco de Quiroga 4871, Col. Santa Fe Cuajimalpa, Cuajimalpa de Morelos, C.P. 05348, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: omar.morales@icat.unam.mx ORCID *:0000-0003-4379-4245

Recibido:
15/mayo/2024

Aceptado:
18/septiembre/2024

Palabras clave:
Polímeros diacetilénicos, compuestos cinámicos, cromóforo polar tolano

Keywords:
Diacetylene polymers, cinnamic compounds, polar tolane chromophore

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo poli (hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato), que contiene el colorante polar 4-nitro-4'-*N*, *N*-dietanolaminotolano; el polímero lo denotaremos en función de abreviarlo como *p*-propargiloxicinamato. Su principal aplicación es la respuesta óptica no lineal de segundo orden (ONL-2) y su síntesis fue realizada a través de la técnica de acoplamiento oxidativo de Hay. En el estudio termogravimétrico, este polímero mostró un valor de T*g* de ~160 °C y como propiedad física importante es que presenta una óptima solubilidad en disolventes, como DMF, NMP y THF, estas propiedades nos permiten elaborar películas poliméricas con excelente calidad óptica utilizando la técnica de depósito por giro que le confiere estabilidad mecánica.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of a new poly (hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydicinamate), which contains the polar dye 4-nitro-4'-*N*, *N*-diethanolaminotolane; the polymer We will denote it based on abbreviation as *p*-propargyloxycinnamate is the second-order nonlinear response (NLO-2) and its synthesis was carried out through the Hay oxidative coupling technique. The polymer showed a Tg value of ~160 °. C and an important physical property are that it has optimal solubility in solvents, such as DMF, NMP and THF, these properties allow us to produce polymer films with excellent quality using the spin coating technique that gives them mechanical stability.

Introducción

Los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales (ONL) deben ser compuestos conjugados y polares que, al ser irradiados con luz láser, el material se polariza y los fotones absorbidos se generan como una nueva luz del doble o triple de frecuencia. Los colorantes polares que tienen grupos donadores y aceptores de electrones poseen la propiedad óptica no lineal de segundo orden (ONL-2), por lo que existen muchos trabajos de investigación de polímeros que contienen colorantes en su cadena lateral para su posible aplicación en tecnología fotónica (Messier et al., 1989; Hernández, et al., 2002). Los alquinos son compuestos que juegan un papel importante en la síntesis de polímeros con propiedades optoelectrónicas. Dentro de los grupos cromóforos están los tolanos (difenilacetilenos), que son moléculas planas con alta conjugación (Ferrante et al., 1993), En 1970, los tolanos despertaron un gran interés como cristales líquidos y se estudiaron sus métodos de síntesis y propiedades térmicas. (Malthete et al., 1973; Dubois et al., 1974; Cox y Clecak, 1976).

Es necesario encontrar sustituyentes adecuados para los monómeros de diacetilenos (DA) que puedan generar polímeros de polidiacetilenos (PDA) con cualidades óptimas, con grandes susceptibilidades de NLO y tiempos de respuesta cortos. La realización de estas cualidades depende también, entre otros factores, de la forma física del polímero. Por lo tanto, el factor cuya mejora se pretende es la versatilidad de la forma física del polímero para que el material pueda existir en la forma morfológica más deseada, como un monocristal, o pueda formar películas delgadas.

El otro factor vital para mejorar las propiedades NLO de los (PDA) es aumentar la longitud efectiva de conjugación π de la cadena principal de PDA. La estructura electrónica de la cadena principal, se ve perturbada por la donación o aceptación de electrones debido a los sustituyentes, por tal motivo se decidió introducir una doble ligadura en la cadena principal.

Es muy importante para los (PDA), considerar el diseño y preparación del monómero de diacetileno y su polímero, los PDA que tienen grupos laterales conjugados logran una mayor longitud de conjugación mediante la introducción de grupos laterales conjugados, ya sea un resto aromático, (DA) o acetilénico (Sarkar et al., 2000).

Otro tipo de polímeros de interés para aplicaciones en ONL-2 son, por ejemplo, los polímeros que poseen moléculas con cinamatos en la cadena principal y con un cromóforo polar del tipo azo en la cadena lateral (Miura y Ogawa, 2002).

Polienos Aromáticos

Además, las propiedades Ópticas Nolineales (ONL) aumentan por la conjugación de la cadena polimérica con los grupos laterales en el caso de Óptica Nolineal de Segundo orden (ONL-2). Una de estas conjugaciones es del grupo fenóxido a la cadena polienino a través del grupo metileno, similar al grupo tosilo en el grupo polienino PTS, como se explicó anteriormente. Otra conjugación de electrones proviene de los grupos amina donante-aceptor y nitro arilo, que se unen directamente a la cadena polienina. El aumento de la polarizabilidad del compuesto es el concepto crucial en estas interacciones electrónicas para aumentar las propiedades ONL y esto se logra teniendo un grupo electrodonador, electroaceptor de electrones y un sistema π conjugado como grupo de sistema puente de elctrones (Guarin et al., 2024). Todos estos requisitos los reúne nuestro polímero propuesto en este trabajo de investigación.

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de un cromóforo del tipo tolano previamente sintetizado (Castañón-Alonso et al., 2012; Castañón-Alonso et al., 2020) que al ser insertado al cloruro de ácido correspondiente por medio de una rección de esterificación se obtiene un monómero que será la base para la síntesis de un polímero nuevo., el cuál a través de un acoplamiento oxidativo da como resultado el polímero correspondiente: (hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato), que contiene el colorante polar 4-nitro-4'-*N*, *N*-dietanolaminotolano; denotado como *p*-propargiloxicinamato (**I**). Ya se ha reportado con anterioridad la síntesis de otros 2 polímeros con las mismas características moleculares, así es que hicimos una modificación en la cadena principal introduciendo un grupo cinámico adicional (Castañón-Alonso et al., 2012; Castañón-Alonso et al., 2020).

Se hizo un estudio termogravimétrico para determinar su estabilidad térmica y se caracterizó espectroscópicamente. El estudio y análisis de ONL de segundo orden será presentado posteriormente.

Metodología

Materiales e Instrumentación

Los reactivos se adquirieron de Sigma Aldrich y se usaron tal como se recibieron. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones (^{1}H NMR) y los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C NMR) se registraron en un espectrómetro Bruker Advance de 400 MHz y Varian Unity Inova de 300 MHz y 75 MHz y están referenciados a tetrametilsilano o disolvente residual.

Los espectros en el infrarrojo (IR) se obtuvieron utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 (en reflexión total atenuada: modo FTIR-ATR) y Perkin Elmer 1605 de KBr. Los datos se representan en frecuencia de adsorción (cm^{-1}). Para los espectros de UV-vis, se utilizó un espetrofotómetro UV-Vis Varian Cary 400 Cone.

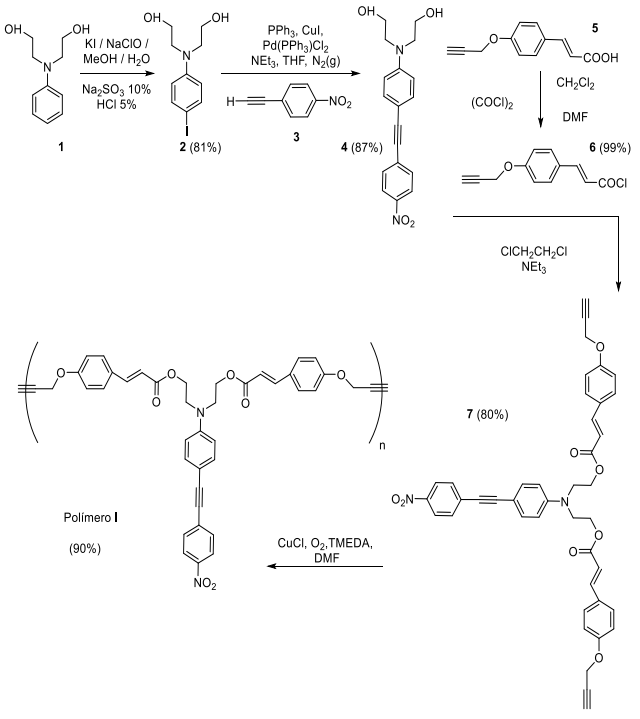
Se llevó a cabo y se reporta la síntesis y caracterización espectroscópica del polímero: (hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato), que contiene el colorante polar 4-nitro-4'-*N*, *N*-dietanolaminotolano; denotado como *p*-propargiloxicinamato (**I**). (**Esquema 1).**

Síntesis del polímero p-propargiloxicinamato (I)

Los detalles del procedimiento experimental son dados a continuación:

La síntesis y caracterización del cromóforo tolano: 2,2'-(4-((4-nitrofenil)etinil)fenilazanodiilo)dietanol han sido descritos previamente por los autores (Castañón-Alonso et al., 2012) y se denota la síntesis en el esquema de reacción como **1-4**.

Síntesis del compuesto **6**: cloruro de (2*E*)-3-{4-[(prop-2-in-1-il)oxi]fenil}prop-2-enoil denotado como cloruro de *p*-propargiloxicinamoilo.



Esquema 1. Síntesis del poli: *p*-propargiloxicinamato (**I**).

Se pesaron 2 g (9.89 x 10^{-3} mol) del ácido (*E*)-3-(4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil)acrílico designado como ácido *p*-propargiloxicinámico en un matraz de 100 mL y se disolvió en 90 mL de diclorometano seco (CH_2Cl_2), se adicionaron 2.5 ml (3.53 x 10^{-3} mol) de cloruro de oxalilo $(COCl)_2$ y 6 gotas de dimetil formamida (DMF). La mezcla de reacción se dejó con agitación constante a 40 °C por 3 horas. La reacción fue destilada a presión reducida para remover el cloruro de oxalilo y el diclorometano.

El sólido obtenido se secó al alto vacío y se obtuvieron cristales blancos, este compuesto es fácilmente hidrolizado, así es que se utilizó sin purificación en la siguiente reacción con un rendimiento 99%.

Síntesis del monómero 7

Síntesis del compuesto **7**, el monómero, ((4-((4-nitrofenil)etinil)fenil)azanodiilo)bis(etano-2,1-diil) (2*E*,2'*E*)-bis(3-(4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil)acrilato), el cuál abreviaremos en el texto como: 4-*N*,*N*-bis[2-((*p*-propargiloxi)cinamato)etil]amino-4'-nitrotolano).

Este compuesto se obtuvo a partir del cromóforo tolano **4**: 2,2'-(4-((4-nitrofenil)etinil)fenilazanodiilo)dietanol, el cual fue sintetizado previamente por los mismos autores (Castañón-Alonso et al., 2012) y cloruro de (*E*)-3-(4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil)acriloilo (cloruro de *p*-propargyloxicimaloilo **6**).

Se pesaron 2 g (9.79 x 10^{-3} mol) de cloruro de *p*-propargyloxicimaloilo (**6**) en un matraz de 100 mL, 1.5 g (4.60 x 10^{-3} mol) del cromóforo tolano en 170 mL de 1,2-dicloroetano. Posteriormente se agregaron, 7 mL de trietilamina (TEA). La mezcla de reacción se dejó con agitación constante a 60°C por 15 días; el disolvente fue evaporado y secado al vacío.

El producto de reacción fue purificado por cromatografía en columna en sílica gel (1:1 hexano/AcOEt seguido de una elución 1:1 hexano/AcOEt, adicionando 5% de MeOH). Obteniendo un sólido naranja obscuro con un a p.f. de 70-74 °C, con un rendimiento del 80%. ^{1}H RMN (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 2.49 (t, 2H, J= 1.8 Hz), 3.61 (t, 4H, J=2.2 Hz), 4.34 (t, 4H, J= 5.2 Hz), 4.85 (d, 4H, J= 2.4 Hz), 6.47 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 6.93 (d, 2H, J= 9.2 Hz), 7.01(d, 4H, J= 9.2 Hz), 7.56 (d, 1H, J= 8.0 Hz),7.64 (d, 2H, J = 9.2 Hz), 7.73 (d, 1H, J= 8.4 Hz), 7.81 (d, 2H, J= 9.2 Hz), 8.22 (d, 2H, J= 8.4 Hz). ^{13}C RMN (100MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 49.9, 56.2, 61.7, 78.8, 79.4, 89.7, 111.6, 115.3, 115.8,116.0, 124.3, 127.8,129.5, 130.4, 130.7, 131.7, 144.9, 146.7, 152.1,159.6, 166.8. FT-IR, υ_{max} (cm^{-1}): 3280, 1620, 883, 779, 755, 1409, 3159, 993, 3273, 2120, 2205, 1701, 1186, 1537, 1350,1296, 1202, 1059. UV-Vis λ_{max} = 423 nm.

Síntesis del polímero (I)

El polímero (I), ((4-((4-nitrofenil)etinil)fenil)azanodiilo)bis(etano-2,1-diilo) (2*E*,2'*E*)-bis(3-(4-(prop-2-yn-1-iloxi)fenil)acrilato), abreviado en el texto como: 4-*N*,*N*-bis[2-((*p*-propargiloxi)cinamato)etil]amino-4'-nitrotolano.

El polímero fue obtenido del monómero ***7***, en DMF, usando CuCl como catalizador, *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) como base y O_2 como agente oxidante a través de una reacción de acoplamiento oxidativo. De acuerdo con el **esquema 1**, antes mencionado.

Se colocaron 2 g (2.879 x 10^{-3} mol) del monómero 4-*N*,*N*-bis[2-(*p*-propargyloxi)cinamato)etil]amino-4'-nitro tolano, en 10 ml de dimetilformamida (DMF), 0.2 g (0.0019 mol) de cloruro de cobre (CuCl) y fueron adicionados 3 mL de (TMEDA), se burbujeó oxígeno O_2 dentro del sistema de reacción. La mezcla de reacción se llevó a cabo bajo agitación constante a 60 °C por 7 días hasta que el acetileno terminal haya reaccionado; la reacción se monitoreó por TLC y por FT-IR, después del tiempo de reacción se suspendió el sistema de reacción, y se reprecipitó en una solución de MeOH y HCl (100 y 5 mL respectivamente), se filtró por gravedad obteniendo un precipitado, el cual se lavó con MeOH y NH_4OH, se filtró y se lavó nuevamente con MeOH, obteniendo un polvo café-amarillo claro con un rendimiento del 90%.

Resultados y discusión

El nuevo poli(*p*-propargiloxicinamato), que contiene un cromóforo polar tolano, el polímero fue sintetizado de acuerdo con la ruta sintética del esquema de reacción. (**Esquema 1**).

Se determinó el peso molecular a través de la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), usando como referencia a un polimetilmetacrilato de peso molecular conocido. Tabla 1

Tabla 1. Determinación del peso molecular del polímero.

Referencia: Polimetilmetacrilato			
Polímero	Mn	Mw	Polidispersidad (Mw/Mn)
Policintol	4754	5364	1.128

Se realizó un estudio termogravimétrico para determinar la *Tg* del polímero y la estabilidad térmica por TGA, DSC y TMA. Tabla 2

Tabla 2. Determinación de propiedades térmicas del polímero.

Propiedades Térmicas			
Polímero	Análisis termogravi-métrico (TGA)	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Análisis Termomecánico (TMA)
Policintol	10 % en 250 °C 50 % en 400°C	Tg=155 °C T_{R1}=180-245°C	Tg=160 °C

En general, la introducción de un grupo amino, favorece un desplazamiento batocrómico más intenso que la de un grupo hidroxilo. Este desplazamiento también puede ser posible incrementando la presencia del sistema conjugado, mediante un incremento de la conjugación directa, o al incluir orbitales tipo π de no enlace orientados de tal forma que puedan interactuar fuertemente con el sistema. De igual manera, se puede lograr extendiendo directamente el tamaño del cromóforo o agregando grupos donadores (D) o aceptores (A), (Bendito et al., 1983), como es el caso del cromóforo tolano donde se presenta el espectro de UV-Vis. Figura 1.

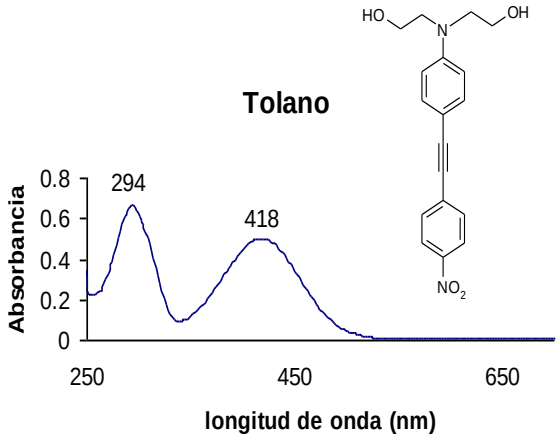


Figura 1. UV-Vis (THF, 0.001M) del tolano.

Se realizó la caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), en el espectro se puede observar la banda característica de absorción de las vibraciones del grupo (C≡C) a 2100 cm^{-1}, lo cual indica que todos los grupos de acetilenos terminales pasaron a ser diacetilenos centrales debido a la polimerización por el acoplamiento oxidativo. En la figura 2a y 2b, se puede apreciar esta comparación.

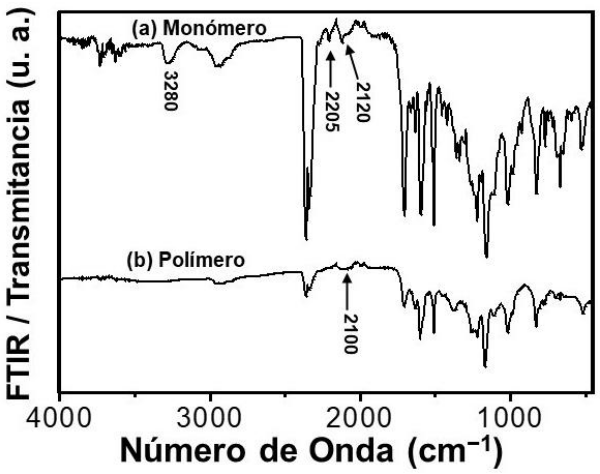


Figura 2a. FTIR de monómero y **2b**. FTIR de polímero

En el espectro de 1H RMN se observó la ausencia del singulete asignado a los hidrógenos del acetileno, figura 3b, el cual se encontraba a 2.49 ppm (C≡H) figura 3a, nos indica que todos los hidrógenos acetilenos externos han reaccionado y se convirtieron en acetilenos centrales por medio de la reacción de acoplamiento oxidativo de Hay; es decir, polimerización del monómero a través de sus acetilenos de la cadena principal. En los 2 espectros se observan las demás señales iguales a excepción del acetileno terminal y el ensanchamiento de las mismas en el espectro del polímero.

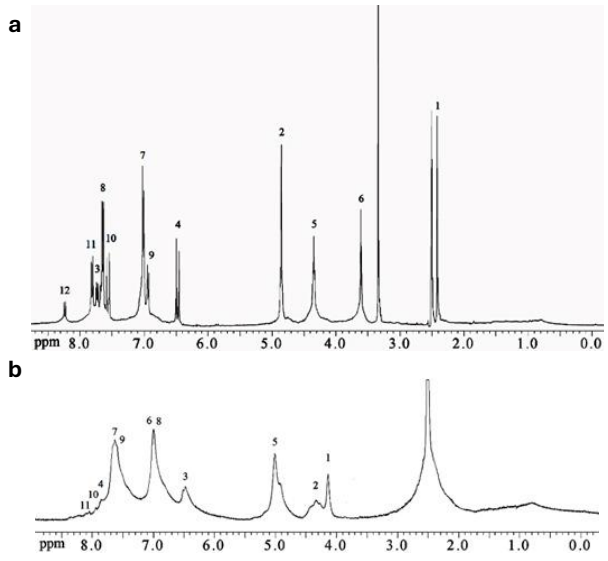


Figura 3a. Espectro de Resonancia Magnética nuclear de protón. [1]HRMN del monómero en DMSO-*d6* 400MHz. 3**b.** [1]HRMN del polímero en DMSO-*d6* 400MHz.

Determinación de propiedades Térmicas por TGA, DSC y TMA del polímero (I)

El termograma de calorimetría de barrido diferencial (DSC) del polímero muestra la temperatura de transición vítrea (*Tg*) a 150 °C. Sin embargo, mediante el análisis termomecánico (TMA), figura 4b, la Tg obtenida fue a 160 °C. En el termograma de análisis termogravimétrico (TGA), figura 4c) se observa que, a 250 °C, hay una pérdida de 10 % de su peso debido a la pérdida del disolvente remanente. Posteriormente se observa que a 400 °C se tiene una pérdida aproximadamente del 50 %.

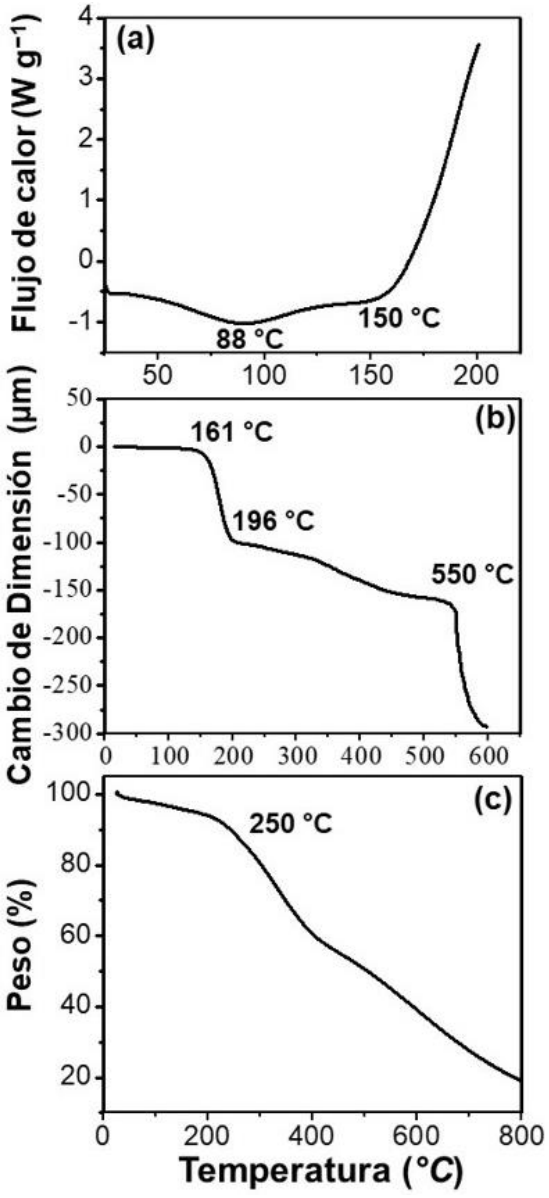


Figura 4a, b y c. Termograma de DSC, TMA y TGA del polímero.

El (DSC), también mostró que el polímero presenta una reacción exotérmica a 180 °C, que corresponde al entrecruzamiento de los diacetilenos de la cadena principal, alcanzando un valor máximo a 245 °C. Otra reacción exotérmica se observa a temperaturas de más de 350 °C. El comienzo de la reacción exotérmica ocurrió mucho antes de que cualquier pérdida significativa de peso de degradación que se observa en el TGA, y es atribuido a reacciones de entrecruzamiento de los grupos diacetilenos presentes en el polímero.

La *Tg* del polímero I es suficiente para realizar las películas poliméricas (Lawrence et al., 1988), figura 5, y procedimientos óptimos de descarga-corona (Hill et al., 1994), figura 6, por lo tanto, es apropiado para aplicaciones ONL se segundo orden. El polímero se aisló como un material fibroso amarillo mostaza que muestra una alta solubilidad en disolventes orgánicos típicos (tales como NMP, THF, DMSO y DMF). El *p*-propargiloxicinamato (**I**):

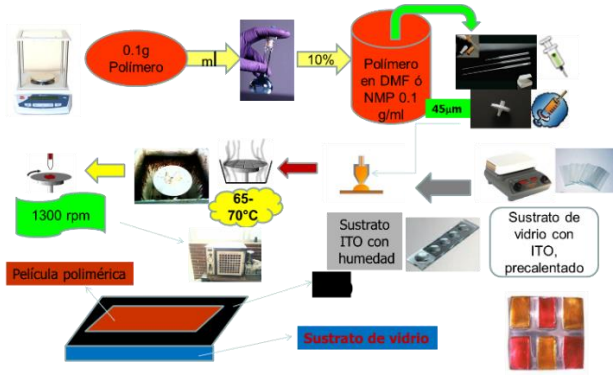


Figura 5. Preparación de películas por "Spin coating".

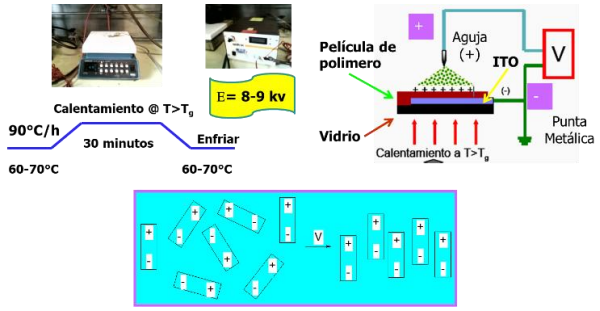


Figura 6. Descarga Corona ó Corona Poling.

Conclusiones

El objetivo de dicha investigación es producir materiales que exhiban grandes susceptibilidades ópticas no lineales de segundo orden y que, en consecuencia, puedan obtenerse en una forma que pueda personalizarse para dispositivos ópticos.

Se realizó la síntesis de un nuevo polímero diacetilénico en la cadena principal y un grupo tolano polar como grupo cromóforo por medio de acoplamiento oxidativo de Hay con un rendimiento del 90%, fue identificada cada etapa de reacción mediante las técnicas espectroscópicas: ^{1}H RMN, ^{13}C RMN, FTIR y UV-vis. Por medio de GPC se determinó el peso molecular del polímero, el cual está por arriba de 4000 Mw.

Se determinaron las propiedades térmicas del polímero con ayuda de las técnicas: TGA, DSC y TMA.

Los polímeros son solubles y capaces de formar películas por la técnica de depósito por giro de la calidad necesaria para realizar pruebas ópticas; las cuales fueron orientadas por la técnica de descarga-corona.

Agradecimientos

S.L.C.-A. Gracias a Gerardo Cedillo Valverde por la espectroscopia de ^{1}HRMN y ^{13}C RMN, Salvador López Morales por determinación de peso molecular GPC y M.A. Canseco por los datos de TGA, DSC y TMA. Quiero agradecer al proyecto de FONDOS FEDERALES–México (Grant HIM-2022-051 1817) por el apoyo financiero.

Referencias

Castañón-Alonso, S.L., Morales-Saavedra, O.G., Báez-Pimiento, S., Ortega-Martínez, R., Rodríguez-Rosales, and Hernández-Rojas, M. E. (2012). Synthesis and overall nonlinear optical characterization of poly (hexa-2, 4-diynylen-1, 6-dioxydibenzoate) containing 2, 2′-(4-((4-nitrophenyl) ethynyl) phenylazanediyl) diethanol. *Mater. Chem. Phys.*, *133*(1), 528-540.

Castañón-Alonso, S. L., Morales-Saavedra, O. G., Almaraz-Girón, M. A., Báez-Pimiento, S., Islas-Jácome, A., Rocha-Ramírez, L. M., ... & Hernández-Rojas, M. E. (2020). Quadratic Non-Linear Optical Properties of the poly (2, 5-bis (but-2-ynyloxy) Benzoate Containing the 2-(ethyl (4-((4-nitrophenyl) buta-1, 3-diynyl) phenyl) amino) ethanol) Chromophore. *Polymers*, *12*(1), 241.

Cox R. J., Clecak, N. J. (1976). The preparation of 4-Cyano-4′-Alkyltolans: A New Series of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *37*(1): 241-248.

Dubois, J. C., Zann, A., and Couttet, A. (1974). Tolanes Nematiques. *Mol Cryst Liq Cryst*, *27*(1-2), 187-198.

Ferrante, C., Kensy, U., and Dick, B. (1993). Does diphenylacetylene (tolan) fluoresce from its second excited singlet state? Semiempirical MO calculations and fluorescence quantum yield measurements. *J. Phys. Chem.*, *97*(51), 13457-13463.

Guarin, C. A., Luna, L. M., Hernández-Pozos, J. L., and Díaz-Ponce, J. A. (2024). $\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$ enhancement by arylamine substituents in aromatic conjugated polyenyne polymers. *Results in Optics*, *16*, 100683.

Hill, R. A., Knoesen, A., and Mortazavi, M. A. (1994). Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators. *Appl. Phys. Lett.*, *65*(14), 1733-1735.

Lawrence, C. J. (1988). The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids*, *31*(10), 2786-2795.

Malthete, J., Leclercq, M., Dvolaitzky, M., Gabard, J., Billard, J., Pontikis, V., & Jacques, J. (1973). Recherches sur les Substances Mésomorphes III. Tolanes Nématiques. *Mol Cryst Liq Cryst*, *23*(3-4), 233-260.

Miura, H., and Ogawa, T. (2002). Diacetylene-containing polymers. XIII. Poly (hexa-2, 4-diynylene-l, 6-dioxydicinnamates) containing an azo dye, Disperse Red 19. *Polim. Bull.*, *49*, 103-110.

Pérez Bendito D., Pino Pérez F., Pérez Bendito, M. D. (1983). Análisis de elementos-traza por espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta-visible. Universidad de Sevilla, pp. 49-52.

Sarkar, A., Okada, S., Matsuzawa, H., Matsuda, H., & Nakanishi, H. (2000). Novel polydiacetylenes for optical materials: beyond the conventional polydiacetylenes. *J. Mater. Chem.*, *10*(4), 819-828

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Efecto del dispersante en la viscosidad de la pasta de compuesto de moldeo en lámina

Padilla Ramírez Amando José[1], Panamá Armendáriz Mauricio Iván[1], Hernández Pérez Isaías[2]

Universidad Autónoma Metropolitana, [1]Departamento de Materiales. [2]Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: ajpr@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0003-1607-3434

Recibido:
18/mayo/2024

Aceptado:
20/octubre/2024

Palabras clave:
SMC,
viscosidad,
dispersantes

Keywords:
SMC,
viscosity,
dispersing

RESUMEN

El Compuesto de moldeo en lámina, es un material compuesto, formado a base de resina, fibras y cargas. Uno de los problemas que se presentan durante el desarrollo y su procesamiento, es la dificultad de dispersión de la carga empleada en las formulaciones, la cual se encuentra en un intervalo que va del orden del 40% al 45% en peso. Para lograr dicho propósito, en el presente estudio se emplearon tres agentes dispersantes y un agente co-dispersante, para reducir la viscosidad de la pasta de SMC. Los resultados muestran que, con todos los dispersantes empleados hay una importante reducción de la viscosidad. Sin embargo, el mejor desempeño se alcanzó con el aditivo VC. Adicionalmente, se encontró que, el uso del co-dispersante no sólo mejora las propiedades reológicas de la mezcla final, sino que también permite una mayor humectación de las partículas de carga y el mojado de la fibra de vidrio, y con ello obtener un producto más homogéneo con alta estabilidad, que permita obtener piezas termoformadas de alta calidad mecánica y un acabado cosmético terso. De esta forma, con el empleo del aditivo VC asociado a un co-dispersante "O", permite alcanzar una reducción en la viscosidad hasta en un 40%.

ABSTRACT

Sheet Molding Compound (SMC) is a composite material, formed from resin, fibers and fillers. One of the problems that arise during development and processing is the difficulty of dispersing the filler used in the formulations, which is in a range of around 40% to 45% by weight. To achieve this purpose, three dispersing agents and one co-dispersing agent were used in the present study, in order to reduce the viscosity of the SMC paste. The results show that, with all the dispersants used, there is a significant reduction in viscosity. However, the best performance was achieved with the VC additive. Additionally, it was found that the use of a co-dispersant not only improves the rheological properties of the final mixture, but also allows greater wetting of the filler particles and wetting of the glass fiber, and thereby obtaining a more homogeneous product with high stability, which allows obtaining thermoformed parts of high mechanical quality and a smooth cosmetic finish. In this way, with the use of the VC additive associated with a co-dispersant "O", it allows achieving a reduction in viscosity up to 40%.

Introducción

Dentro del amplio campo de los materiales compuestos a base de matrices de resinas termofijas, destacan los llamados Compuestos de moldeo en masa y Compuestos de moldeo en lámina (BMC y SMC por sus siglas en inglés respectivamente), que son materiales compuestos formados por una resina termofija, generalmente poliéster, fibra de vidrio cortas como refuerzo, carbonato de calcio como carga y una serie de aditivos para mejorar sus propiedades reológicas en la elaboración del material y acabado y propiedades finales del producto tertermocomprimido (Boylan & castro, 2003, Morshed M. el. al., 2021).

Básicamente, las diferencias entre el SMC y BMC es el contenido de carga, que en el SMC es del orden del 40 al 45 % y en el BMC del 40 al 60 %. También existe una diferencia en el contenido de fibra de vidrio y la longitud de estas fibras. En el SMC el contenido es del orden del 25 % a 50 % y la longitud varia ente 1 y 2 pulgadas, mientras que en el BMC el contenido de fibra está entre 10 % y 25 % y la longitud está dentro de 1/8 y 1".

En ambos materiales compuestos, la viscosidad del material es elevada reportando valores entre 50,000 y 100,000 cps, dependiendo del contenido de carga. Esta alta viscosidad tiene algunos efectos negativos en el procesamiento, por lo que existe la tendencia al empleo de agentes dispersantes que reduzcan la viscosidad de resinas altamente cargadas.

Uno de les problemas en el desarrollo de SMC, es la dificultad de dispersión de la carga empleada en las formulaciones de SMC (del orden del 40 % al 45 % en peso). A esto hay que aunar la dificultad de impregnación del refuerzo, en este caso fibra de vidrio que se incorpora en concentraciones del 25 al 30 %.

La incorporación de la carga y fibra incrementa con el contenido de ellos la viscosidad y con esto la dispersión resulta ser un proceso indispensable para lograr una mayor homogeneidad y una mejor impregnación tanto de la resina y la fibra con la resina.

El proceso de dispersión se lleva a cabo en tres pasos: el primero consiste en la humectación de la superficie de la partícula por el líquido circundante; seguido de la descomposición de la partícula y los aglomerados utilizando mezcladores de alto cizallamiento; y finalmente alcanzar una estabilización de las cargas y de los pigmentos finamente molidos. Una estabilidad insuficiente puede provocar floculación que conduce a un aumento del tamaño de las partículas (aglomeración), pérdida de brillo y uniformidad del color y una tendencia a la separación de fases.

Un efecto secundario es el incremento de la viscosidad que impide una humectación razonable de la fibra (BASF, 2019)

Particularmente, este trabajo se orienta evaluar el uso de algunos agentes dispersantes comerciales en una formulación específica para SMC y, adicionalmente a evaluar el uso de un compuesto base oleico que coadyuve sustancialmente a la reducción de la viscosidad de la pasta resina-carga. Los aditivos, por lo general se emplean en porcentajes menores al 1 % del peso de la pasta del SMC (Castro J.M. & Melby E.G. 1989, Castro J.M. & Griffith R.M, 1997).

La formulación de la pasta del SMC empleada, se basa en la resina poliéster, un aditivo que reduzca la rugosidad (LP por sus siglas en inglés), un desmoldante interno, pigmento, iniciador, aditivo espesante y carga. A esta pasta se incorpora el agente dispersante, que generalmente, se agrega en primer lugar a la resina y después el reto de los componentes.

Estos componentes se mezclan para formar dos capas de la pasta que son transportadas por una película plástica. Sobre las capas de pasta se deposita la fibra de vidrio ya cortada, de manera que la fibra queda en medio de las dos capas y, posteriormente, se comprimen mediante un proceso de rolado en un tren de rodillos para formar la hoja de SMC con un espesor definido. Este proceso se presenta de manera esquemática en la figura 1.

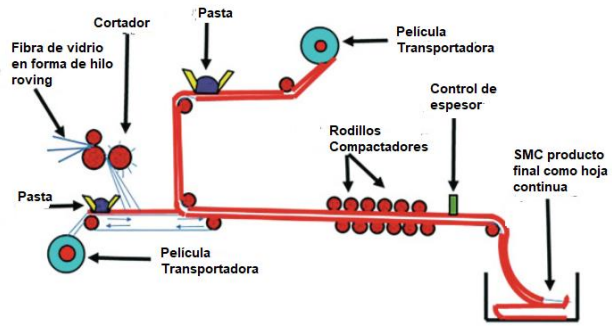


Figura 1. Representación esquemática de la fabricación de hojas de SMC, (Tomada de Arunadevin., Kirubavathy J. 2023).

La integración de agentes dispersantes, para reducir la viscosidad de la pasta, resulta importante para lograr una fácil y buena humectación de la fibra y lograr un material compuesto homogéneo en su composición de tal manera de logra tener propiedades similares en todas direcciones. Por lo anterior, este trabajo se orienta a evaluar la influencia de diferentes agentes dispersantes en la formulación final de SMC, con el objetivo de reducir la viscosidad de la pasta

Metodología

Como primer punto se definió los componentes y la formulación de la pasta de SMC. Posteriormente a partir de información bibliográfica y disponibilidad de agentes dispersantes en el comercio, se seleccionaron tres agentes dispersantes, los cuales fueron incorporados en deferentes concentraciones.

Una vez elaboradas las diferentes pastas de SMC, la viscosidad de ellas fue determinada mediante un viscosímetro digital Brookfield.

Componentes

La resina empleada es una resina poliéster tipo maléico, con una viscosidad de 900 cps y un contenido de sólidos del 66.5 %. El aditivo LP es una solución al 40 % en estireno y polivinil-acetato (PVAc). La carga empleada es carbonato de calcio malla 325. El desmoldante interno es un tensoactivo a base estearato de zinc. El pigmento es una pasta de negro de humo dispersada en o-ftalato y como agente espesante se empleó óxido de magnesio. Finalmente, el iniciador de polimerización es del tipo terbutil peroxibenzoato (Biron M. 2020).

Composición y diseño de experimentos

La formulación base del SMC para la evaluación del efecto de los dispersantes, es una formulación convencional simplificada, es decir, contiene del 27-30 % de fibra de vidrio, 43–44 % carbonato de calcio, 19–21 % de resina poliéster (a base de maléico), un 11-12 % estireno, 3, 6–4 % acetato de polivinilo (PVAc) como aditivo LP y entre un 4 % y un 3 % de otros componentes, incluidos inhibidor, iniciador, agente desmoldante y óxido de magnesio como agente espesante.

A la pasta mencionada, se agregan los diferentes agentes dispersantes, los cuales se identifican por las siglas “B”, “VC” y “DI”.

El agente “B” es una solución de poliuretano modificado, con una densidad de 1.01 g/cm^3, se recomienda usar de 0,5 al 1,0 % sobre el contenido de carga y fibra para prevenir separación de fases.

El agente “VC”, considerado como un agente reductor de viscosidad y dispersante, está basado en un co-polímero con grupos ácidos, con una densidad de 1.03 g/cm^3.

El dispersante “DI” es un tensoactivo base aniónica, libre de solventes con una densidad de 1.02 a 1.06 g/cm^3.

El agente “RV” dispersante líquido base fosfato con propiedades antiflama, con una densidad 1.085 g/cm^3.

Finalmente, se emplea un co-dispersante a base de ácido oleico, que ha mostrado incrementar la dispersión y humectación de caras y fibras en el desarrollo de BMC (Padilla et. al 2018); este dispersante se denomina con la letra “O”.

Preparación de la pasta y ensayos de viscosidad

La obtención de la pasta, se llevó a cabo mediante el siguiente orden de adición: a la solución de resina-LP, se le incorporó inicialmente el agente dispersante correspondiente a cada formulación, seguido del pigmento, catalizador, desmoldante interno, carga y finalmente el agente espesante, cada uno de los componentes se agregó en forma gradual y bajo una agitación mecánica constante (TAPI-15, equipado con un motor de 760 W, impulsor de alto esfuerzo cortante y velocidad variable), hasta alcanzar una pasta homogénea.

Los ensayos se realizan de acuerdo al diseño experimental planteado, que considera evaluar por separado el efecto de los agentes dispersantes y la combinación del dispersante con el co-dispersante. El efecto del dispersante, sobre la viscosidad en la pasta de SMC, se evalúa después de la adición de cada agente dispersante, mediante el empleo de un viscosímetro digital Brookfield. Después de esta medición, se agrega la fibra de vidrio, que fue previamente cortada a una longitud de 1 pulgada (TEX 4,400).

Resultados y discusión

Se llavó a cabo una selección cuidadosa de cada uno de los componente del SMC, bajo los siguientes criterios alta: solubilidad y dispersión en la resina poiester, lo anterior permite una fácil y rápida incorporación a la mezcla, asegurar el entrecruzamiento entre el poliester y el estireno, así como la humectación de la fibra de vidrio, un termoformado a temperaturas de 100 a 140 °C, así como el incremento de la viscoelasticidad durante el periodo de maduración, mejora la lubricación y textura, para finalmente obtener un material compósito de SMC, con las características adecuadas para su empleo en partes automotrices.

Previamente, a la adición del dispersante, se analizó el efecto del aditivo LP base PVAC en la viscosidad de la pasta, ya que este aditivo presenta una mayor viscosidad a la de la resina y, por lo tanto, incementa la visosidad inicialde la pasta de SMC sin carga. La figura 2, muestra los valores de la solución, la de la resina y la viscosidad de la mezcla resina más solución de LP-PVAc.

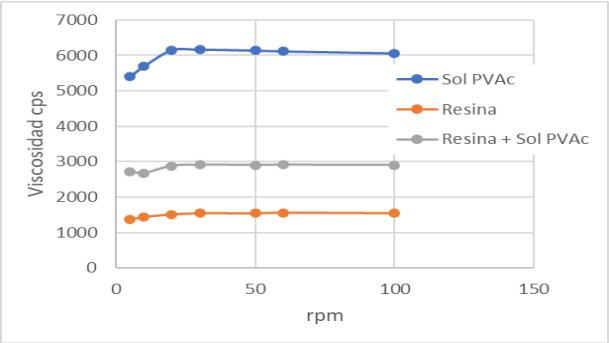


Figura 2. Comportamiento reológico de: resina poliester, LP - PVAc y de la mezcla resina-LP-PVAc.

De la figura anterior, se observa que, el comportamiento de los tres fluidos (resina, solución LP-PVCa y mezcla resina-LP-PVCa) es prácticamente newtoniano y existe un incremento de la viscosidad de la resina (1,500 cps) a casi del doble cuando se incorpora el LP (3,000 cps), lo anterior es debido, como ya se mencionó a la mayor densidad y viscosidad del LP. Por lo anterior, resulta también importante considerar el contenido de la solución de LP que se emplea, asimismo es importante considerar la viscosidad, la concentración y el peso molecular del PVAc en la solución (Orgeas L. et al. 2012).

Efecto de la carga en la viscosidad de la resina

A continuación, en la figura 3, se muestra el efecto del contenido de carga en la viscosidad de la pasta de SMC. El mayor incremento de la viscosidad de la resina es debido a la adición de la carga ($CaCO_3$), por lo que es recomendable el uso de dispersantes para reducir la viscosidad de la pasta y lograr una mayor humectación de las cargas y estabilidad de la pasta.

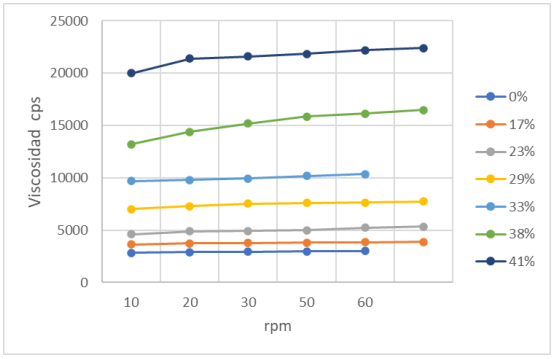


Figura 3. Comportamiento reológico de la pasta de SMC en función del contenido de CaCo 3 .

El comportamiento reológico de la carga, tiende a ser un ligeramente dilatante que se va manifestando conforme se incrementa el contenido de carga (Leye M. & Layi 2020).

Lo anterior es natural y es de esperarse, ya que el incremento en la cantidad de sólidos provoca un aumento en la densidad y la viscosidad de la pasta y una mayor resistencia a fluir.

Adicionalmente, es importante mencionar que, un incremento en la velocidad de deformación (velocidad de cizalla) promueve el aumento en la viscosidad, como se puede observar en la figura 4, en donde se grafican el cambio de la viscosidad medida a @20rpm y a @60rpm, encontrando que, la viscosidad aumenta no solo con el contenido de carga, sino también en menor medida con la rapidez de giro del husillo (velocidad de cizalla).

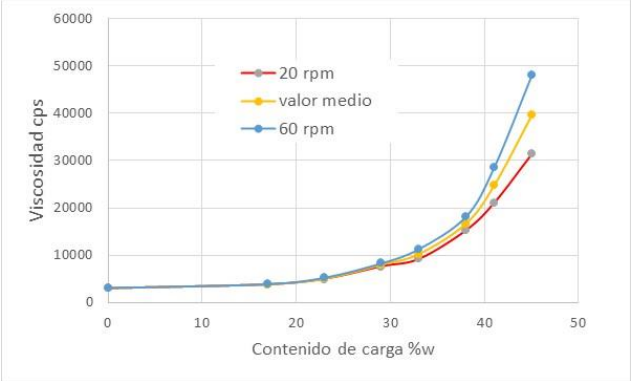


Figura 4. Incremenro de la viscosidad de la pasta de SMC con el aumento de contenido de carga, medidos a 20 y 60 rpm.

De esta forma es evidente que, pequeños aumentos en el contenido de carga en la pasta, provocan incrementos importantes en la viscosidad, que se magnifican con el aumento de la velocidad cizalla y a partir de un 23 % en peso de carga, la dependencia se vuelve exponencial (se observa un cambio brusco en la pendiente), lo anterior puede ser atribuido al incremento en el tamaño de la cadena de la resina, junto con los diferentes aditivos, así como el entrecruzamiento (enmarañamiento) de las cadenas poliméricas y la masa de $CaCo_3$ empleada, lo que está de acuerdo con la ecuación de Newton para la viscosidad.

Efecto de los dispersantes en la viscosidad de la pasta de SMC

Se realizaron ensayos a la pasta de SMC con dos contenidos de carga.

Estos contenidos se referencian con base en la relación peso de carga/peso de pasta de SMC y son de 1.63 y 1.82, valores ligeramente superiores a la relación usual de SMC comercial que va de 1.5 a 1.7 gramos de carga/gramos de pasta de SMC (Chhabra R.P., Richardson J. F., 1999).

Los dispersantes se emplearon en una relación del 0.5 % con respecto a la carga adicionada y se determinó que, la metodología de adicionar los componentes a la pasta sea iniciando por el agente dispersante usando un agitador mecánico de alto cortante y posteriormente se adicione la carga, bajo las mismas condiciones de mezclado.

En la figura 5, se muestra el comportamiento de la evaluación de los dispersantes, "B y "VC", observando abatimientos en la viscosidad entre un 10 y 20 %, siendo el dispersante denominado "VC" el que presenta el mejor desempeño.

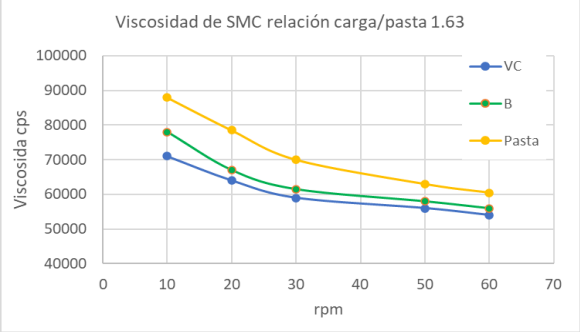


Figura 5. Influencia de los dispersantes "B" y "VC" sobre el comportamiento reológico de la pasta de SMC usando una relación peso de carga/peso de pasta de SMC = 1.63

Con el propósito de mejorar el comportamiento reológico, se empleó el co-dispersante "O", probado anteriormente en el desarrollo de BMC (Padilla et. al. 2020) y que demostró mejorar la humectación de la fibra de vidrio en el compuesto, así como la fluidez del BMC. En este caso la dosificación se mantiene constante para una mezcla con relación peso de carga/peso de pasta de SMC = 1.8, empleando los mismos agentes dispersantes, como se muestra en las curvas de la figura 6. De esta forma se logra una mayor disminución de la viscosidad.

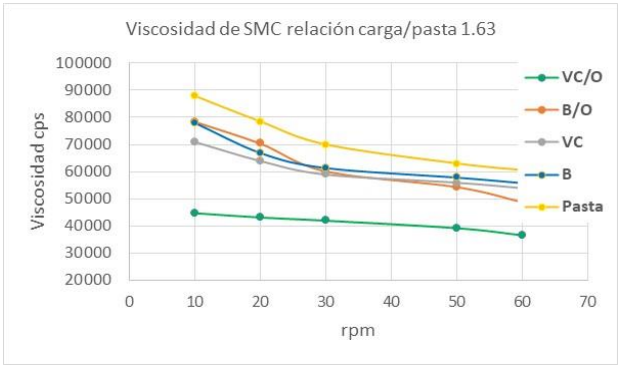


Figura 6. Efecto en la reducción de la viscosidad de la pasta del SMC con el co-dispersante "O".

De la figura anterior, es evidente que, el empleo del co-dispersante, permite abatir de manera importante la viscosidad de la pasta, es decir , en el caso del dispersante "B" la eficiencia de reducción de la viscosidad se encuentra entre un 10 a un 19 % dependiendo de la velocidad de corte, mientras que, con el dispersante "VC", se alcanza una disminución de la viscosidad del orden del 40 %, y para este caso, prácticamente es independiente de la velocidad de corte que se muestra el grafico de barras de la figura 7.

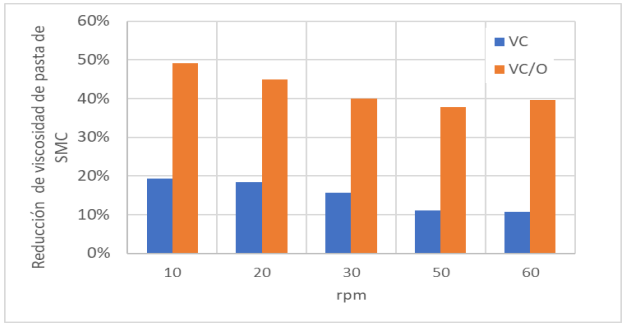


Figura 7. Comparación de la reducción de viscosidad sin y con co-dispersante y el dispersante "VC".

Con base en estos resultados, se evaluó un nuevo dispersante, el denominado DI, que es un agente que de acuerdo con el proveedor tiene también funciones antiflama. Todos los agentes dispersantes, se evalúan conjuntamente con el co-dispersante "O" usando los dos niveles de concentración de carga ya mencionados.

En las figuras 8 y 9 se presenta el comportamiento reológico de los tres dispersantes para las dos relaciones peso de carga/peso de pasta de SMC de 1.6 y 1.8 respectivamente.

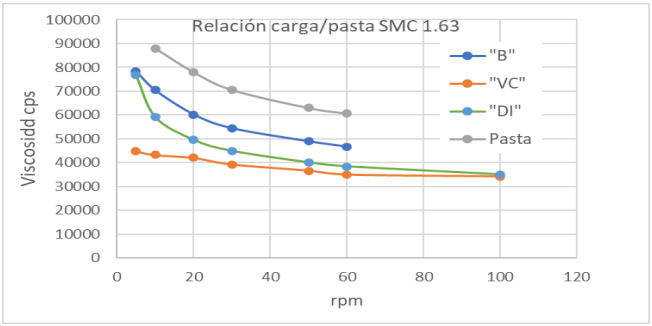


Figura 8. Efecto en el comportaiento reológico de la pasta de SMC por la adición de tres dispersantes.

En ellas, se muestran varios puntos interesantes. (i) la pasta empieza a tener un comportamiento pseudoplástico.

Lo anterior, puede ser atribuido a una mayor integración de los dispersantes, así como una mejor distribución de los sólidos, esto como resultado de una mejor humectación de las partículas de carga y la dispersión de las mismas (Hohber M. et. al. 2017, Chhabra R. & Richardson J. 1999). (ii) aunque la cantidad de dispersante se mantiene constante con respecto a la relación carga/pasta, el aumento de carga en la pasta incrementa la viscosidad de la misma, lo anterior puede atribuirse a la interacción (entrecruzamiento de las cadenas) entre la resina, LP-dispersante y co-dispersante (Ferre Santis et- al. 2022). De esta forma los valores máximos de la viscosidad de la pasta con la relación de carga de 1.63 es de 40,000 cps, mientras que los valores máximos de viscosidad en las muestras con una relación de carga de 1.82 alcanzan valores de 140,000cps.

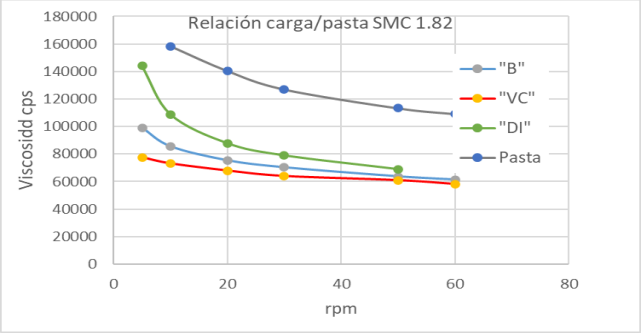


Figura 9. Efecto en el comportaiento reolígico de la pasta de SMC por la adición de tres dispersantes para una relación carga/pasta de 1.82.

(iii) la eficiencia de cada tipo de dispersante, depende de las características fisicoquímicas. En particular el dispersante "VC" muestra un efecto mayor en la disminución de la viscosidad de la pasta de SMC tanto en la concentración de carga de 1.63 como en la de 1.82. Este agente dispersante conjuntamente con el co-dispersante reduce la viscosidad de la pasta a valores cercanos a un 50 % lo anterior, puede ser atribuido a la similitud entre los grupos funcionales de la resina, LP y el co-dispersante, ya que todos ellos son del tipo ácidos orgánicos, mientras los otros dispersantes son del tipo iónico.

Conclusiones

Se encontró que, los tres agentes dispersantes empleados reducen en cierta proporción la viscosidad de la pasta, siendo el dispersante "VC" el que presentó el mejor desempeño.

Si bien los agentes dispersantes reducen la viscosidad de la pasta, el uso del co-dispersante denominado "O", para las dos relaciones carga/pasta (1.63 y 1.82) empleadas, incrementa sustancialmente no sólo la eficiencia en la dispersión, sino que permite una disminución de la viscosidad cercana al 50 % , con lo cual se asegura un menor costo energético durante la etapa de mezclado, una mayor homogeneidad y distribución (dispersión) de los componentes de la pasta, una mayor humectación tanto de caras de la pasta y el refuerzo de fibra de vidrio así como mejores condiciones de termoconformado.

Referencias

Arunadevi N,, Kirubavathy S. J., (2023), *Bionanocomposites for rejuvenation of heavily contaminated environment*, in Nano-biotechnology, Ed. Elsevier B.V

Atkins, Kenneth Earl (1986); Improved polyester moldings, European Patent Office - EP 0028841 B1

BASF SE, (2019) Additives for Thermoset Composites. Formulation Additives Dispersions & Pigments Division 67056 Ludwigshafen Germany www.basf.com/formulation-additives

Biron M. (2020), A Practical Guide to Plastics Sustainability, Ed. Elsevier Ltd

Castro J.M., Melby Earl G., (1989), Comprehensive Polymer Science. New York: Pergamon Press

Castro J.M. & Griffith Richard M., (1997), Press Molding Process, Composite Engineering Handbook. 1st Edition, CRC Press, New York

Chhabra R.P. , Richardson J.F. (1999), Non-Newtonian fluid behaviour: in Non-Newtonian Flow in the Process Industries, Chap. 1, Ed. Elsevier EV.

D. Ferré-Sentis, P. J. Dumont, L orgeas, F. Martoia, M. Sager, (2022), Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Ed. Elsevier EV.

Hohberg M, Kärger L, Bücheler D. and Henning F- (2017).

Rheological In-Mold Measurements and Characterizations of Sheet-Molding-Compound (SMC), journal International Polymer Processing vol. 32, no. 5, pp. 659-668.

Laurent Orgeas and Pierre J. J. Dumont, (2012), Sheet molding compounds Encyclopedia of Composites, Second Edition, Wiley

Leye M. Amooa, R. Layi Fagbenle, (2020), Overview of non-Newtonian boundary layer flows and heat transfer, in Applications of Heat, Mass and Fluid Boundary Layers, Ed., Elsevier Ltd

Padilla Ramírez A, Alonso Blas R. Panamá Armendáriz I., Meléndez Badillo A.M., Alonso Ojeda S., Hernández Pérez I., (2018), Desarrollo y evaluación de BMC, para aplicaciones eléctricas, Memorias del IX Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, Año4, No. 4 pp 553-560.

Química Inorgánica

Síntesis y estudio de hexamolibdocromato(III) de piperidinio

Kaziev Zaxárovich Garry[1], Stepnova Fédorovna Anna[2], Holguín Quiñones Saúl[3]*, Morales Sánchez Leticia Andrea[4], Hernández Pérez Isaías[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.
[2]Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú, Federación Rusa
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México
[4]ESIQIE Instituto Politécnico Nacional, México

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

Recibido:
14/marzo/2024

Aceptado:
07/octubre/2024

Palabras clave:
Polioxometalatos, hexamolibdocromato(III), piperidinio

Keywords:
Polyoxometalates, hexamolybdochromate(III), piperidinium

RESUMEN

Se reporta la síntesis del hexamolibdocromato(III) de piperidinio con fórmula $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$. El compuesto fue estudiado, preliminarmente, por espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y termogravimetría.

ABSTRACT

The synthesis of piperidinium hexamolybdochromate(III) with formula $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6].10H_2O$ is reported. The compound, preliminarly, was studied by mass spectrometry, infrared spectroscopy, and thermogravimetry.

Introducción

Modelar y estudiar las propiedades fisicoquímicas de nuevos materiales híbridos obtenidos mediante el ensamblaje de componentes orgánicos e inorgánicos, cuya variedad de aplicaciones se puede predecir, es un área de investigación prometedora (Afsharí M., et al 2023). La creación de tales compuestos abre nuevas áreas en la química de materiales multifuncionales con propiedades magnéticas, electromagnéticas y ópticas.

La síntesis de compuestos orgánicos-inorgánicos, utilizando grupos polioxometalato, como nanobloques, parece muy atractiva, ya que permite realizar una gran cantidad de funciones potencialmente importantes de los polioxometalatos en campos tan diversos como catálisis, magnetismo molecular, fotoquímica y medicina (Hill 1998; Dey y Sharma, 2010;(Song y Wang, 2022; Mateos et al, 2023; Afshari et al, 2022).

Los polioxometalatos desempeñan un papel importante como componentes constituyentes de compuestos supramoleculares, ya que exhiben diversas propiedades de autoensamblaje, controlando así la formación de redes híbridas orgánico-inorgánicas de n-dimensiones en procesos de autoorganización. Este enfoque se utilizó con éxito para crear películas que contienen polioxometalatos utilizando la técnica de Langmuir-Blodgett y técnicas de deposición capa por capa (Aguado-Ureta, 2017; Caldera-Villalobos, 2022).

El uso de aminas libres como bases para la síntesis de compuestos no es práctico debido a su rápida oxidación por heteropolianiones. Por lo tanto, se decidió utilizar acetato de piridinio, que obviamente es más resistente a la oxidación debido a la protonación del nitrógeno.

Metodología

La síntesis de hexamolibdocromato(III) de piperidinio se llevó a cabo mediante reacción de intercambio. Para ello, se mezclaron soluciones acuosas de acetato de piperidinio (0,2 M) con una solución de ácido hexamolibdocrómico (1,0 M) en relación molar 3:1 a pH=4. Agitando constantemente, la mezcla de reacción se calentó a temperatura 70°C durante 2 horas, luego se dejó enfriar y enseguida se mantuvo en un desecador sobre NaOH. Al cabo de varios días precipitaron cristales aciculares, filtrados de las aguas madre, recristalizados, lavados con etanol y secados. La reacción se representa a continuación:

$$C_5H_{10}NH_2OOCCH_3 + H_3[CrMo_6O_{18}OH)_6 \longrightarrow$$

$$(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O + 3CH_3COOH$$

Resultados y Discusión

La composición del heteropolicompuesto obtenido se confirmó por espectrometría de masas laser, cuyos resultados se presentan en la tabla 1. El agua se determinó por termogravimétria, calcinando la muestra a 200 °C.

Tabla 1. Análisis químico elemental del compuesto $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

$(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$					
Porciento elemental	C	N	Cr	Mo	O
Teórico	12.37	2.88	3.57	39.55	37.55
Experimental	12.49	2.97	3.15	39.21	37.46

Espectroscopia de infrarrojo

El espectro infrarrojo del compuesto sintetizado muestra las bandas de absorción características de los enlaces metal-oxígeno del heteropolianión $[CrMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$. La influencia del catión orgánico de la esfera exterior es insignificante. Los datos del espectro IR se presentan en la figura1 y la tabla 2.

Para el catión orgánico $(C_5H_{10}NH_2)^+$ se registran las bandas 710-730 cm^{-1} – vibraciones deformativas de flexión no planas; 1140-1160 cm^{-1} – vibraciones de flexión planas; 1440-1480- cm^{-1} – vibraciones de tijera, 2845-2870 cm^{-1} – vibraciones de estiramiento simétricas; 2915 - 2940 cm^{-1}- vibraciones valentes asimétricas . El enlace N-H a 820-830 cm^{-1} - vibraciones deformativas de flexión; 1570-1580 cm^{-1} - vibraciones de flexión simétricas; 1610 cm-1 - vibraciones de flexión asimétricas; 3330 cm^{-1} - vibraciones de estiramiento.

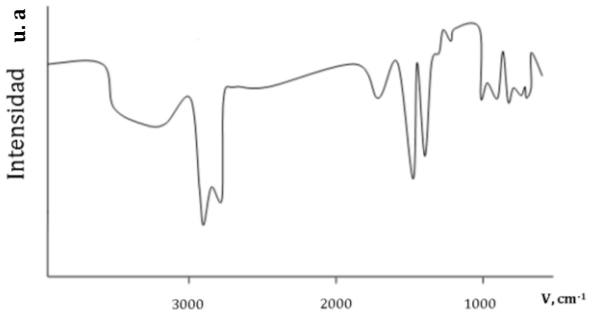


Figura 1. Espectro infrarrojo del compuesto $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

En la tabla 2 se presentan las principales bandas de absorción obtenidas por Espectroscopia de Infrarrojo.

Tabla 2. Bandas de absorción en el infrarrojo del compuesto $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

$(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$							
Cr-O	Mo-O	Mo-O-O	Mo=O_2	OH	H_2O	C-H	N-H
830	530	405	910	1140	1630	710	820
	580	640	930		3200	1140	1590
					3500	1450	1630
						2850	3300
						2930	

Análisis térmico

Las curvas del Análisis Termo Gravimétrico (GTA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) muestran pérdida de masa en varias etapas (Fig. 2). La pérdida hasta 100°C es de 3 moléculas de agua de cristalización. A 190°C se eliminan 7 moléculas más de agua. El efecto endotérmico a 240°C corresponde a la eliminación conjunta de tres moléculas de agua de constitución por descomposición del heteropolianión. A 400°C y 450°C se produce un proceso de combustión y eliminación gradual del catión piperidinio, que finaliza a 550°C con la cristalización de la muestra amorfizada. El efecto exotérmico a 750°C corresponde a la eliminación de 6 moléculas de MoO_3.

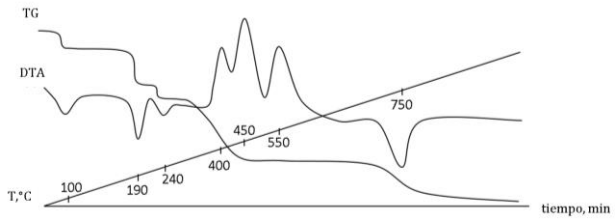


Figura 2. Señales del Análisis Térmico Derivativo del compuesto $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

La tabla 3 muestra los efectos térmicos de acuerdo al análisis termogravimétrico.

Tabla 3. Temperaturas en °C de los cambios termogravimétrico del compuesto $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

$(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$						
100	190	240	400	450	550	750

Los resultados del análisis elemental son coincidentes con los teóricamente esperados.

Los heteropolicompuestos reportados en la literatura, incluyendo compuestos con cationes orgánicos, son cristalinos y casi todos cristalizan en la estructura monoclínica u ortorrómbica y triclínica (Kaziev, 2020a); Kaziev, 2021b).

El compuesto $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$ cristaliza en la estructura monoclínica. Se espera que los principales parámetros físicos y químicos también sean cercanos entre sí. Al parecer, la naturaleza de la cristalinidad está determinada por el tipo y estructura de los aniones, que no sufren cambios significativos durante el proceso de formación de la sal.

Cabe señalar que, en comparación con sales de heteropolicompuestos similares que contienen cationes inorgánicos (Holguín Q.S., 1978), los compuestos iónicos que incluyen especies orgánicas nitrogenadas son térmicamente menos estables (Kaziev G.Z. et al, 2020a); Kaziev et al. 2021b). Evidentemente, esto se aprecia en los efectos exotérmicos que se observan durante la combustión de residuos orgánicos y posibles reacciones redox.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de un nuevo heteropolicompuesto: hexamolibdocromato(III) de piperidinio.

Las bandas de absorción en el infrarrojo son coincidentes con las del catión orgánico y del heteropolianión.

El estudio de la descomposición térmica confirma que el hexmolibdocromato(III) de piperidinio ofrece menor estabilidad térmica que heteropolicompuestos similares de cationes inorgánicos.

Agradecimientos

A la Universidad Pedagógica Estatal de Moscú

Referencias

Afshari M., Varna R, S. and Saghanezhad S. J. (2023). Catalytic Applications of Heteropoly and Supported Nanomaterials in Synthetic Transformations and Enviromental Remediation. *Comments on Inorganic Chemistry,* 42, 2, 129-176.

Aguado-Ureta S. (2017). Análisis composicional, superficial y topográfico de superficies híbridas basadas en polioxometalatos de lantánidos soportados en polímeros funcionalizados Tesis Universidad del País Vasco, Leioa, junio 2017.

Caldera-Villalobos M., Álvarez-Venicio V.V. (2022). Construcción de películas de Langmuir-Blodgett a partir de nanoestructuras. *Rev. Ciencia Acierta,* 8(3). ISSN: 2683-1848.

Filgueiras C. A. (1998). A nova química do estanho (Thenow chemistry of tin). Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil, Departamento de Química, Belo Horizonte MG.

Hill C. L. (1998). Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 1, 387.

Holguín Quiñones Saúl (1978). Heteropolimolibdometa latos con átomos centrales del bloque d en estados de oxidación II y III. Doctoral Dissertation, Moscú, URSS.

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.

Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Khrustalev V. N., Holguín Q. S., Morales S.L.A., Hernández P.I. (2020). Síntesis y estudio de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato (III) de niacina. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. Año 6, No. 6. ISSN 2448-6623.

Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Khrustalev V. N., Alekséevna M.S., Holguín Q. S., Morales S.L.A., (2021). Síntesis y estudio de hexamolibdocobaltato(III) de ácido nicotínico. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. Año 7, No. 7. ISSN 2448-6623.

Mateos P. S. et al (2023). Phosphotungstic Wells-Dawson Heteropolyacid as Potential Catalist in the Transesterifi cation of Waste Cooking Oil. *Catalist*, 13(9), 1253.

Song P., Wang T. (2022). Application of Polyoxometalates in Chemiresistive Gas Sensors. *A Review, ACS sensors*.

Stepnova A. F., Kaziev G. Z., Khrustalev V. N., Holguín Quiñones S., Morales S.L.A., Naranjo Castañeda F. A. (2019). Síntesis y caracterización de hexamolibdo cobaltato(III) de glicina. *Rev. Tendencias en Docencia e Investigación en Química.* Año 5, No. 5. ISSN 2448-6623.

Síntesis y estudio de dodecatungstofosfato y dodecatungstosilicato de ácido cianúrico protonado

Kaziev Zaxárovich Garry[1], Stepnova Fédorovna Anna[2], Holguín Quiñones Saúl[3], Morales Sánchez Leticia Andrea[4], Almaraz Trigueros Luis Enrique[3], Hernández Pérez Isaías[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.
[2]Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú, Federación Rusa
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México
[4]ESIQIE Instituto Politécnico Nacional, México

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

Recibido:
14/marzo/2024

Aceptado:
10/octubre/2024

Palabras clave:
Ácido cianúrico,
heteropolicompuestos,
dodecatungstofosfato

Keywords:
Cyanuric acid,
heteropoly compounds
dodecatungstophosphate

RESUMEN

Se reporta la síntesis de los heteropolicompuestos híbridos dodecatungstofosfato y dodecatungstosilicato de ácido cianúrico protonado. Los compuestos cristalinos fueron estudiados por espectrometría de masas láser, RMN ^{1}H, ^{31}P y ^{29}Si, análisis térmico y espectroscopía infrarroja.

ABSTRACT

The synthesis of the hybrid heteropoly compounds dodecatungstophosphate and protonated cyanuric acid dodecatungstosilicate is reported. The crystalline compounds were studied by laser mass spectrometry, NMR ^{1}H, ^{31}P. and ^{29}Si, thermal analysis and infrared spectroscopy.

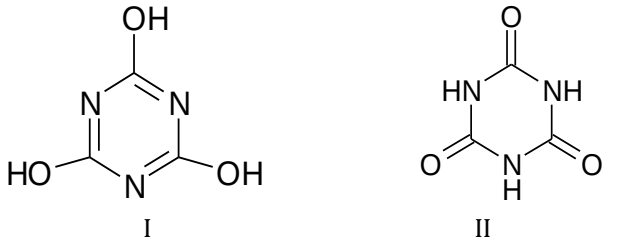
Introducción

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 orgánico-inorgánicos, utilizando heteropolianiones como bloques de nano construcción, 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, 1998); (Dey y Sharma, 2010; Song y Wang, 2022; Mateos et al ,2023; Afshari et al,2022).

Durante la búsqueda de información relacionada con el HPC, descrito en el presente trabajo, no se encontró información sobre su síntesis. Consecuentemente, el propósito de este trabajo consiste en sintetizar un nuevo heteropolicompuesto, empleando la estructura Perloff, ácido cianúrico protonado en la esfera externa de coordinación y fósforo o silicio como átomos centrales.

El ácido cianúrico (2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina) ($C_3H_3N_3O_3$) es un trímero cíclico del ácido cianúrico N≡C—OH. Se trata de cristales incoloros, solubles en agua caliente y alcohol. Puede existir en 2 formas tautoméricas: enol (ácido cianúrico; fórmula I) y ceto (ácido isocianúrico o triazinetriona; fórmula II), ver figura 1.



I — Forma enol

II — Forma ceto

Figura 1. Formas enol (I) del ácido cianúrico y ceto (II) ácido isocianúrico o triazinetriona.

El ácido cianúrico, cloruro cianúrico y otros derivados de éste se utilizan para producir blanqueadores y desinfectantes eficaces (Vargas, 2021; Montero C.E., 1987), polímeros que se utilizan como herbicidas (Hansen et al, 2013), retardantes de fuego (Garay y Henriquez, 2010). y adhesivos (Marín et al, 2013); derivado de trialilo del ácido isocianúrico como agente reticulante y estabilizador para PVC (Sánchez y Chirinos.2014); (Filgueras, 1998). Los derivados del ácido cianúrico, la triamida (melamina), utilizados principalmente en la producción de resinas de melamina-formaldehído, son de gran importancia industrial (Marín et al, 2013).

Metodología

Síntesis de los HPC

La síntesis del dodecatungstofosfato y del dodecatungstosilicato de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina. se efectúo por reacción entre los ácidos 12-tungstosilícico y/o 12-tungstofosfórico y ácido cianúrico (conteniendo 0,08 g en 70 mL de agua destilada caliente), la mezcla de reacciones se calentó a 70°C, manteniendo agitación constante durante 2 horas, añadiendo en seguida una solución acuosa del hetero poliácido correspondiente (0,5g) con agitación intensa. La solución resultante fue evaporada a 50 m, y colocada en una caja de Petri en un desecador con ácido sulfúrico concentrado.

Espectrometría de masas

La espectrometría de masas láser es una herramienta muy versátil y útil para identificar los elementos presentes en una muestra y determinar las concentraciones de cada uno de los elementos que lo componen.

Espectroscopía infrarroja

Para confirmar la supuesta existencia de estructura Keggin en estos compuestos, se registraron espectros de absorción en la región infrarroja del espectro en el rango de frecuencias de 200 - 4000cm^{-1}. Las muestras se registraron en aceite de vaselina o en tabletas de bromuro de potasio, y por la técnica de polvos.

Resultados y discusión

Después de 1,5 a 2 semanas, se formaron cristales romboidales e incoloros transparentes (Fig. 2) que, con la evaporación completa de las aguas madres, se erosionan rápidamente.

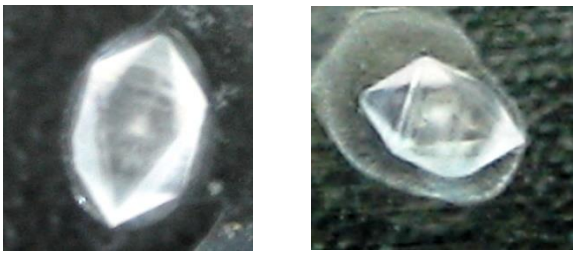
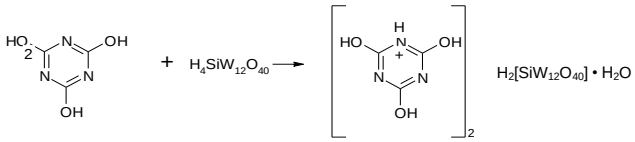


Figura 2. Aspecto de los cristales bajo el microscopio óptico.

La reacción de obtención fue:



Los resultados del análisis elemental coinciden satisfactoriamente con la fórmula propuesta, ver tabla 1.

Tabla 1. Datos del análisis químico elemental.

Compuesto		C,%	N,%	O,%	P,%	W,%
$(C_3N_3O_3H_4)_2H_2[SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$	Exp	1.56	1.82	30.61	1.21	95.8
	Teor	1.57	1.83	30.63	1.22	96.0
$(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$	Exp	1.18	1.38	23.20	1.00	72.81
	Teor	1.19	1.39	23.24	1.02	72.83

En el heteropolianión tipo Keggin se pueden distinguir: 12 enlaces terminales W=O_t, 12 enlaces W-O-W casi lineales y 12 enlaces W-O-W angulares, respectivamente, 12 enlaces W-O donde los átomos de oxígeno son comunes a tres átomos de W y al heteroátomo central. Sin embargo, debido a la complejidad del anión, es posible que muchas vibraciones no aparezcan, ya sea debido a una degeneración aleatoria o a una baja intensidad, o que puedan estar fuera del rango mensurable. Según conceptos generalmente aceptados, la banda en la región de 1000-900 cm^{-1} se refiere a vibraciones de enlaces terminales múltiples W=O_t. Para el enlace puente W-O-W, se observan tres bandas, debido a vibraciones de estiramiento y una vibración de flexión. Estas bandas aparecen en la región de 900-200 cm^{-1}. Las bandas por debajo de 300 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones deformativas de la carcasa del heteropolianión. Las vibraciones del tetraedro central XO_4 se presentan en la región de 1100-800 cm^{-1} y ~600 cm^{-1}, esta información concuerda con la reportada en (Kazanskii, 1987; Kazanskii, 1979).

Los estudios espectroscópicos de infrarrojos han demostrado que el catión orgánico de la esfera exterior no tiene un efecto significativo sobre la naturaleza de los enlaces metal-oxígeno del heteropolianión de la serie 12. Esto es mostrado en la tabla 2.

Tabla 2. Bandas de absorción de los heteropolicompuestos de Si y P.

Compuesto	P-O/Si-O	W-O	W-O-W	W=O	H_2O
$(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$	1070 584 636	445	790 890 534	976	3300 3650
$(C_3N_3O_3H_4)_2H_2[SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$	921, 544	463	785, 554	963	3300- 3650

Análisis espectroscópico IR del dodecatungstofosfato de ácido cianúrico $(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$ y dodecatungstosilicato de ácido cianúrico $(C_3N_3O_3H_4)_2H[SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$.

Los espectros resultantes se compararon con el espectro IR del ácido cianúrico puro. Los espectros IR de los compuestos presentan bandas en la región de 3350 – 3650 cm^{-1}, relacionadas con vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo. La estructura aromática de la molécula se manifiesta por bandas de vibración del anillo a 1630 cm^{-1}; las bandas de vibración de los grupos C-OH del anillo aromático se encuentran en la región de 1153, 1304 cm^{-1}. En la región de 796 cm^{-1} hay bandas que se relacionan con vibraciones de enlaces de N – H, y en la región de 2214 cm^{-1} se presentan bandas características del grupo -N^+H. La presencia de agua se registra por bandas en la región 3350-3650cm^{-1}.

En el heteropolianión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, la banda altamente polarizada en la región de 921 cm^{-1} debe atribuirse a vibraciones de enlaces terminales de los enlaces W=O_t, causadas por vibraciones simétricas y asimétricas. En la región de 900-400 cm^{-1}, se observan vibraciones de estiramiento de los enlaces puente W-O-W. Las vibraciones de estiramiento simétricas de estos grupos se pueden atribuir a bandas en la región de ~200 cm^{-1}. Las bandas intensas en la región de ~790 y ~890 cm^{-1} se refieren, respectivamente, al estiramiento de vibraciones asimétricas angulares y pseudolineales de los enlaces W-O-W.

En todos los casos, la intensidad de las bandas a 790 cm^{-1} es mayor que la de la banda a 890 cm^{-1}. Esto puede explicarse por el hecho de que el enlace angular tiene un carácter más iónico. Las vibraciones de estiramiento simétricas de estos grupos también incluyen una banda en la región de 534 cm^{-1}. Las vibraciones del tetraedro central de PO_4 aparecen en la región de 1070 cm^{-1}, 584, 636 cm^{-1}, y las vibraciones del tetraedro central de SiO_4 se presentan en la región de 921 cm^{-1} y 544 cm^{-1}.

Las bandas observadas en la región de 400-200 cm^{-1} son causadas por vibraciones deformativas de ambos grupos terminales de W=O_t y vibraciones de toda la estructura HPA.

Las bandas de absorción en el infrarrojo concuerdan con las propuestas para la estructura Keggin y para el catión orgánico.

La tabla 3 muestra los efectos exotérmicos, de los heteropolicompuestos que se sintetizaron en este trabajo.

Tabla 3. Efectos exotérmicos, °C, de los heteropolicompuestos sintetizados.

Compuesto		
$(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$	140,480	510
$(C_3N_3O_3H_4)_2H_2[SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$	90, 360	500

Al calentar dodecatungstofosfato de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina, se observan tres efectos exotérmicos (Figura 3): el primero, a 140°C con pérdida de masa, que corresponde a la eliminación del agua de cristalización; el segundo a 480°C y el tercero a 510°C, también con una pérdida de masa con la eliminación por etapas de la parte orgánica y recristalización de los productos de descomposición.

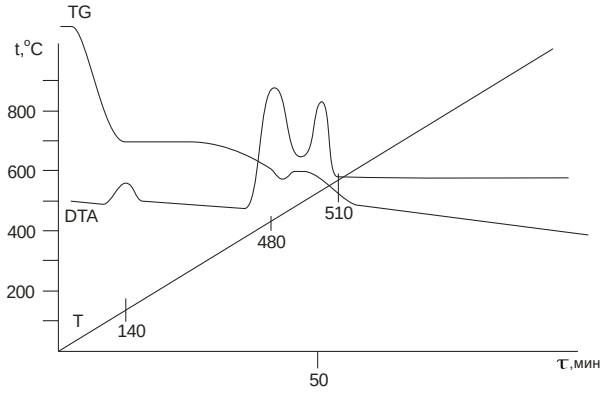


Figura 3. Curva TG y DTA del compuesto $(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$

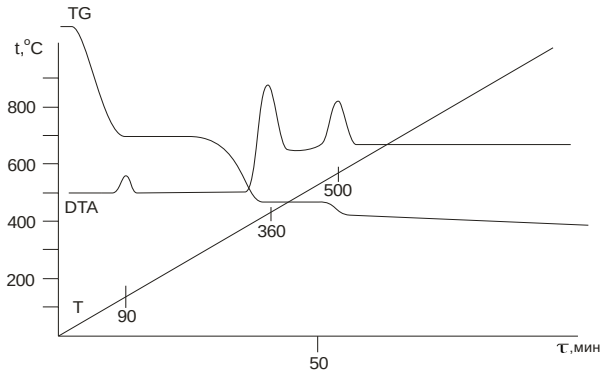


Figura 4. Curva TG y DTA del compuesto $(C_3N_3O_3H_4)_2H[SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$.

Durante el calentamiento del compuesto sintetizado $(C_3N_3O_3H_4)_2H_2[SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$ se observan tres efectos exotérmicos en la curva DTA (Figura 4) a 90°C, 360°C y 500°C. El primer pico exotérmico (90°C) con pérdida de masa corresponde a eliminación del agua de cristalización. El segundo y tercer picos (360°C y 500 °C) muestran pérdida de masa, asociada con la eliminación por etapas de la parte orgánica y recristalización de los productos de descomposición.

Se presume que la pérdida de masa por etapas se debe a la eliminación de agua de cristalización, pérdida simultánea de la parte orgánica y agua de constitución por destrucción del heteropolianión.

En los espectros de RMN ^{13}C del compuesto $(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}]$ (Tabla 4), se presentan en suma el desplazamiento químico de los átomos de carbono del anillo aromático en la región de campo superior δ = 150,0219 ppm.

Tabla 4. Desplazamientos químicos RMN ^{13}C, ^{31}P y ^{28}Si (ppm) para $(C_3N_3O_3H_4)_2H[P/SiW_{12}O_{40}]\cdot H_2O$ en ácido D-hexametiltriamidafosfórico.

$(C_3N_3O_3H_4)_2H[PW_{12}O_{40}].10H_2O$		$(C_3N_3O_3H_3)_2\,H[SiW_{12}O_{40}].10H_2O$	
^{13}C	150.0219	^{13}C	151.2101
^{31}P	19,0715	^{31}P	-
^{28}Si	-	^{28}Si	74.6

El desplazamiento químico de ^{31}P se orientó hacia grandes valores comparado con el PO_4 no complejado y se manifiesta a 19,0715ppm. Cada átomo de oxígeno del tetraedro central PO_4 en el anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ está vinculado con tres átomos del metal de la esfera de coordinación.

El grado de interacción de estos átomos del oxígeno con fósforo se determina por la capacidad del metal para desplazar la densidad electrónica del átomo de oxígeno. Por lo tanto, los átomos de oxígeno protegen el átomo de fósforo en diversos grados.

Conclusiones

Los resultados del análisis elemental coinciden satisfactoriamente con la fórmula propuesta.

Se sintetizó por vez primera dodecatungstofosfato y dodecatungstosilicato de ácido cianúrico.

Los compuestos sintetizados fueron estudiados por espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja, RMN y termogravimetría.

Agradecimientos

A la Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, por el análisis elemental.

Referencias

Afshari M., Varna R, S. and Saghanezhad S. J. (2023) Catalytic Applications of Heteropoly and Supported Nanomaterials in Synthetic Transformations and Enviromental Remediation. *Comments on Inorganic Chemistry*, 42, 2, 129-176.

Dey K.C. (2010). Sharma V., Study of the heteropolymetaloxide complexes: Principle of their synthesis structure and applications. *International Journal of Chem. Tec Research* (IICRGG), 2, 1, 368-375. ISSN: 0974-4290.

Filgueiras C. A. (1998). A nova química do estanho (Thenow chemistry of tin). Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil, Departamento de Química, Belo Horizonte MG.

Garay R., Henriquez M. (2010). Comportamiento frente al fuego de tableros y madera de pino radiata con y sin pintura. Maderas. *Ciencia y tecnología*; 12(1):11-24. versión On-line ISSN 0718-221X

Gonzalves T. L, Padula M. (2022). Potencial de migración de melamina y sus análogos (amelina, amelida, ácido cianúrico) en utensilios a base de metaminaformaldehido. Instituto de Tecnología de Alimentos, Brasil.https://repositorio.ital.sp.gow.br/jspui/handle/123456789/746

Hansen A. M., Treviño Quintanilla Luis Gerardo et al. (2013). Atrazina, un ácido polémico. *Revista de Contaminación Ambiental*. 29, 65-84.

Hill C. L. (1998). Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 1, 387.

Kazanskii L. P., (1987). Heteropolicompuestos. Estructura molecular, protónica y electrónica. Tesis doctoral. 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.

Marín C. L, Martín G. N., Martínez M. M. (2013). Adulteraciones con melamina. Deontología y Veterinaria Legal 2013-2014 ISO 690. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://ddd.uab.cat/pub/trerecpro/2013/115236/adumel.pdf

Mateos P. S., Ruscitti, C. B., Casella, M. L., Matkovic, S. R., & Briand, L. E. (2023). Phosphotungstic Wells-Dawson Heteropolyacid as Potential Catalist in the Transesterification of Waste Cooking Oil. *Catalist*, 13(9), 1253.

Montero C. E., Marangón S. H. (1987) Disipación de cloro en piscinas. *Revista Ambiente, Sao Paulo,* 1, 3, 152.

Sánchez N., Chirinos C. J. J. (2014) Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. *Revista Iberoamericana de Polímeros*,15(4).

Song P., Wang T. (2022). Application of Polyoxometalates in Chemiresistive Gas Sensors. *A Review, ACS sensors*.

Vargas-Portuguez M. D. (2021). Evaluación de tecnologías cloración mediante sistemas de pastillas y cloro líquido controlado con OPR en agua para uso humano. Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Química Orgánica

Estudio de la reacción de heterociclización [3+2] en la síntesis de 6-metilbenzo[d]-nafto[1,2-b]furan-5,9-diol

Nolasco Fidencio Juan Jesús*, Penieres Carrillo José Guillermo, Luna Mora Ricardo Alfredo, Ortega Jiménez Fernando, Vargas García Oscar Manuel, Ríos Guerra Hulme

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, Departamento de Ciencias Químicas. Av. 1ero de Mayo S/N, Cuautitlán Izcalli, Edo. Mex, CP 54740, México.

*Autor para correspondencia: jesusprestige@hotmail.com ORCID *: 0000-0002-2968-8924

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
11/octubre/2024

Palabras clave:
Formulación farmacéutica, menadiona, reacción de heterociclación [3+2]

Keywords:
Pharmaceutical formulation, menadione, [3+2] heterocyclization reaction

RESÚMEN

Se aportan evidencias del esqueleto estructural producto de la reacción entre la menadiona y el resorcinol, clave para la determinación de la menadiona en diferentes formulaciones farmacéuticas empleando métodos espectrofotométricos. Los estudios experimentales y espectroscópicos sugieren que el producto generado de esta reacción posee la estructura de 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol. Por lo tanto, se asume que el sistema aromático tetracíclico π-extendido de 18 electrones π conjugado se formó a partir de una reacción de heterociclación [3+2] del intermediario reactivo 2-(2,4-dihidroxifenil)-4-hidroxi-3-metilnaftalen-1(2*H*)-ona formado *in situ* previa reacción de la menadiona con resorcinol en un medio prótico, en presencia de un catalizador ácido tipo Brönsted-Lowry.

ABSTRACT

Evidence is provided of the structural skeleton product of the reaction between menadione and resorcinol, key for the determination of menadione in different pharmaceutical formulations using spectrophotometric methods. Experimental and spectroscopic studies suggest that the product generated from this reaction has the structure of 6-methylbenzo[*d*]naphtho[1,2-*b*]furan-5,9-diol. Therefore, it is assumed that the conjugated 18 π-electron π-extended tetracyclic aromatic system was formed from a [3+2] heterocyclization reaction of the reactive intermediate 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4-hydroxy-3-methylnaphthalen-1(2*H*)-one formed *in situ* after reaction of menadione with resorcinol in a protic medium, in the presence of a Brönsted-Lowry type acid catalyst.

Introducción

La menadiona posee un esqueleto molecular químicamente versátil que se caracteriza por exhibir un amplio espectro de reactividad química (Souza et al., 2022), como destaca su importante aplicación en el campo de la síntesis orgánica y química medicinal (Lozynskyi et al., 2022; Ghada, 2013)). Los tipos y sitios de reacción más comunes para esta estructura molecular camaleónica se muestran en la figura 1A. Por lo tanto, al poseer centros electrofílicos (E^+) activos en C3 y C4, puede experimentar reacciones de adición nucleofílica con diversos agentes bifuncionales (e.g. resorcinol) para formar aductos vía reacción de adición tipo Michael (Rozsar et al., 2022) que convenientemente funcionalizado puede experimentar *in situ* reacciones de ciclación intramolecular para formar estructuras heterocíclicas altamente conjugadas y termodinámicamente estable.

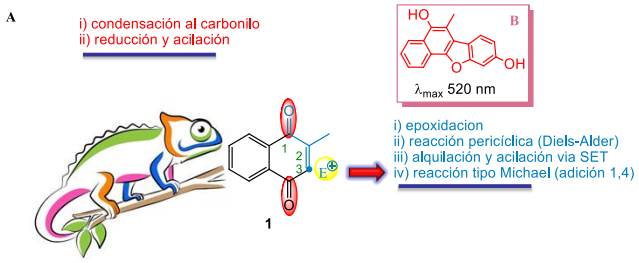


Figura 1. Sitios de reacción y tipos de reacción de la menadiona como bloque constructor.

Como resultado de estas características reactivas únicas, el grupo de investigación liderado por Nagaraja proyectaron usar la menadiona como bloque constructor atractivo para desarrollar un método espectrofotométrico para la determinación de este compuesto en inyecciones y formulaciones de tabletas farmacéuticas (Nagaraja et. al. 2002). A pesar del éxito del método desarrollado por Nagaraja et. al., en su trabajo pionero publicado en 2002, desafortunadamente no pudieron aislar la estructura molecular del producto de reacción con resorcinol. Sin embargo, sugirieron la estructura (Figura 1B) basándose en el mecanismo probable de reacción involucrado.

En consecuencia, el presente trabajo de investigación busca i) explorar la reacción de heterociclación [3+2] entre la menadiona (un 3,4-bielectrofílico) y el resorcinol (un binucleofílo) vía la reacción combinada de tipo Michael y la reacción de ciclación anular tipo *5-exo-dig* para la síntesis del 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol, b) y proporcionar evidencias espectroscópicas que validen o descarten el sistema aromático tetracíclico π-extendido de 18 electrones π conjugado.

Metodología

Síntesis de 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol

En un matraz de 25 mL se colocan 2 mmol de menadiona, un agitador magnético y 5 mL de EtOH. La suspensión resultante se disuelve en caliente, se enfría (40 °C) y se adiciona 2 mmol de resorcinol con el cual la solución se torna naranja. El sistema se coloca en posición de reflujo y se adiciona gota a gota 1.5 mL de H_2SO_4 durante un tiempo de 1 h. El crudo de reacción se vierte en 100 g de agua -hielo, con el cual se obtiene un precipitado el cual se suspende en acetato de etilo. Después de la evaporación del disolvente se obtiene un sólido rojo con rendimiento del 70% y punto de fusión de 95-97 °C.

Resultados y discusión

Para el ensamblado del sistema aromático tetracíclico π-extendido de 18 electrones conjugado, se exploró la reacción de heterociclación [3+2] entre la menadiona y resorcinol, consideradas como estructuras bifuncionales activas. Al respecto es importante mencionar que, en la medida de lo posible, las condiciones de reacción exploradas se intentaron ajustar a las implementadas por Nagaraja *et. al*. en la reacción de determinación de menadiona por método espectrofotométrico.

Inicialmente bajo las condiciones reportadas, no se observó la formación del producto color rojo cuando se hizo reaccionar la mezcla de reacción a temperatura ambiente (25 °C) en etanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador de Brönsted-Lowry. Este desafortunado resultado nos condujo a proponer, en base al mecanismo de reacción propuesto en la figura 2.C, que para promover eficientemente la reacción inicial de adición 1,4-tipo Michael que resulta en la formación *in situ* del intermediario reactivo 2-(2,4-dihidroxifenil)-4-hidroxi-3-metilnaftalen-1(2*H*)-ona, clave para transitar hacia la formación de la molécula objetivo 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol vía una reacción de ciclación tipo *5-exo-dig*, sería crítico modificar la temperatura de reacción.

Este razonamiento, nos condujo a explorar la reacción a la temperatura de ebullición del EtOH (78 °C) manteniendo las demás condiciones sin modificar. Afortunadamente, con el progreso de la reacción, el crudo de reacción se tornó de un color rojo intenso (Figura 2.E.D.), indicando una modificación estructural propia de sistemas estructurales ampliamente conjugadas. Al término del tiempo de reacción (1 h), se aisló con buen rendimiento (70%) un producto sólido color rojo.

Resulta interesante señalar que este producto de la reacción de heterociclación [3+2] presenta un interesante efecto de solvatocromismo (Figura 2E). Fenómeno que se puede presentar como un desplazamiento de los picos máximos y/o la intensidad e incluso en las formas de las bandas de absorción o emisión (estudio en progreso).

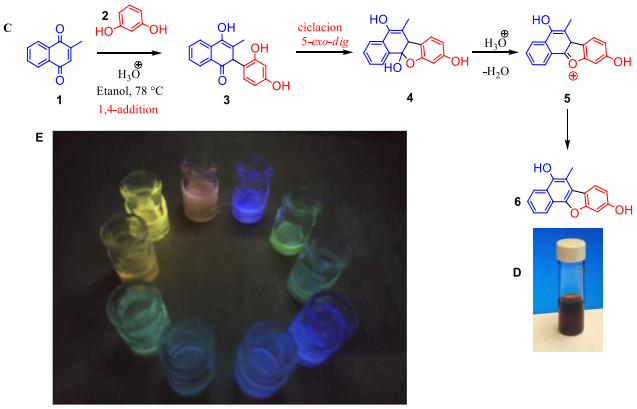


Figura 2. **C.** Mecanismo probable de reacción de heterociclación [3+2] para la síntesis 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol **6**, **D.** Crudo de reacción diluido en EtOH, **E.** efecto de solvatocromismo exhibido del producto de reacción.

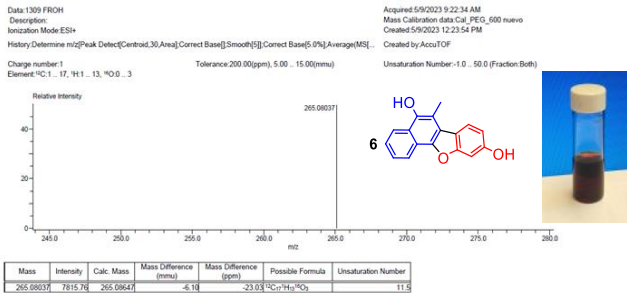


Figura 3. Datos de espectrometría de masas de alta resolución para compuesto **6**: HRMS (DART) *m/z*, calcd. para $C_{17}H_{13}O_3$ $[M + H]^+$: 265.08647, encontrada: 265.08037.

El sólido aislado se analizó empleando técnicas instrumentales de espectrometría de masas, espectroscopía IR y Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono (RMN- H^1/C^{13}), mismas que sugieren la estructura molecular del 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol. Brevemente, la determinación de su composición mediante espectrometría de alta resolución mediante la técnica DART [M+1] se encontró una *m/z* de 265.08037 para $C_{17}H_{13}O_3$, que corresponde a la composición de la molécula de interés (Figura 3). Para el espectro de IR las señales destacables fueron las bandas 3307 (OH); 3068 (CH's ar); 2973, 2923 (CH_3); 1652 (C=C); 1107 (C-O) en 1695 cm^{-1}.

Mientras que las señales predictivas de la reacción de heterociclación se observaron a desplazamientos químicos de 3.50–5.50 (br), 158.9 y 145.7 en el espectro de espectro de RMN-H^1 y C^{13} respectivamente.

En resumen, las evidencias espectroscópicas presentadas respaldan la formación eficiente y fácil del sistema aromático tetracíclico π-extendido de 18 electrones π conjugado, 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol, a través de la reacción de heterociclación [3+2] en medio ácido.

Conclusiones

Mediante la reacción de heterociclación [3+2] se sintetizó, aisló y propuso, en base a las evidencias espectroscópicas, la estructura molecular del sistema aromático tetracíclico 6-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*b*]furan-5,9-diol producto de la reacción entre la menadiona y el resorcinol en medio ácido.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa de investigación FES-UNAM Química Heterocíclica CI2221 por el apoyo proporcionado.

Referencias

Ghada S. Hassan (2013). Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology, Vol. 38. Academic Press.

Lozynskyi A., Senkiv J., Ivasechko I., Finiuk N., Klyuchivska O., Kashchak N., Lesyk D., Karkhut A., Polovkovych S., Levytska O., Karpenko O., Boshkayeva A., Sayakova G., Gzella A., Stoika R., Lesyk R. (2022). 1,4-Naphthoquinone motif in the synthesis of new thiopyrano[2,3-*d*]thiazoles as potential biologically active compounds. *Molecules*, 27, 7575, 1-18. https://doi. org/10.3390/molecules27217575

Nagaraja P., Vasantha R. A., Yathirajan H. S. (2002). Spectrophotometric methods for the rapid determination of menadione and menadione sodium bisulphite and their application in pharmaceutical preparations. *J. Pharm. Biomed. Anal*, 28 (1), 161–168. https://doi.org/10.1016/S0731-7085(01)00599-4

Rozsar D., Formica M., Yamazaki K., Hamlin T. A., Dixon D. J. (2022). Bifunctional iminophosphorane-catalyzed enantioselective sulfa-Michael addition to unactivated α, β-Unsaturated Amides. *J. Am. Chem. Soc.,* 144, 1006–1015. https://doi.org/10.1021/jacs.1c11898

Souza A. S., Ribeiro R. C. B., Costa D. C. S., Pauli F. P., Pinho D. R., Morales M. G., Silva F. C., Forezi L. S. M., Ferreira V. F. (2022). Menadione: a platform and a target to valuable compounds synthesis. Beilstein *J. Org. Chem,* 18, 381–419. https://doi.org/10.3762/bjoc.18.43

Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de *S*-bencilmercapto-bencimidazoles como posibles agentes antidiabéticos

Ojeda Sandoval Carlos Alberto[1], Lomas Romero Leticia[1], Corona Sánchez Ricardo[2]*, Gutiérrez Carrillo Atilano[1], González Sebastián Lucero[1], Lara Corona Víctor Hugo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: rcorona@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2520-2798

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
27/octubre/2024

Palabras clave:
Bencimidazol,
triazol,
diabetes

Keywords:
Bencimidazole,
triazole,
diabetes

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de una nueva familia de 1,2,3-triazoles derivados de *S*-bencilmercaptobencimidazoles que presentan una estructura prometedora para actuar como agentes inhibidores de la enzima α-glucosidasa, la cual está implicada en el control de los niveles de glucosa en sangre de pacientes con diabetes mellitus. La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante un proceso en dos etapas: 1) la formación de un bromometiltriazol mediante una cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) utilizando como materiales de partida el alcohol propargílico y la bencilazida, y 2) la incorporación del fragmento de *S*-bencilmercaptobenzimidazol a través de una reacción de sustitución nucleofílica. 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 report the synthesis of a new family of 1,2,3-triazoles derived from *S*-benzylmercaptobenzimidazoles that present a promising structure to act as a α-glucosidase inhibitor, which is involved in the control of blood glucose levels in patients with diabetes mellitus. The synthesis of these compounds was carried out by a two-step process: 1) the formation of a bromomethyltriazole via a Cu(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition using propargyl alcohol and benzyl azide as starting materials, and 2) the incorporation of the *S*-benzylmercaptobenzimidazole fragment via a nucleophilic substitution reaction. Finally, molecular docking studies of the prepared compounds were carried out to evaluate their possible use as inhibitors of the enzyme α-glucosidase.

Introducción

La diabetes mellitus es una enfermedad crónica que afecta la forma en que el cuerpo utiliza la glucosa (azúcar) en la sangre. Hay dos tipos principales de diabetes: tipo 1 y tipo 2. Se cree que la diabetes tipo 1 es de origen autoinmune, lo que significa que el sistema inmunológico ataca y destruye las células beta del páncreas, que son responsables de producir insulina. Las personas con diabetes tipo 1 no producen insulina o producen cantidades muy bajas, por lo que deben recibir insulina de manera regular mediante inyecciones o bombas de insulina. Por su parte, el origen de la diabetes mellitus tipo 2 obedece a factores genéticos y ambientales, como la obesidad y la falta de actividad física, los cuales juegan un papel importante en su desarrollo. Al principio, el cuerpo puede producir insulina, pero no la utiliza eficientemente y con el tiempo, puede ser necesario el tratamiento con medicamentos orales o insulina inyectada. Los síntomas incluyen sed excesiva, aumento de la frecuencia urinaria, visión borrosa, fatiga y heridas que tardan en cicatrizar (Khan y Chen, 2020).

Bajo este contexto se han desarrollado estrategias para abordar el problema, una de ellas es la inhibición de la α-glucosidasa, la cual cataliza la hidrólisis de enlaces glucosídicos α, convirtiendo los azúcares complejos en azúcares simples. Esto ocurre en el tracto intestinal, específicamente en el borde en cepillo de las células epiteliales de la mucosa intestinal, donde la α-glucosidasa está presente en altas concentraciones (Seiya, 1997). La inhibición de esta enzima lleva a una absorción más lenta de glucosa en el torrente sanguíneo. Al reducir la velocidad de absorción de glucosa, se evita un aumento brusco de los niveles de glucosa en sangre después de la ingesta de carbohidratos. Al mejorar la gestión de la glucosa, la inhibición de la α-glucosidasa puede contribuir a mejorar la sensibilidad a la insulina en personas con diabetes tipo 2. (Dirir et al., 2022).

Por su parte, los triazoles y benzimidazoles son compuestos heterociclos que forman parte de un sin número de compuestos que presentan propiedades biológicas, por lo que estos heterociclos son considerados como estructuras privilegiadas (Fallah et al., 2022; Gou et al.,2021). De manera particular, se ha informado que algunos derivados que contienen el núcleo de triazol y bencimidazol se han utilizado como inhibidores de la enzima α-glucosidasa (Figura 1).

Con base en lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis de una serie de compuestos de 1,2,3-triazol unidos a derivados de *S*-bencilmercaptobencimidazoles, dado que estas especies por separado se encuentran en compuestos capaces de inhibir la α-glucosidasa.

Además, se mostrará un estudio de acoplamiento molecular para evaluar la viabilidad de estos derivados para actuar como posibles inhibidores de la α-glucosidasa.

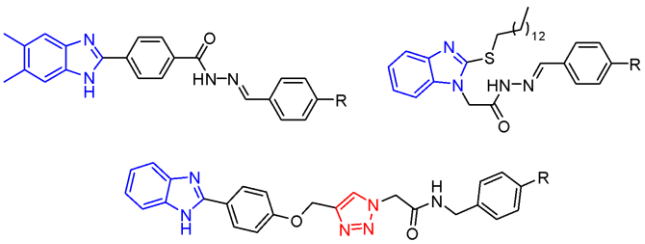


Figura 1. Ejemplos de derivados de triazol-benzimidazol con propiedades inhibitorias de la enzima α-glucosidasa (Mumtaz et al., 2018; Nafise et al., 2020; Nik et al., 2016).

Metodología

Todos los reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales y se usaron sin purificación adicional. Se utilizó gel de sílice Merck (tipo 60, 0,063-0,200 mm) para la cromatografía en columna. Todos los compuestos se caracterizaron mediante espectros de IR, realizados en un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27, mediante técnica ATR y todos los datos están expresados como números de onda (cm^{-1}). Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y están sin corregir. Los espectros de RMN se adquirieron en espectrómetro Bruker Avance DMX-500 (500 MHz) en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) y los desplazamientos químicos se dan en ppm con TMS como referencia. Los espectros de masas se adquirieron en un espectrómetro de masas modelo micrOTOF II (Bruker Daltonics Inc.). Los espectros fueron adquiridos en modo positivo con un voltaje del capilar de 4500 V, gas de nebulización: 0.5 Bar, gas de secado 4.0 L/min y una temperatura de secado de 150 °C.

Bencilación del 2-mercaptobencimidazol (MBI) (2a-g)

En un matraz redondo de 50 mL se colocó el MBI (0.6 g, 4 mmol) y se disolvieron en 10 mL de EtOH. La mezcla se calentó a 60 °C y se agitó por 30 minutos, y posteriormente se agregó NaOH (0.16 g, 4 mmol) manteniendo la temperatura y la agitación por 30 minutos adicionales.

Después de este tiempo se agregó el correspondiente cloruro de bencilo *p*-sustituido (4 mmol) y se calentó a reflujo por 1 hora. Después de este tiempo, filtramos en caliente la mezcla para obtener un sólido que varía de color dependiendo del sustituyente en posición *para*. Los productos fueron utilizados directamente en el siguiente paso de reacción sin purificación adicional.

Síntesis de la bencilazida (3)

En un tubo de reacción se colocó bromuro de bencilo (1.1 mL, 10 mmol) y se disolvió en 3 mL de DMF, a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó azida de sodio (0.30 g, x mmol) y se dejó agitando la solución por 12 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo el crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El producto obtenido fue un líquido amarillo claro en un 90% de rendimiento. El producto fue utilizado directamente en el siguiente paso de reacción sin purificación adicional.

Síntesis del (4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il) metanol (4)

En un matraz redondo de 50 mL se colocó la bencilazida (0.25 mL, 2.5 mmol) y se disolvió en 3 mL de CH_2Cl_2/H_2O (2:1). Posteriormente se adicionó el alcohol propargílico (0.225 mL, 2.5 mmol), ascorbato de sodio (0.0098 g, 0.05 mmol), DIPEA (0.017 mL, 0.1 mmol) y CuI (0.009 g, 0.05 mmol). La reacción se calentó en microondas a 80 °C por 30 minutos. Al término de este tiempo, la reacción se extrajo con CH_2Cl_2 y se evaporó el disolvente para obtener un sólido blanco en un 75% de rendimiento. El producto fue utilizado directamente en el siguiente paso de reacción sin purificación adicional.

Síntesis del 4-bencil-1-(bromometil)-1H-1,2,3-triazol (5)

En un matraz redondo de 50 mL se colocó el (4-bencil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)metanol obtenido en el paso anterior (0.1 g, 0.5 mmol) y se disolvieron en 5 mL de CH_2Cl_2 bajo atmósfera de nitrógeno. Después se agregó lentamente PBr_3 (142 µL, 1.5 mmol). La reacción se dejó a temperatura ambiente por 24 horas. Al término de este tiempo, la reacción se extrajo con diclorometano y se evaporó el disolvente en el rotavapor, obteniendo un sólido blanco en un 80% de rendimiento.

Síntesis de triazoles

En un matraz redondo de 50 mL se disolvió el mercapto-benzimidazol bencilado (0.114 g, 0.35 mmol) en 5 mL de DMF y se enfrió a 0 °C. Posteriormente se añadió el NaH (0.035 g, 0.5 mmol), y después se adicionó el 4-bencil-1-(bromometil)-1*H*-1,2,3-triazol (0.1 g, 4 mmol). La reacción se dejó agitando a 0 °C por 12 horas. Se confirma el término de la reacción por cromatografía de capa fina, se extrajo el producto con acetato de etilo y se evaporó en el rotavapor, y el producto fue purificado por cromatografía en columna.

1-((4-bencill-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-(benciltio)-1H-benzo[d]imidazol (6a)

Sólido blanco pf: 103-106 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3063, 2923, 2184, 2099, 1671, 1442, 691. ^{1}H-RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (ddd, J = 7.9, 1.3, 0.7 Hz, 1H), 7.41 – 7.10 (m, 14H), 5.36 (s, 2H), 5.31 (d, *J* = 0.6 Hz, 2H), 4.58 (d, *J* = 0.6 Hz, 2H). ^{13}C-RMN (126 MHz, $CDCl_3$) δ 143.41, 136.77, 135.58, 134.24, 128.98, 128.66, 128.58, 127.75, 122.37, 121.90, 118.34, 109.48, 54.05, 39.58. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{24}H_{22}N_5S$ 412.1590; Encontrado 412.1590.

1-((4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-((4-metil-bencil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6b)

Sólido blanco pf: 134-138 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3135, 2922, 1611, 1430, 1374, 743, 474. ^{1}H-RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (ddd, *J* = 7.9, 1.4, 0.7 Hz, 1H), 7.33 – 7.06 (m, 13H), 5.37 (d, *J* = 0.7 Hz, 2H), 5.31 (d, *J* = 0.6 Hz, 2H), 4.56 (s, 2H), 2.32 – 2.29 (m, 3H). ^{13}C-RMN (126 MHz, $CDCl_3$) δ 150.79, 143.42, 143.29, 137.43, 135.60, 134.23, 133.48, 129.30, 128.70, 127.78, 122.35, 121.97, 118.31, 109.45, 54.08, 39.57, 37.28, 21.09. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{25}H_{24}N_5S$ 426.1747; Encontrado 426.1743.

1-((4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-((4-metoxi-bencil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6c)

Sólido blanco pf: 119-121 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3067, 2923, 2370, 2240, 1609, 1251, 709. ^{1}H-RMN (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.09 (s, 1H), 7.62 – 7.54 (m, 2H), 7.40 – 7.28 (m, 9H), 6.90 – 6.84 (m, 2H), 5.53 (s, 2H), 5.38 (s, 2H), 3.72 (s, 3H). ^{13}C-RMN (126 MHz, DMSO-d_6) δ 158.61, 150.95, 142.90, 142.27, 135.88, 135.84, 130.20, 128.88, 128.07, 127.79, 123.65, 123.58, 121.78, 121.71, 121.63, 117.68, 113.86, 109.91, 55.03, 52.74, 38.71. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{25}H_{24}N_5OS$ 442.1696; Encontrado 442.1695.

1-((4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-((4-fluoro-bencil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6d)

Sólido ámbar claro pf: 101-104 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3140, 2930, 1899, 1599, 1217, 685, 471. ^{1}H-RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (ddd, *J* = 7.9, 1.4, 0.7 Hz, 1H), 7.37 – 7.31 (m, 7H), 7.25 – 7.13 (m, 5H), 5.38 (d, *J* = 0.7 Hz, 2H), 5.32 (d, J = 0.7 Hz, 2H), 4.56 (s, 2H). ^{13}C-RMN (126 MHz, $CDCl_3$) δ 163.13, 143.42, 143.26, 135.66, 130.72, 130.66, 129.06, 129.04, 128.72, 128.09, 127.80, 122.44, 122.25, 115.38, 54.11, 39.62, 36.58. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{24}H_{21}FN_5S$ 430.1496; Encontrado 430.1494.

1-((4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-((4-cloro-bencil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6e)

Sólido con ligero color verde pf: 104-107 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3136, 2923, 1729, 1596, 722, 505, 435. ^{1}H-RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.09 (s, 1H), δ 7.41 – 7.08 (m, 12H), 5.38 (s, 2H), 5.33 – 5.29 (m, 2H), 4.54 (s, 2H). ^{13}C-RMN (126 MHz, $CDCl_3$) δ 143.15, 135.63, 135.55, 134.23, 133.40, 130.36, 129.11, 129.01, 128.69, 127.99, 127.97, 122.46, 122.27, 109.46, 54.08, 39.59, 36.54, 29.61. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{24}H_{21}ClN_5S$ 446.1201; Encontrado 446.1198.

1-((4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-((4-bromo-bencil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6f)

Sólido blanco pf: 118-122 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3132, 2927, 2077, 1733, 1444, 751, 461. ^{1}H-RMN (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.10 (s, 1H), 7.45 – 7.36 (m, 8H), 7.39 – 7.30 (m, 3H), 7.29 – 7.12 (m, 2H), 5.54 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 4.58 (s, 2H). ^{13}C-RMN (126 MHz, DMSO-d_6) δ 150.51, 142.80, 142.19, 137.00, 135.83, 131.27, 131.07, 128.64, 127.77, 123.56, 121.68, 120.49, 117.71, 109.93, 52.76, 38.74, 35.06. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{24}H_{21}BrN_5S$ 490.0696; Encontrado 490.0699.

1-((4-bencil-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-2-((4-yodo-bencil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6g)

Sólido amarillento pf: 151-154 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3133, 2924, 2100, 1722, 1442, 734, 437. ^{1}H-RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 (ddd, *J* = 7.8, 1.4, 0.7 Hz, 1H), 7.61 – 7.54 (m, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 5H), 7.38 – 7.29 (m, 4H), 7.29 – 7.08 (m, 2H), 5.40 (d, *J* = 0.7 Hz, 2H), 5.33 (d, J = 0.7 Hz, 2H), 4.52 (s, 2H). ^{13}C-RMN (126 MHz, $CDCl_3$) δ 150.16, 143.22, 137.67, 136.75, 130.96, 129.06, 128.75, 128.11, 127.83, 122.48, 122.30, 118.38, 109.48, 93.15, 54.18, 39.64, 36.66. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. para $C_{24}H_{21}IN_5S$ 538.0557; Encontrado 538.0556.

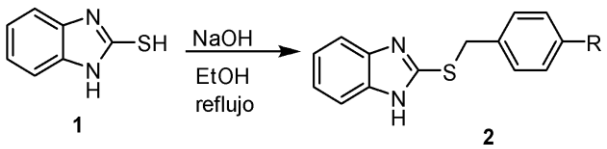
Estudios de docking molecular

El software utilizado para predecir la afinidad de unión de los compuestos fue 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 se optimizó utilizando Avogadro 1.2.0. La preparación de los compuestos y las proteínas, 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 0.375 Å. Finalmente, los resultados se visualizaron y analizaron mediante Discovery Client Studio.

Resultados y discusión

Para la síntesis de los 1,2,3-triazoles objetivos fue necesario preparar en primer lugar a los derivados bencilados del 2-mercaptobenzimidazol (Esquema 1). Para esto, se hizo reaccionar el benzimidazol **1** con distintos cloruros de bencilo *p*-sustituidos **2a-g** en calentamiento de etanol y la presencia de NaOH como base. Después de una filtración en caliente es posible obtener productos sólidos químicamente puros, por lo que no fue necesario efectuar purificaciones adicionales.



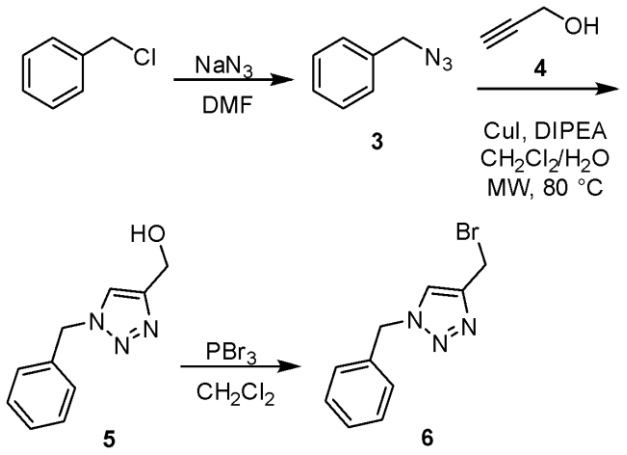
2a R=-H,80%
2b R=-CH_3, 79%
2c R=-OCH_3, 74%
2d R=-F, 75%
2e R=-Cl, 81%
2f R=-Br, 82%
2g R=-I, 43%

Esquema 1. Síntesis de derivados bencilados del 2-mercaptobencimidazol.

Posteriormente se procedió a sintetizar el fragmento que contiene al anillo de triazol y que eventualmente se unirá a los derivados bencilados **2a-g** antes mencionados.

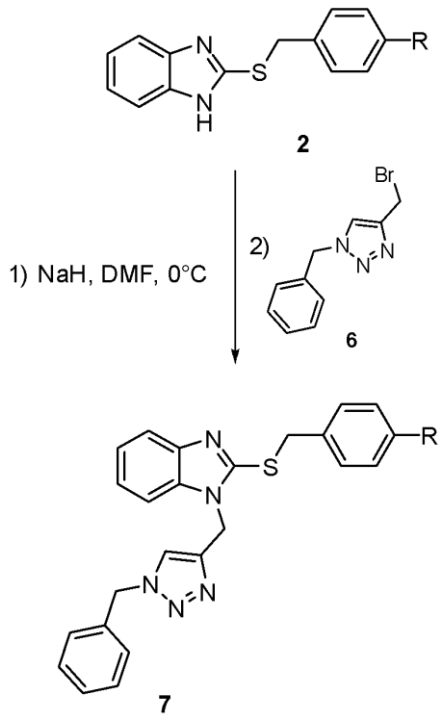
Para esto se preparó la bencilazida **3** a partir de bromuro de bencilo y azida de sodio en DMF, para posteriormente efectuar una reacción de cicloadición alquino-azida entre la azida **3** y el bromuro de propargilo **4** para de esta manera acceder al hidroximetiltriazol **5**, que se obtiene como un sólido blanco en un 75% de rendimiento (Esquema 2).

Dicha cicloadición procede convenientemente empleando CuI y diisopropiletilamina (DIPEA) en una mezcla CH_2Cl_2/H_2O como disolvente en calentamiento en microondas a 80 °C durante 30 min.



Esquema 2. Síntesis del bromometiltriazol **6**.

La etapa final de esta parte consistió en transformar el alcohol de **5** en el respectivo derivado bromado **6** empleando PBr_3 en una atmósfera inerte. Después de este proceso se obtuvo el bromometiltriazol **6** como un sólido blanco en un 80% de rendimiento. Una vez formado el triazol **6**, la unión con el fragmento de benzimidazol se realizó a través de una reacción de sustitución nucleofílica donde el átomo de bromo de 6 actúa como grupo saliente (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de los triazoles **7a-g**.

Con esta finalidad, se hizo reaccionar al derivado bencilado **2** con NaH en DMF como disolvente a 0 °C para llevar a cabo la formación del anión en el anillo de benzimidazol.

Después de 30 minutos de reacción, este nucleófilo se adicionó a la solución del compuesto **6** y se dejó reaccionar durante 12 horas. Transcurrido ese tiempo fue posible aislar los correspondientes triazoles **7a-g** en buenos rendimientos después de su purificación por cromatografía en columna (Tabla 1).

Tabla 1. Características físicas y rendimiento de reacción de los triazoles **7a-g**.

Entrada	R	Apariencia	Rendimiento
1	-H	Sólido blanco	7a (70%)
2	$-CH_3$	Sólido blanco	7b (70%)
3	$-OCH_3$	Sólido blanco	7c (90%)
4	-F	Aceite ámbar	7d (65%)
5	-Cl	Sólido verde claro	7e (60%)
6	-Br	Sólido blanco	7f (85%)
7	-I	Sólido ámbar	7g (60%)

Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (EM) para verificar la identidad de los compuestos sintetizados. A manera de ejemplo, en las Figuras 2 y 3 se muestran la caracterización por RMN del derivado **7f**.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 2) se observa la señal característica del anillo de triazol en 8.10 ppm. En la región de protones aromáticos se localizan seis señales que en total integran para 13 protones correspondientes a los hidrógenos de los dos bencenos presentes en la estructura además de los cuatro protones del anillo de benzimidazol. En la zona 4.5-5.5 ppm se distinguen fácilmente 3 señales simples que integran para dos protones cada una, que se asignan a los 3 grupos $-CH_2$ presentes en la estructura.

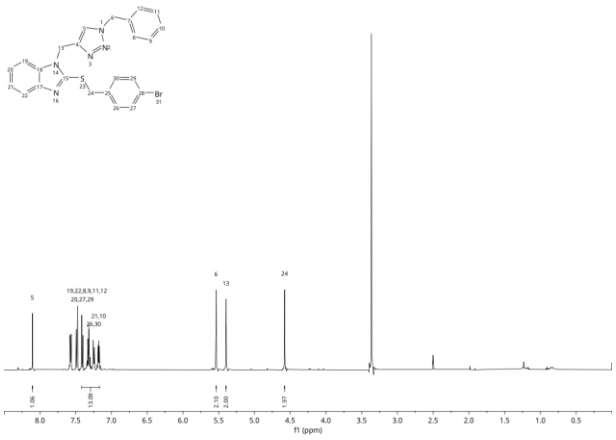


Figura 2. Espectro de RMN ^1H ($CDCl_3$) del compuesto **7f**.

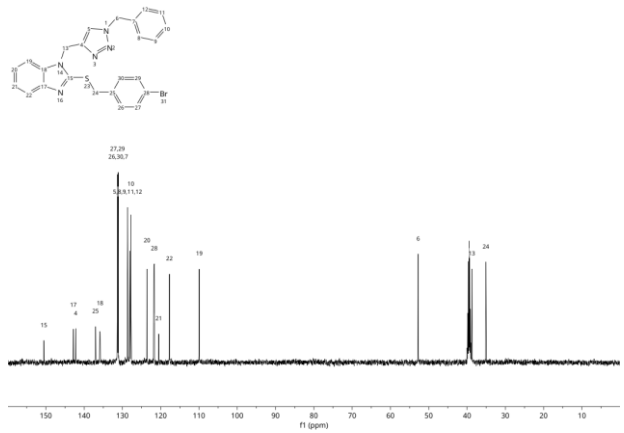


Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C ($CDCl_3$) del compuesto **7f**.

Posteriormente, con la finalidad de conocer el modo de unión teórico de los compuestos **7** 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 y Figura 4).

Tabla 2. Energía de afinidad (kcal/mol) del acoplamiento molecular de los compuestos **7** con la enzima α-glucosidasa empleando Autodock Vina**.**

	7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g
Energía de afinidad (kcal/mol)	-8.6	-9.5	-9.2	-9.4	-9.1	-9.5	-8.8

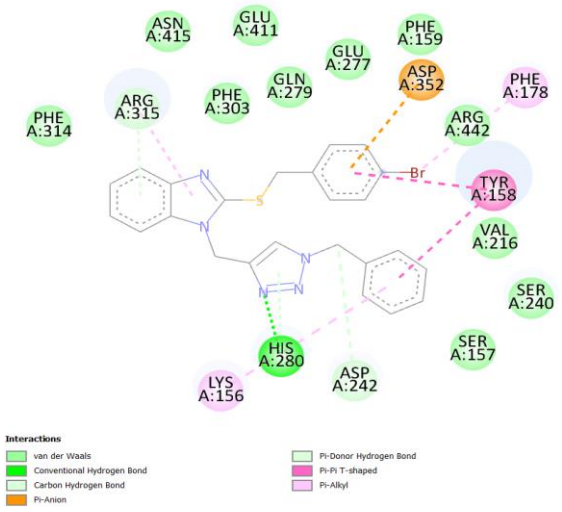


Figura 4. Representación de las interacciones del compuesto **7** con la proteína **3A4A**.

El análisis del acoplamiento molecular revela que todos los ligantes **7** forman interacciones fuertes con el sitio activo de la enzima.

De manera particular, se observa que para el compuesto **7f**, todos los elementos estructurales que componen en la molécula (triazol, benzimidazol y grupos bencilo) presentan interacciones con el sitio activo de la enzima. Resultan relevantes las interacciones de puente de hidrógeno del nitrógeno del anillo de triazol con His280, y las interacciones del anillo de bencilo unido al átomo de azufre donde para este compuesto se observan interacciones de tipo π-anión e interacciones π-π con Asp352 y Tyr158, respectivamente. Estos resultados muestran que este tipo de triazoles podrían ser moléculas de interés para su estudio *in vitro* como inhibidores de la α-glucosidasa.

Conclusiones

Se desarrolló una metodología para la síntesis de 7 nuevos 1,2,3-triazoles derivados del *S*-bencil mercaptobencimidazol, a través de un proceso de dos etapas que involucran como pasos clave a una reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) y una reacción de sustitución nucleofílica.

Los estudios de acoplamiento molecular demuestran que estás moléculas presentan una buena afinidad con la enzima 3A4A lo que los hace buenos candidatos para su evaluación como posibles inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

Agradecimientos

A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear y de Espectrometría de masas de la UAM-Iztapalapa. Carlos Alberto Ojeda Sandoval agradece al CONAHCyT por la beca (2023-000002-01NACF-05381) otorgada.

Referencias

Dirir A.M., Daou M., Yousef A.F., Yousef L.F. (2022). A review of alpha-glucosidase inhibitors from plants as potential candidates for the treatment of type-2 diabetes. *Phytochem Rev.* 21, 1049-1079.

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.

Guo Y., Hou X., Fang H. (2021). Recent Applications of Benzimidazole as a Privileged Scaffold in Drug Discovery. *Mini Rev Med Chem*. 21(11), 1367-1379.

Khan, M. Y., Chen, M. H. (2020). An Idea of Using Drug Combination Therapy through Dissolving Micro-needles to Treat Streptozotocin-nicotinamide Induced Diabetic Rats. *J. Pharmacovigil*, 8, 279.

Mumtaz A., Sardar A., Momin K., Umer R., Manzoor A., Ajmal K., Ahmed A.-H., Farhat U., Abdul L. (2018) Synthesis, biological activities, and molecular docking studies of 2-mercaptobenzimidazole based derivatives, *Bioorg Chem*. 80, 472-479.

Nafise A., Maryam M.-K., Shahram M., Mahbobeh V., Mehdi A., Mohammad A. F., Mohammad M., Mahmood B., Bagher L., Haleh H., Mir H. H. (2020). Synthesis and biological evaluation of new benzimidazole-1,2,3-triazole hybrids as potential α-glucosidase inhibitors. *Bioorg. Chem*. 95, 103482.

Nik K., Nik A. Z., Muhammad T., Norizan A., Abdul W., Nor H. I., Fazal R., Syed S. A., Noraishah A. (2016) Benzimidazole derivatives as new α-glucosidase inhibitors and in silico studies. *Bioor Chem*. 64, 29-36.

Seiya C. (1997). Molecular Mechanism in α-Glucosidase and Glucoamylase. *Biosci. Biotechnol. Biochem*, 61 (8), 1233-1239.

Umme S., Suhail A., Zafer A., Salman A. K. (2024). A review: Synthetic approaches and biological applications of triazole derivatives. *J. Mol. Str*. 1301, 137240.

Síntesis de glucosil-1,2,3-triazoles derivados de 2-mercaptobenzimidazol como potenciales inhibidores de la enzima α-glucosidasa

Jiménez Aquino Nora Lilia[1], Lomas Romero Leticia[1]*, Corona Sánchez Ricardo[2], Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[1], Rincón Guevara Mónica Alejandra[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., Ciudad de México, C.P. 09340. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
25/octubre/2024

Palabras clave:
Triazoles, benzimidazol, carbohidratos

Keywords:
Triazole, benzimidazole, carbohydrates

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de una serie de derivados de nuevos glucosil-1,2,3-triazoles derivados de 2-mercaptobenzimidazol. Dichos derivados fueron preparados por la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC) empleando como precursores al *S*-propargil mercaptobenzimidazol y la respectiva glucosilazida derivada del diacetónido de la glucofuranosa, seguido de una *N*-bencilación con distintos cloruros de bencilo *p*-sustituidos. Adicionalmente, 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, the synthesis of a series of new glucosyl-1,2,3-triazoles derivatives bearing a 2-mercaptobenzimidazole moiety is described. These derivatives were prepared by the Cu(I)-catalyzed alkyne-azide clickaddition reaction (CuAAC) using as precursors the *S*-propargyl mercaptobenzimidazole and the respective glucosylazide derived from the glucofuranose diacetonide, followed by *N*-benzylation with different *p*-substituted benzyl chlorides. Additionally, molecular docking studies were carried out on the prepared compounds to evaluate their possible use as inhibitors of the α-glucosidase enzyme.

Introducción

La diabetes mellitus (DM) es una enfermedad metabólica crónica caracterizada por un estado fisiológico hiperglucémico. Hay dos principales variantes de diabetes mellitus; la diabetes mellitus tipo 1 (DM1) y tipo 2 (DM2). La DM1 es causada por la destrucción autoinmune de las células beta pancreáticas, produciendo una disminución de la insulina endógena. La DM2 es la forma más común de DM; su mecanismo fisiopatológico impulsor es la resistencia a la insulina con una compensación inadecuada de la secreción de esta (Madariaga-Mazón et al., 2021).

Los inhibidores de la α-glucosidasa son una clase de fármacos utilizados en el tratamiento de la diabetes tipo 2 (Joshi et al., 2015). 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. Inhibidores de la α-glucosidasa, como la acarbosa y el miglitol (Figura 1), en combinación con otros agentes antidiabéticos, representan una poderosa herramienta terapéutica para el control de la hiperglucemia en pacientes diabéticos.

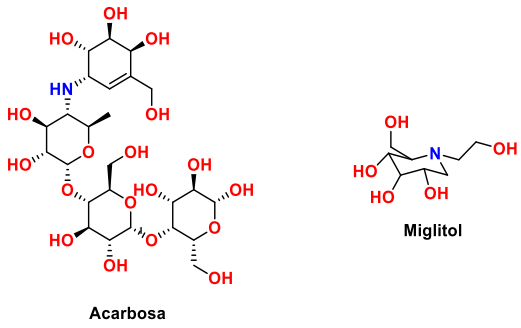


Figura 1. Estructura de la acarbosa y el miglitol, dos inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

Dada la importancia de los inhibidores de α-glucosidasa, en la actualidad se continua con la búsqueda de nuevas moléculas que resulten más efectivas y selectivas en la inhibición de este tipo de enzimas. Dentro de la gran variedad de inhibidores que han sido reportados, resulta de nuestro interés aquellos inhibidores basados en 1,2,3-triazoles. En este sentido, recientemente se ha informado la síntesis y uso de triazol-carbohidratos como inhibidores de la α-glucosidasa (Zi-Pei et al., 2020). También 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; 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).

Por otro lado, también es conocido que el anillo de benzimidazol es una estructura privilegiada que está presente en un gran número de compuestos bioactivos; (Gou et al., 2021), por lo que no es de esperarse que este anillo de benzimidazol esté presente en varias moléculas que han sido utilizadas como inhibidores de α-glucosidasa (Figura 2).

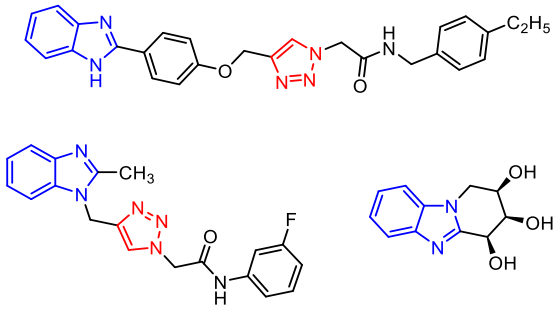


Figura 2. Ejemplos de derivados de benzimidazol con propiedades inhibitorias de la enzima α-glucosidasa (Atamjit et al., 2023).

Es por lo anterior que el objetivo de este trabajo es preparar una serie de nuevos glucosil-1,2,3-triazoles que contienen un fragmento de 2-mercaptobencimidazol *N*-bencilado, y determinar la viabilidad de su uso como posibles inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

Metodología

Todos los reactivos se adquirieron 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 determinaron en espectrómetro Bruker Avance DMX-500 (500 MHz) en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) y los desplazamientos químicos se dan en ppm con TMS como referencia. Los espectros de masas se adquirieron en un espectrómetro de masas modelo micrOTOF II (Bruker Daltonics Inc.). Los espectros fueron adquiridos en modo positivo con un voltaje del capilar de 4500 V, gas de nebulización: 0.5 Bar, gas de secado 4.0 L/min y una temperatura de secado de 150 °C.

Síntesis de la 3-azido-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-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 evaporó el disolvente a presión reducida. 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 (25 mL) y se colocó en agitación a 0 °C. Posteriormente se adicionó azida de sodio (NaN_3) (9.84 mmol) y se dejó durante 3 h bajo agitación a temperatura ambiente. Se realizaron tres extracciones con acetato de etilo y agua, posteriormente, la fase orgánica se lavó con una 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 S-propargil-2-mercaptobenzimidazol (5)

En un matraz redondo de 100 mL se colocó 2-mercaptobencimidazol (2 g, 0.0133 mol), Et_3N (1.618 g, 0.0159 mol), bromuro de propargilo (1.9027 g, 0.0159 mol) y 50 mL de EtOH. La mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora. Finalmente, el crudo fue recristalizado de etanol: H_2O.

Sólido amarillo ámbar, pf: 202-204 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3283, 2099, 1619, 1505, 1403, 976, 473. ^1H RMN (500 MHz, DMSO-d_6): δ 12.64 (s, 1H), 7.47 (d, *J* = 70.9 Hz, 2H), 7.14 (dd, *J* = 6.1, 2.8 Hz, 3H), 4.15 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 3.19 – 3.17 (m, 1H). ^{13}C RMN (126 MHz, DMSO-d_6) δ 12.64, 7.34, 7.40, 7.15, 7.14, 7.13, 4.15, 3.18.

Síntesis del triazol (5)

En un tubo de microondas de vidrio de 30 mL se colocó el *S*-propargil-2-mercaptobenzimidazol **5** (0.122 g, 0.648 mmol), la glucosilazida **4** (203.7 mg, 0.713 mmol), yoduro de cobre (I) (CuI) (24.68 mg, 0.1296 mmol) y *N*,*N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (33.5 mg, 0.259 mmol) en 5 mL de dimetilformamida (DMF). La reacción se calentó empleando calentamiento con 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 7:3 de hexano-acetato de etilo.

Sólido blanco, pf: 107-109 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 2890, 2100, 1392, 1260, 1017. ^1H RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) δ 7.84 (s, 1H), 7.55 (s, 2H), 7.24 (s, 2H), 5.93 (s, 1H), 5.11 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 4.80 (s, 1H), 4.47 (s, 2H), 4.36 – 4.15 (m, 1H), 4.01 – 3.89 (m, 1H), 3.67 – 3.47 (m, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.14 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 149.51, 144.81, 123.05, 122.34, 114.35, 113.89, 104,28, 79.05, 78.32, 77.25, 77.20, 77, 76.75, 75.70, 66.13, 63.44, 26.83, 26.54, 26.25, 26.12, 24.77.

Síntesis de triazoles bencilados (6)

En un matraz redondo de 50 mL se colocó el triazol **8** (100 mg, 0.211 mmol) y se disolvió en 4 mL de DMF bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se enfrió a 0 °C. y posteriormente se agregó hidruro de sodio (NaH) al 60% en dispersión de aceite mineral (25.34 mg, 0.6335 mmol).

La mezcla se agitó a esa temperatura durante 30 minutos y después se adicionó el cloruro de bencilo correspondiente (0.317 mmol). La reacción se mantuvo en agitación magnética durante 24 horas.

Una vez terminada la reacción, el crudo se lavó con una solución saturada con NaCl y acetato de etilo (3 x 20 mL). Se colectó la fase orgánica y se le agregó sulfato de sodio; se filtró y se evaporó a presión reducida. Posteriormente se purificó por columna de sílice con un sistema 50/50 (Hex/AcOEt).

2-(((1-((3aR,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)tio)-1-(4-fluorobencil)-1H-benzo[d]imidazol (6a)

Sólido blanco, pf: 159-160 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 2924, 1725, 1609, 1443, 1371, 1211, 1068, 1018, 852, 813, 742, 536, 507, 418. 1H RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.78 (s, 1H), 7.71 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 2H), 7.20 – 7.14 (m, 3H), 7.03 – 6.98 (m, 2H), 6.17 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.18 (s, 2H), 5.06 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.78 – 4.65 (m, 2H), 4.26 (dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, 1H), 3.89 – 3.79 (m, 2H), 3.04 (ddd, *J* = 9.2, 6.0, 4.9 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.34 (s, 6H), 0.97 (s, 3H).^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 163, 143, 128, 124, 122, 118, 115, 109, 106, 83, 80, 77, 76, 72, 67, 65, 46, 26, 24. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. $C_{29}H_{33}FN_5O_5S$ 582.2186; Encontrado 582.2188.

1-(4-clorobencil)-2-(((1-((3aR,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6b)

Sólido blanco, pf: 189-191 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 2993, 1728, 1444, 1370, 1212, 1049, 853, 745, 537, 514, 482.^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.78 (s, 1H), 7.71 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.44 – 7.34 (m, 2H), 7.29 – 7.13 (m, 4H), 7.05 – 6.95 (m, 2H), 6.17 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.18 (s, 2H), 5.06 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.92 (d, *J* = 0.5 Hz, 1H), 4.71 (dd, *J* = 14.9, 0.5 Hz, 1H), 4.26 (dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, 1H), 3.89 – 3.68 (m, 2H), 3.04 (ddd, *J* = 9.2, 6.0, 4.9 Hz, 1H), 2.04 (s, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.34 (d, *J* = 0.8 Hz, 6H), 0.97 (d, *J* = 0.7 Hz, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 143, 136, 134, 132, 131, 128, 124, 122, 118, 112, 109, 106, 83, 80, 77, 76, 72, 67, 65, 46, 26, 24. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. $C_{29}H_{33}ClN_5O_5S$ 598.1891; Encontrado 598.1879.

1-(4-bromobencill)-2-(((1-((3aR,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)tio)-1H-benzo[d]imidazol (6c)

Sólido blanco, pf: 206-208 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 2993, 1728, 1444, 1370, 1212, 1049, 853, 745, 537, 514, 482.^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.78 (s, 1H), 7.71 (dt, J = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 2H), 7.20 – 7.14 (m, 3H), 7.03 – 6.98 (m, 2H), 6.17 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.18 (s, 2H), 5.06 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.78 – 4.65 (m, 2H), 4.26 (dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, 1H), 3.89 – 3.79 (m, 2H), 3.04 (ddd, *J* = 9.2, 6.0, 4.9 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.34 (s, 6H), 0.97 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 151, 143, 136, 134, 132, 131, 130, 128, 124, 122, 118, 112, 118, 112, 109, 106, 83, 77, 76, 72, 67, 65, 47, 26, 24. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. $C_{29}H_{32}BrN_5O_5S$ 642.5690; Encontrado 642.1381.

2-(((1-((3aR,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)tio)-1-(4-yodobencil)-1H-benzo[d]imidazole (6d)

Sólido blanco, pf: 151-153 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1} 2921, 1686, 1481, 1442, 1370, 1212, 1021, 1006, 883, 854, 804, 738, 517, 471. ^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.78 (s, 1H), 7.70 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.29 – 7.20 (m, 2H), 7.20 – 7.13 (m, 2H), 6.89 – 6.84 (m, 2H), 6.17 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.17 (s, 2H), 5.06 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.79 – 4.63 (m, 1H), 4.26 (dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, 1H), 3.89 – 3.77 (m, 2H), 3.04 (ddd, *J* = 9.2, 6.0, 4.9 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.34 (s, 2H), 0.97 (s, 1H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 151, 143, 138, 136, 135, 129, 128, 124, 122, 118, 109, 106, 83, 80, 77, 76, 72, 67, 65, 47, 26, 24. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. $C_{29}H_{33}IN_5O_5S$ 690.1247; Encontrado 690.1234.

2-(((1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)tio)-1-(4-metilbencil)-1H-benzo[d]imidazole (6e)

Sólido blanco, pf: 166-168 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 2924, 2990, 1689, 1515, 1443, 1426, 1371, 1242, 1212, 1048, 1067, 1067, 1019, 889, 852, 800, 746, 666, 536, 510, 472, 422. ^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$: δ (ppm) δ 7.77 (s, 1H), 7.69 (dt, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.29 – 7.20 (m, 3H), 7.18 – 7.13 (m, 2H), 7.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.14 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.19 (s, 2H), 5.07 – 5.01 (m, 2H), 4.92 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.76 – 4.67 (m, 1H), 4.56 (s, 1H), 4.26 (dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, 1H), 3.83 (qd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 2H), 3.04 (ddd, *J* = 9.2, 6.0, 5.0 Hz, 1H), 2.34 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.33 (s, 4H), 0.96 (s, 2H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 151, 143, 137, 136, 134, 132, 129, 128, 127, 126, 123, 122, 121, 118, 77, 76, 54, 47, 27, 21. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. $C_{30}H_{36}N_5O_5S$ 578.2437; Encontrado 578.2433.

2-(((1-((3aR,5S,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetiltetrahidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)tio)-1-(4-metoxibencil)-1H-benzo[d]imidazol (6f)

Sólido blanco, pf: 99-102 °C. FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 2929, 1723, 1516, 1426, 1371, 1242, 1163, 1068, 1020, 852, 800, 746, 510.^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.69 (s, 1H), 7.63 – 7.59 (m, 1H), 7.24 – 7.07 (m, 3H), 7.05 – 7.00 (m, 2H), 6.75 – 6.71 (m, 2H), 6.07 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 5.09 (s, 2H), 4.97 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 4.85 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.70 – 4.57 (m, 2H), 4.18 (dd, J = 9.1, 3.7 Hz, 1H), 3.76 (qd, J = 9.1, 5.8 Hz, 2H), 3.68 (s, 3H), 2.97 (ddd, J = 9.2, 6.0, 5.0 Hz, 1H), 1.48 (s, 3H), 1.26 (s, 6H), 0.89 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) 159.2, 151.1, 144.3, 136, 134, 129, 128, 127,

122, 121, 118, 114, 109, 77, 76, 55, 54, 47, 27. HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ Calcd. $C_{30}H_{36}N_5O_6S$ 594.2386; Encontrado 594.2378

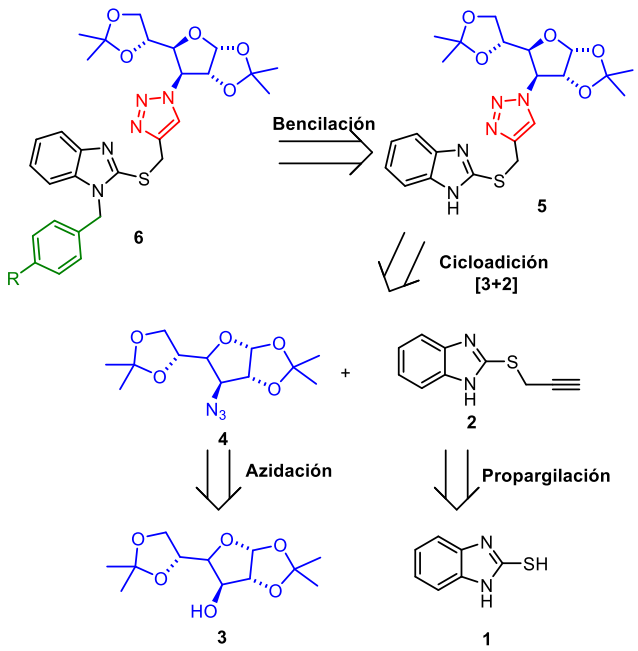
Estudios de docking molecular

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 se optimizó utilizando Avogadro 1.2.0. La preparación de los compuestos y las proteínas, 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 0.375 Å. Finalmente, los resultados se visualizaron y analizaron mediante Discovery Client Studio.

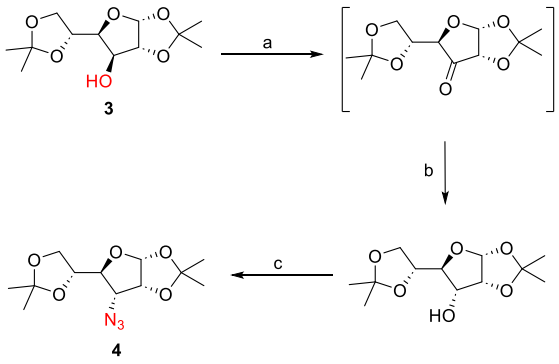
Resultados y discusión

En este trabajo se pretende sintetizar una familia de glucosil-1,2,3-triazoles derivados de 2-mercaptobencimidazol como potenciales inhibidores de la enzima α-glucosidasa. La ruta propuesta para la preparación de estos derivados se muestra en el Esquema 1. Se espera que los glucosil-1,2,3-triazoles bencilados **6** se puedan obtener fácilmente a partir del triazol **5** el cual puede obtenerse a través de una reacción clásica de cicloadición [3+2] alquino-azida catalizada por Cu(I) (CuAAC) a partir del alquino terminal **2** y la glucosilazida **4** la cual puede obtenerse directamente de la glucofuranosa **3**, mientras que el alquino requerido se obtendría a partir de la *S*-propargilación del 2-mercaptobenzimidazol **1** que es comercialmente disponible.

Con esta ruta en mente, se sintetizó en primer lugar la respectiva glucosilazida **4** a partir de la glucofuranosa **3** a través de una secuencia de pasos que involucra la oxidación del alcohol en C-3 del carbohidrato y posteriormente la reducción estereoselectiva de la cetona intermediaria, siguiendo la metodología previamente establecida en nuestro grupo de trabajo (Esquema 2).

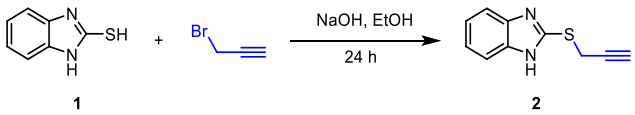


Esquema 1. Análisis retrosintético para la obtención de glucosil-1,2,3-triazoles derivados de 2-mercaptobencimidazol.



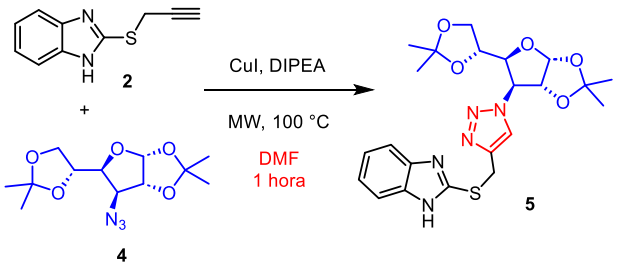
Esquema 2. Síntesis de la glucosil azida **4**. Condiciones: a) TEMPO, TBAHS, NaOCl (cloralex); b) $NaBH_4$, c) NaN_3.

Después de la formación de la azida, el siguiente paso de la ruta de síntesis consistió la formación del alquino terminal **6** a partir del 2-mercaptobenzimidazol **1**. Para esto, se hizo reaccionar el 2-mercaptobenzimidazol **1** con bromuro de propargilo en etanol en presencia de NaOH (Esquema 3).



Esquema 3. Propargilación del mercaptobenzimidazol.

Una vez obtenida la azida **4** y el alquino terminal **2**, el siguiente paso fue la formación del anillo de triazol mediante una reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre(I) (CuAAC) (Esquema 4). Las condiciones de reacción para este paso consistieron en utilizar CuI y diisopropiletilamina (DIPEA) como sistema catalítico en DMF como disolvente. Después de 60 min de calentamiento en microondas a 100 °C, fue posible obtener el triazol **5** en un 89 % de rendimiento.



Esquema 4. Síntesis del triazol **5.**

El triazol **5** fue caracterizado por RMN de ^{1}H y ^{13}C (Figuras 3 y 4). En el espectro de RMN de ^{1}H se observa la señal característica del anillo de triazol en 7.84 ppm. En la región de protones aromáticos se localizan dos señales que en total integran para cuatro protones correspondientes a los hidrógenos del sistema del anillo de benzimidazol. En la zona alifática se localizan 4 señales que correlacionan adecuadamente a los 12 hidrógenos de los grupos metilos presentes en el fragmento carbohidrato. Finalmente, las 7 señales restantes correlacionan correctamente con los otros hidrógenos del fragmento de carbohidrato.

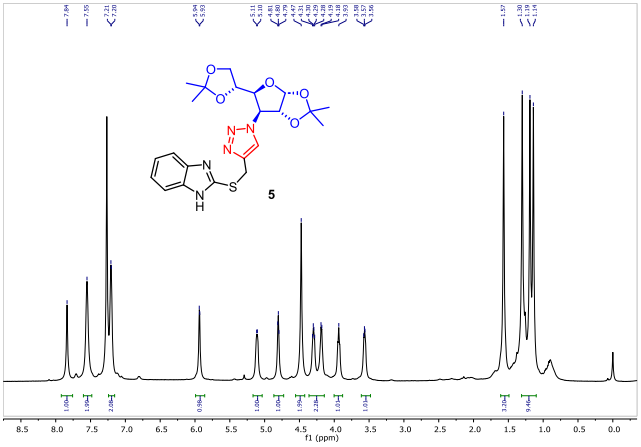


Figura 3. Espectro de RMN ^{1}H ($CDCl_3$) del compuesto **5.**

Todos los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (EM) y los datos obtenidos se resumen en la sección experimental.

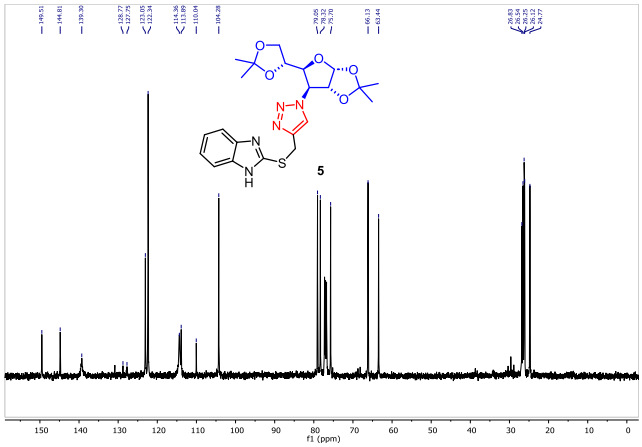
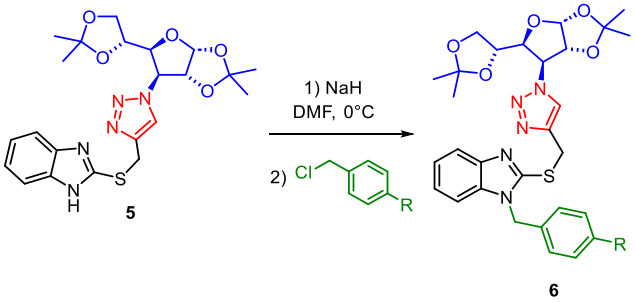


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C ($CDCl_3$) del compuesto **5.**

Finalmente, la obtención de los derivados **6** se realizó a través de la *N*-bencilación del triazol **5** empleando distintos cloruros de bencilo *p*-sustituidos. Para esto se utilizó NaH como base y DMF como disolvente a 0 °C. Con estas condiciones es posible preparar las moléculas objetivo en rendimientos que van del 74 al 96% de rendimiento (Esquema 5 y Tabla 1).



Esquema 5. Bencilación del triazol **5.**

Tabla 1. Rendimiento de los triazoles **6a-f.**

Entrada	R	Apariencia	Rendimiento
1	-F	Sólido blanco	**6a** (86%)
2	-Cl	Sólido blanco	**6b** (78%)
3	-Br	Sólido blanco	**6c** (89%)
4	-I	Sólido blanco	**6d** (77%)
5	$-CH_3$	Sólido blanco	**6e** (96%)
6	$-OCH_3$	Sólido blanco	**6f** (74%)

En el espectro de RMN de ^{1}H (Figura 5) se observa la señal característica del anillo de triazol en 7.78 ppm. En la región de protones aromáticos se localizan cinco señales que en total integran para 8 protones que corresponden a los 4 hidrógenos del anillo de benzimidazol y los 4 hidrógenos del benceno 1,4-disustituido.

En la zona 6.1-3.1 ppm se aprecian 7 señales que correlacionan adecuadamente con todos los grupos -CH y -CH_2 del fragmento de carbohidrato. Además, resulta evidente la presencia de este fragmento por las 3 señales simples que aparecen en la zona alifática que integran para 3, 6 y 3 hidrógenos respectivamente, que corresponden a los 4 grupos -CH_3 presentes en la estructura.

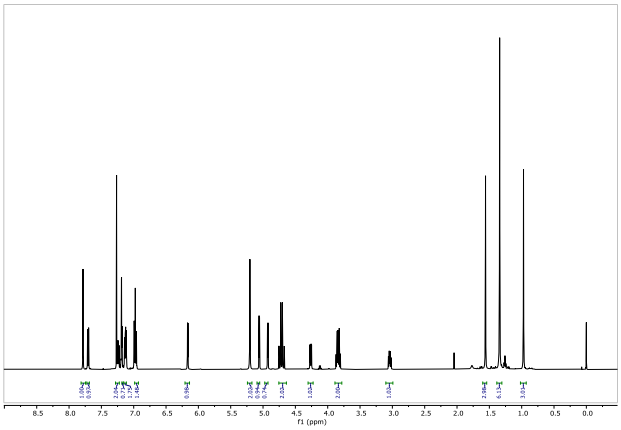


Figura 5. Espectro de RMN ^{1}H ($CDCl_3$) del compuesto **6a.**

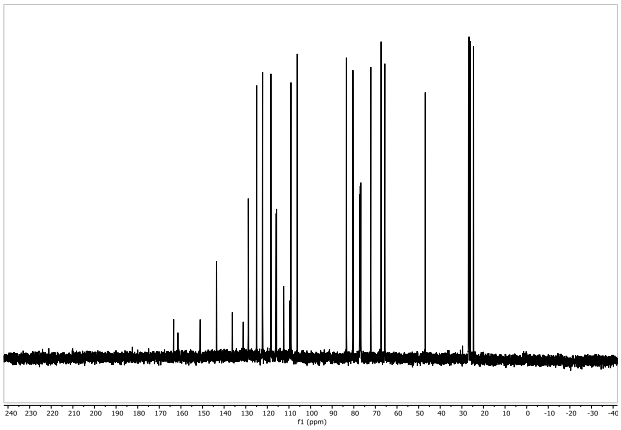


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C ($CDCl_3$) del compuesto **6a.**

Posteriormente, con la finalidad de conocer el modo de unión teórico de los compuestos **6** 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 y Figura 6).

Tabla 2. Energía de afinidad (kcal/mol) del acoplamiento molecular de los compuestos **6** con la enzima α-glucosidasa empleando Autodock Vina**.**

	6a	6b	6c	6d	6e	6f
Energía de afinidad (kcal/mol)	-9.3	-9.7	-10.9	-9.7	-9.2	-9.7

El análisis del acoplamiento molecular muestra que todos los ligantes **6a-f** presentan una buena afinidad con el sitio activo de la enzima. De manera particular, se observa que para el compuesto **6c**, los anillos de triazol y benzimidazol, así como el fragmento carbohidrato y el grupo bencilo presentan una interacción con los residuos del sitio activo de la enzima.

Por ejemplo, el modo de unión teórico de **6c** muestra que existen tres interacciones de puente de hidrógeno, una de ellas entre el anillo de triazol y His280, y dos más entre los oxígenos del carbohidrato y los residuos de Gln279 y Arg442 (Figura 7). Dado que estas interacciones de puente de hidrógeno son de las interacciones más relevantes para evaluar la afinidad de un ligante con una determinada proteína, se espera que las moléculas preparadas pueden ser de interés para su estudio *in vitro* como inhibidores de la α-glucosidasa.

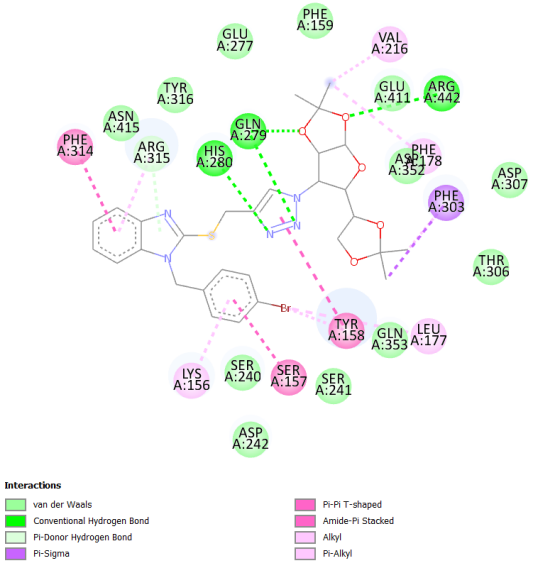


Figura 7. Representación de las interacciones del compuesto **6c** con la proteína **3A4A**.

Conclusiones

Se sintetizaron 6 nuevos gluosil-1,2,3-triazoles que contienen un fragmento de 2-mercaptobencimidazol *N*-bencilado a través de reacciones clásicas y sencillas como la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu(I) y una reacción de bencilación.

Todos los compuestos se obtienen en buenos rendimientos generales lo que demuestra la viabilidad de su síntesis. Además, los estudios de acoplamiento molecular demuestran que estás moléculas presentan una buena afinidad con la enzima 3A4A lo que los hace buenos candidatos para su evaluación como posibles inhibidores de la enzima α-glucosidasa.

Agradecimientos

A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear, y Espectrometría de masas de la UAM-Iztapalapa. Nora Lilia Jiménez Aquino agradece al CONAHCyT por la beca (2023-000002-01NACF-05710) otorgada.

Referencias

Zi-Pei, Z., Wan-Ying, X. Jian-Xing, H., De-Cai, X., Yan-Fen, W., Xin-Shan. Y. (2020). Novel carbohydrate-triazole derivatives as potential α-glucosidase inhibitors. *Chin. J. Nat. Med*. 18, 729-737.

Madariaga-Mazón A., Naveja, J.J., Medina-Franco, J.L., Noriega-Colima K.O., Martinez-Mayorga K. (2021). DiaNat-DB: a molecular database of antidiabetic compounds from medicinal plants. *RSC Adv*., 11, 5172-5178.

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.

Joshi, S. R., Standl, E. Tong, N. Shah, P, Kalra, S. Rathod, R. (2015). Therapeutic potential of alpha-glucosidase inhibitors in type 2 diabetes mellitus: An evidence-based review. *Expert Opin. Pharmacother.* 16, 1959-1981.

Guo Y., Hou X., Fang H. (2021). Recent Applications of Benzimidazole as a Privileged Scaffold in Drug Discovery. *Mini Rev Med Chem*. 21(11), 1367-1379.

Atamjit S., Karanvir S., Aman S., Komalpreet K., Kirandeep K., Renu C., Preet M. S. B. (2023). Recent developments in synthetic α-glucosidase inhibitors: A comprehensive review with structural and molecular insight. *J. Mol. Struct.* 1281, 135115.

Síntesis *S*-alenilbencimidazoles en medio acuoso empleando dodecilsulfato de sodio

Carrasco Serrano Miguel Angel[1], Lomas Romero Leticia[1]*, Corona Sánchez Ricardo[2], Negrón Silva Guillermo Enrique[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[1], Lara Corona Víctor Hugo[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, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.
*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0056-2105

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
28/octubre/2024

Palabras clave:
Aleno,
benzimidazol,
química verde

Keywords:
Allene,
benzimidazole,
green chemistry

RESUMEN

Los alenos son compuestos con una reactividad y aplicaciones fascinantes, sin embargo, debido a su inestabilidad, no se les da la importancia que requieren. Aunado a este hecho, la síntesis de alenos, en especial cuando se parte de sustratos con átomos nucleofílicos como nitrógeno, oxígeno y azufre, requiere normalmente el empleo de metales de transición. En el presente trabajo se describe un nuevo método para sintetizar alenos bencilados derivados de 2-mercaptobencimidazol basado en la isomerización de alquinos, en la cual, y acorde a los lineamientos de la Química Verde, no se utilizan disolventes orgánicos ni catalizadores metálicos. Los nuevos compuestos sintetizados fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

ABSTRACT

Allenes are compounds with fascinating reactivity and applications, however, due to their instability, they are not given the importance they require. In addition to this fact, the synthesis of allenes, especially when starting from substrates with nucleophilic atoms such as nitrogen, oxygen, and sulfur, usually requires the use of transition metals. In the present work, we describe a new method to synthesize benzylated allenes derived from 2-mercaptobenzimidazole based on the isomerization of alkynes, in which, in accordance with the guidelines of Green Chemistry, neither organic solvents nor metal catalysts are used. The new compounds synthesized were characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Introducción

Los alenos son un tipo de moléculas cuyo grupo funcional está compuesto por tres átomos de carbono distribuidos en una configuración de 1,2 dienos. La presencia de dos enlaces dobles C=C contiguos los provee de una reactividad única. Dicha reactividad también les da un gran potencial en diferentes ámbitos de la industria como fármacos, antioxidantes, polímeros, pinturas y materiales resistentes a la corrosión o al calor. (Taylor, 1967). El primer hito en la historia de los alenos en la química sucedió en 1875, cuando van't Hoff predijo exitosamente su estructura. Posteriormente, en 1887, Burton y von Peachman reportaron la primera síntesis de este tipo de compuestos a partir de ácido glutámico, sin embargo, la falta de disponibilidad de una técnica analítica confiable durante esta época generó que no se confirmara experimentalmente este tipo de estructuras hasta 1954 (Jones et al., 1954). Aunque al principio no eran muy tomados en cuenta debido a que se tenían bajo el concepto de compuestos muy inestables, a través de los años se fueron descubriendo un gran número de compuestos de origen natural en cuya estructura se encuentra presente este grupo funcional, tales como la isodihidrohistrionicotoxina que secretan algunos tipos de ranas venenosas o la cetona de los grillos (grasshopper ketone), que es un metabolito de carotenoides alénicos (Figura 1) (Hoffman y Krause, 2004).

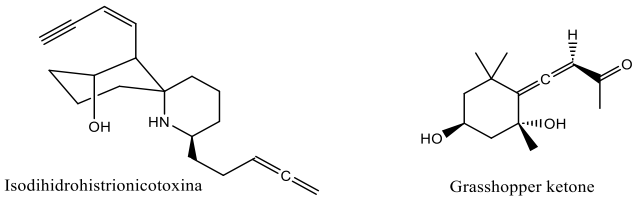


Figura 1. Ejemplos de alenos encontrados en la naturaleza.

Existen diversos métodos para sintetizar alenos, entre los que destacan: 1) las reacciones de isomerización de alquinos que aprovechan el equilibrio entre la especie alquínilica y la especie alénica en condiciones térmicas y en presencia de una base fuerte; 2) la utilización estequiométrica de compuestos organometálicos no alenicos; y 3) la catálisis utilizando metales de transición como el Pd (Aragoncillo, 2010). Aunque los alenos han sido objeto de estudio de algunos grupos de investigación, la síntesis de alenos que estén unidos a un átomo nucleofílico como el nitrógeno, oxígeno o azufre han sido poco estudiados, y los métodos de síntesis están limitados al uso de compuestos organometálicos y metales de transición como catalizadores (Zimmer et al., 2000; Le Bras y Muzart, 2014).

Por otro lado, los derivados del bencimidazol poseen una gran variedad de actividades biológicas, pero específicamente, algunos derivados bencilados de bencimidazoles han demostrado ser buenos agentes antiinflamatorios, antioxidantes y antimicrobianos. (Pathare y Bansode, 2021).

Además, en el panorama actual de la Química se busca cumplir con los lineamientos de la Química Verde para cualquier tipo de reacciones, debido a las problemáticas ambientales que estremecen al planeta desde hace varias décadas. Con base en lo anterior, en este trabajo se plantea el desarrollo de una síntesis amigable con el medio ambiente para la obtención de *S*-alenilbencimidazoles empleando agua como disolvente y dodecil sulfato de sodio (SDS) como agente de transferencia, sin el uso de metales de transición.

Metodología

Todos los reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales y se usaron sin purificación adicional. Se utilizó gel de sílice Merck (tipo 60, 0,063-0,200 mm) para la cromatografía en columna. Todos los compuestos se caracterizaron mediante RMN y se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance DMX-500 (500 MHz) en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) y los desplazamientos químicos se dan en ppm con TMS como referencia. Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Fisher-Johns y están sin corregir.

Síntesis del alquino derivado de 2-mercaptobencimidazol (2)

En un matraz de 100 mL se agregaron 2-mercaptobencimidazol comercial **1** (3.0 g, 19.97 mmol), NaOH (0.96 g, 24.00 mmol), y se adicionaron 15 mL de etanol como disolvente. La mezcla se puso en agitación por 10 minutos, y transcurrido el tiempo se adicionó por goteo bromuro de propargilo (80 % en tolueno) (1.8 mL, 20.2 mmol).

Al término de la adición, la reacción se dejó 1.5 horas en agitación a temperatura ambiente (25 °C). El seguimiento de la reacción se realizó por CCF. Pasado el tiempo, se filtró al vacío el precipitado formado y se lavó con hexano (20 mL). A las aguas madres se les añadió 10 mL de agua destilada y de nuevo se filtró al vacío el sólido generado y se lavó con hexano (20 mL).

El producto de ambos filtrados se secó en un horno a 60°C durante 1 hora, con lo que se obtuvo un sólido blanco que corresponde al alquino deseado.

Síntesis de 3-metil[1,3]tiazolo[3,2-a]bencimidazol (3)

En un matraz de 50 mL se añadieron 2-prop-2-inilsulfanil-1*H*-bencimidazol **2** (0.2 g, 1.06 mmol) y KOH (0.1487 g, 2.60 mmol), los cuales se disolvieron en 2 mL de DMF y se dejaron en agitación por 30 minutos. Posteriormente se agregó cloruro de 4-clorobencilo (0.14 mL, 1.18 mmol) a la mezcla de reacción y se dejó en agitación a 40 °C durante 22 horas. La reacción se siguió por CCF hasta su término. El crudo de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 (2x10 mL), se lavó con agua destilada (3x10 mL), y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 4:1), obteniéndose un sólido cristalino translúcido.

Síntesis de 1-(4-clorobencil)-2-(propa-1,2-dien-1-iltio)-1*H*-bencimidazol (4)

Método A

En un matraz de 50 mL se añadieron 2-prop-2-inilsulfanil-1*H*-bencimidazol (2) (0.2 g, 1.06 mmol), K_2CO_3 (0.147 g, 1.06 mmol), cloruro de 4-clorobencilo (0.14 mL, 1.18 mmol) y 5 mL de metanol como disolvente. La reacción se dejó en reflujo a 60 °C durante 4 días, tiempo en el que se monitoreó su avance mediante CCF. Al crudo de reacción se agregaron 10 mL de agua destilada y se extrajo con acetato de etilo (3x15 mL), para después purificarlo mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1), obteniéndose un aceite amarillo translúcido (4).

Método B

En un tubo de reacción (16x150 mm) se agregaron 2-prop-2-inilsulfanil-1*H*-bencimidazol **2** (0.2 g, 1.06 mmol), dodecil sulfato de sodio (SDS) (0.0153 g, 0.05 mmol) y 1 mL de solución de NaOH 50 % (m/v). En agitación, se añadió cloruro de 4-clorobencilo (0.14 mL, 1.18 mmol), para después dejar la reacción en agitación durante 18 horas a temperatura ambiente (25 °C). El avance de la reacción se monitoreó mediante CCF. El crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo (3x15 mL) y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1), obteniéndose un aceite amarillo translúcido.

^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.74 (ddd, *J* = 8.0, 1.2, 0.7 Hz, 1H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 7.23 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.21 – 7.12 (m, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.47 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 5.27 (s, 1H), 5.09 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 208.73, 149.74, 143.52, 135.98, 133.95, 133.89, 129.09, 128.19, 122.69, 122.42, 119.00, 109.14, 82.76, 80.46, 47.10.

1-(4-fluorobencil)-2-(propa-1,2-dien-1-iltio)-1*H*-bencimidazol (5)

Se sintetizó usando el *Método B* utilizado para la síntesis de **4**, con la diferencia de que se usó cloruro de 4-fluorobencilo (0.14 mL, 1.16 mmol). El crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo (3x15 mL) y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1), obteniéndose un aceite amarillo translúcido.

^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$; ppm): δ 7.75 – 7.73 (m, 1H), 7.23 (ddd, *J* = 8.0, 5.5, 3.0 Hz, 1H), 7.19 – 7.17 (m, 2H), 7.12 - 7.15 (m, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 6.47 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 5.28 – 5.26 (s, 2H), 5.09 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 208.72, 163.37, 161.40, 149.73, 143.53, 136.00, 131.20, 131.17, 128.67, 128.60, 122.64, 122.36, 118.96, 115.94, 115.76, 109.18, 82.80, 80.43, 47.08.

1-(4-bromobencil)-2-(propa-1,2-dien-1-iltio)-1*H*-bencimidazol(6)

Se sintetizó usando el *Método B* utilizado para la síntesis de **4**, con las diferencias de que se usó cloruro de 4-bromobencilo (0.24 g, 1.05 mmol), y se añadieron 2 mL de solución de NaOH 50 % (m/v), dejando la reacción en agitación durante 1 día. El crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo (3x15 mL) y se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1), obteniéndose un aceite amarillo translúcido.

^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.74 (ddd, *J* = 8.0, 1.2, 0.8 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.25 – 7.09 (m, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 0H), 6.47 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 5.27 (s, 1H), 5.10 (s, *J* = 6.4 Hz, 1H). ^{13}C RMN (126 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 208.78, 149.80, 143.51, 135.97, 134.41, 132.06, 128.51, 122.71, 122.45, 122.04, 119.01, 109.14, 82.70, 80.51, 47.17.

Resultados y discusión

En nuestro grupo de trabajo, estamos enfocados en la síntesis de 1,2,3 triazoles a través de reacciones de cicloadición entre azidas y alquinos terminales. En este contexto, en la búsqueda de la formación de alquinos bencilados derivados del 2-mercaptobencimidazol, descubrimos la formación inesperada de los correspondientes alenos, y en vista del contraste entre las metodologías reportadas para la obtención de alenos unidos a un átomo de azufre, en las que se utilizan compuestos organometálicos o metales de transición, decidimos explorar una alternativa de síntesis más acorde a los lineamientos de la Química Verde.

El primer paso para sintetizar los alenos fue el de propargilar del 2-mercaptobencimidazol, el cual se hizo mediante la adición de bromuro de propargilo al producto comercial **1** en presencia de NaOH como base (Figura 2). La reacción resultante fue selectiva, ya que en las placas de CCF prácticamente solo se apreciaba el producto propargilado **2**. Por esta razón, la extracción y purificación de este compuesto solo se llevó a cabo al filtrar el precipitado formado con hexano, ya que este arrastra el excedente de bromuro de propargilo. Como resultado de la reacción, se obtuvo un sólido blanco en un rendimiento del 82.8 %. El sólido sintetizado tiene un p.f. de 165-167 °C, situación que corresponde con el dato reportado en la literatura. (Faraji et al., 2017).

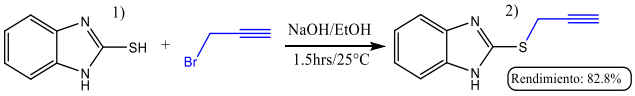


Figura 2. Síntesis de 2-prop-2-inilsulfanil-1*H*-bencimidazol.

Además de la determinación del punto de fusión para confirmar la correcta obtención del producto, se obtuvieron los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C. Iniciando con el de ^{1}H (Figura 3), podemos destacar las señales encontradas en desplazamientos de 3.19 (triplete) y 4.15 ppm (doblete), que corresponden al hidrógeno terminal y a los hidrógenos del grupo metileno del alquino respectivamente; y la señal simple observada en 7.55 ppm, perteneciente al -NH- del heterociclo del 2-mercaptobencimidazol. Por otro lado, en la RMN de ^{13}C (Figura 4), encontramos las 10 señales correspondientes a los átomos de carbono de la molécula, siendo la señal más importante las encontradas en 74 y 80 ppm, que pertenecen al alquino.

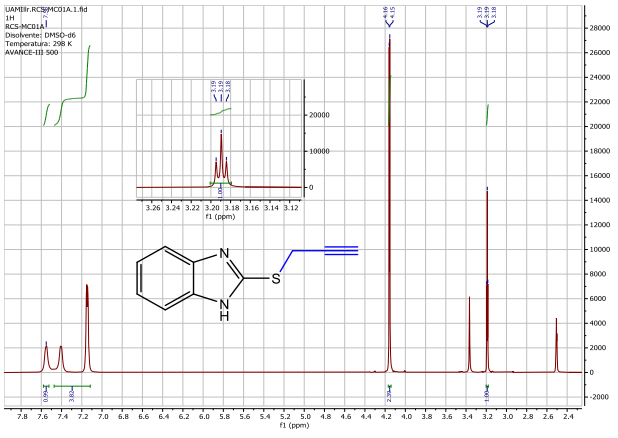


Figura 3. Espectro de RMN de ^{1}H de 2-prop-2-inilsulfanil-1*H*-bencimidazol.

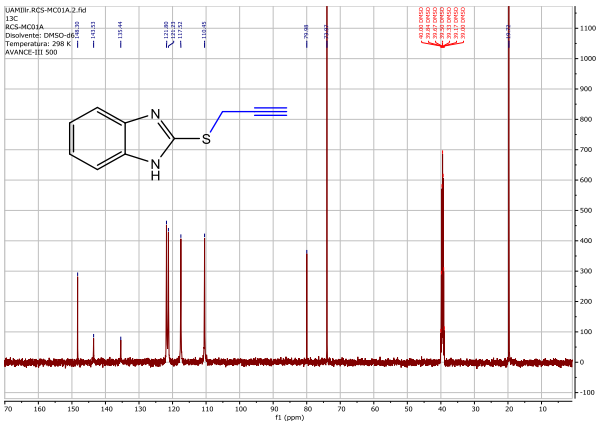


Figura 4. Espectro de RMN de ^{13}C de 2-prop-2-inilsulfanil-1*H*-bencimidazol.

Habiendo obtenido el producto propargilado **2**, el siguiente paso consistió en encontrar las condiciones óptimas para bencilar dicho compuesto. Con este fin, nos basamos en el procedimiento utilizado por (Garmendia et al., 2019) para sustratos similares, en el que utilizaban KOH como base y DMF como disolvente (Figura 5). Si bien, en su metodología realizaban las reacciones a temperatura ambiente, en nuestro caso la reacción no procedía, por lo que decidimos someterla a calentamiento. Al término de la reacción, en la placa de CCF observamos la formación de un producto con un carácter más polar que el del producto de partida **2**, por lo que inmediatamente intuimos que no obtuvimos el producto deseado. Después de la purificación se obtuvo un sólido blanco cristalino con un punto de fusión de 158-160 °C, el cual corresponde al compuesto **3** acorde con lo reportado por (Negrón et al., 2013).

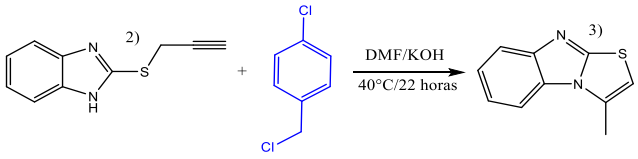


Figura 5. Obtención de 3-metil[1,3]tiazolo[3,2-a]bencimidazol.

La identidad del compuesto **3** fue corroborada a través de RMN de ^{1}H y ^{13}C. En el espectro de ^{1}H (Figura 6), se observa como desapareció el triplete característico del alquino cercano a 3.19 ppm observado en la RMN de ^{1}H del compuesto **2** (Figura 3), y en su lugar se hace notorio un doblete que integra para 3 hidrógenos en 2.68 ppm. Las señales correspondientes al anillo aromático se encuentran completas, con lo que inferimos que solo se transformó la parte del alquino. Para terminar de elucidar la estructura del compuesto obtenido se utilizó el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 7).

En el espectro se observan tanto la aparición de una señal en 104.49 ppm perteneciente al doble enlace del nuevo ciclo formado, aso como otra señal en 14.40 ppm que integra para 3 hidrógenos y que corresponde al grupo metilo visto en la RMN de ^{1}H.

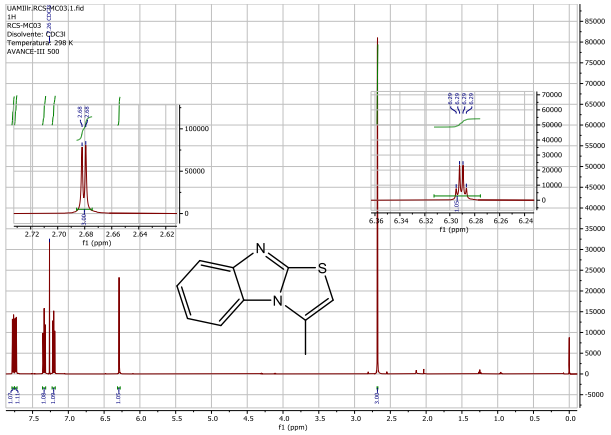


Figura 6. Espectro de RMN de ^{1}H de 3-metil[1,3]tiazolo[3,2-a]bencimidazol.

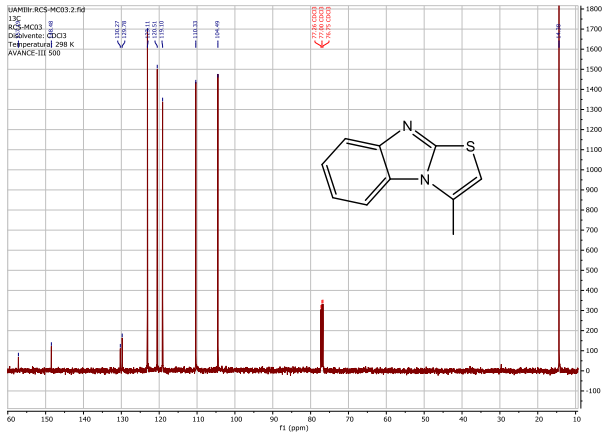


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C de 3-metil[1,3]tiazolo[3,2-a]bencimidazol.

Al continuar con la búsqueda de condiciones para bencilar el alquino **2**, nos encontramos con la metodología descrita por (Yamamoto y Maruoka, 1981), en la que recurren al calentamiento a reflujo para bencilar otros derivados del bencimidazol. El procedimiento descrito no mencionaba el uso de alguna base, pero en vista de que la reacción no avanzaba decidimos utilizar una base débil como el K_2CO_3, con el fin de evitar de nuevo la obtención del heterociclo **3** (Figura 8). Así, al paso de 4 días en reflujo, la reacción concluyó, y mediante una placa de CCF se observó la formación mayoritaria de un producto menos polar que el derivado propargilado **3**, teniendo así un indicio de la correcta bencilación del alquino.

Al término de la purificación en columna se obtuvo un aceite amarillo translúcido con un rendimiento del 27.66 %. Este producto fue caracterizado por RMN de ^{1}H y sorpresivamente, el producto obtenido no corresponde nuevamente al alquino deseado, sino que en su lugar se observó la formación de un aleno. (Figura 8).

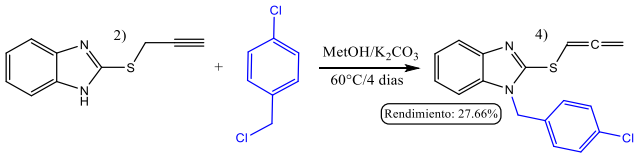


Figura 8. Obtención de 1-(4-clorobencil)-2-(propa-1,2-dien-1-iltio)-1*H*-bencimidazol.

En el espectro de RMN de ^{1}H (Figura 9) observamos nuevamente el triplete en 6.47 ppm el cual integra para un hidrógeno, que se asigna al -CH del aleno, mientras que 5.09 ppm se aprecia un doblete que corresponde al fragmento =CH2 del aleno. Además, en 5.28 ppm se puede apreciar una señal simple que integra para dos hidrógenos que se asigna al grupo -CH_2 de la molécula. Con el espectro de ^{13}C (Figura 10) confirmamos este hecho al encontrar 3 señales en 80.46, 82.76 y 109.14 ppm, que se encuentran en la zona característica de las señales de los carbonos de los alenos.

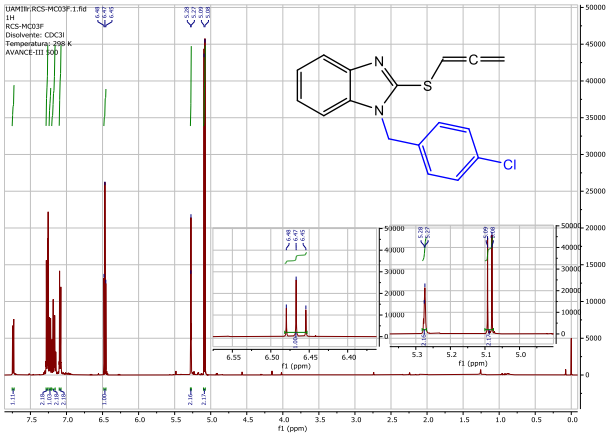


Figura 9. Espectro de RMN de ^{1}H del aleno con sustituyente Cl en el bencilo.

Como ya se mencionó, la síntesis de alenos puede llevarse a cabo de diversas maneras, siendo la más importante la isomerización de alquinos debido al equilibrio alqueno-aleno que en esta se establece. Sin embargo, la bibliografía sobre alenos unidos directamente a un átomo de azufre es escasa, y la que se puede encontrar hace uso de las otras formas de sintetizar este tipo de compuestos a través de compuestos organometálicos o metales de transición.

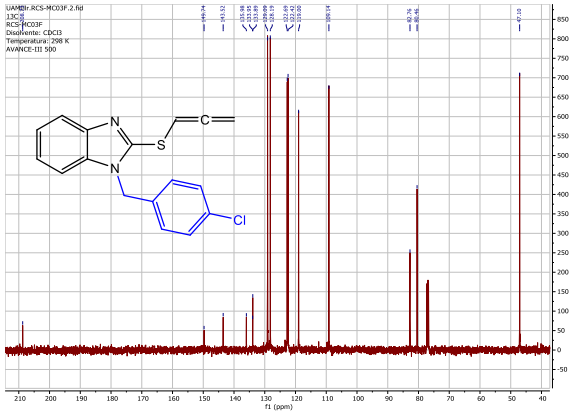


Figura 10. Espectro de RMN de ^{13}C del aleno con sustituyente Cl en el bencilo.

A raíz de esto fue que decidimos enfocarnos en encontrar una manera más afín a los lineamientos de la Química Verde para sintetizar estas moléculas, aprovechando el hecho de que obtuvimos el aleno a través de la isomerización de su correspondiente alquino. Motivados con estos resultados, decidimos optimizar las condiciones de reacción para la obtención de dicho aleno. Para esto, tomamos como referencia el trabajo reportado por (Chakraborty et al., 2018), en el cual realizaron la alquilación de bencimidazoles empleando como disolvente NaOH 50 % (m/v), además de dodecil sulfato de sodio (SDS) como agente surfactante. Pensamos, que estas condiciones podrían ser utilizadas para la formación del aleno, pues la solución acuosa de NaOH podría promover la isomerización del alquino al mismo tiempo que podría actuar como base para la introducción del grupo bencilo (Figura 11).

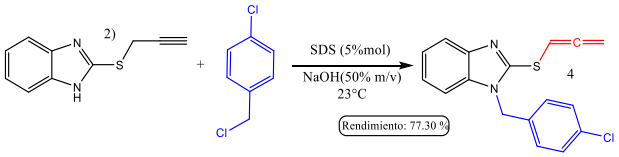
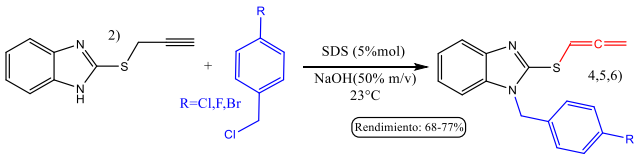


Figura 11. Sintesis generalizada para la obtencion de alenos becilados deriados del 2-mercaptobencimidazol.

Si bien, el procedimiento general de isomerización de alquinos requiere que la reacción se caliente, optamos por dejarla a temperatura ambiente para evitar la formación del heterociclo **3**. Al término de la reacción se observó en una placa de CCF que la formación de subproductos es mínima, por lo que se pudo mejorar el rendimiento a comparación de la primera metodología utilizada. Así, después de la purificación, obtuvimos un líquido amarillo translúcido correspondiente al aleno **4** ya caracterizado en un rendimiento del 77.3 %. Dada esta situación, decidimos utilizar otros cloruros de bencilo con otros halógenos sustituyentes como el flúor y bromo, obteniendo resultados similares a cuando se utiliza cloruro de 4-clorobencilo.

A partir de esto, establecimos la metodología general para la obtención de alenos bencilados derivados del 2-mercaptobencimidazol (Tabla 1).

Tabla 1. Generalización para la obtencion de alenos becilados deriados del 2-mercaptobencimidazol.



Entrada	R	Apariencia	Rendimiento
1	-F	Aceite amarillo	4 (77.30%)
2	-Cl	Aceite amarillo	5 (69.12%)
3	-Br	Aceite amarillo	6 (68.08%)

Con esta metodología logramos sintetizar los alenos bencilados **5** y **6**, ambos aceites amarillos translúcidos como sus análogos, los cuales se obtuvieron con rendimientos del 69.12 % y 68.08 % respectivamente. Ambos compuestos se caracterizaron por RMN de ^{1}H y ^{13}C, en las que, al tratarse de compuestos casi iguales, encontramos las mismas señales que en los espectros del aleno bencilado con sustituyente de cloro, con la clara diferencia de que las señales se encuentran un poco desplazadas en la zona de aromáticos. En los espectros de ^{1}H (Figuras 12 y 14) encontramos el triplete característico de los alenos de **5** y **6** en 6.47 ppm tal como sucede en el espectro de ^{1}H de **4**, esto es así porque esta zona de la molécula se encuentra muy alejada de la influencia del halógeno sustituyente. En los espectros de ^{13}C (Figuras 13 y 15) sucede lo mismo, los espectros son muy parecidos, con la diferencia de que los carbonos aromáticos cercanos al halógeno se ven un poco desplazados.

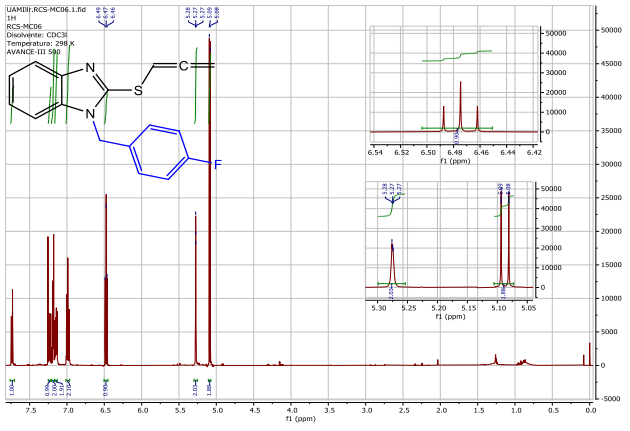


Figura 12. Espectro de RMN de ^{1}H del aleno con sustituyente F en el bencilo.

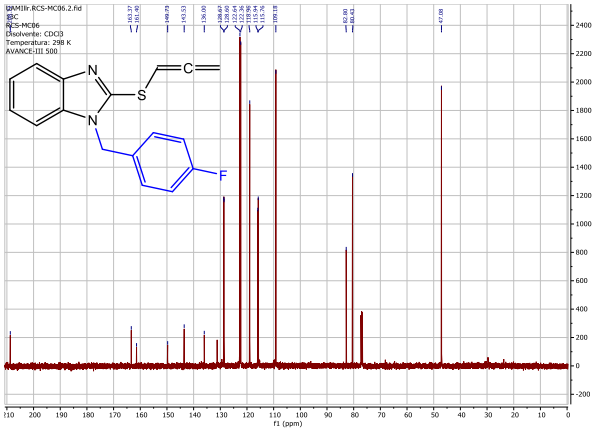


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C del aleno con sustituyente F en el bencilo.

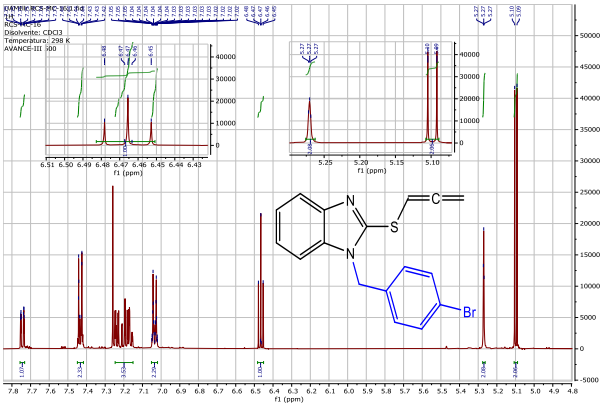


Figura 14. Espectro de RMN de ^{1}H del aleno con sustituyente Br en el bencilo.

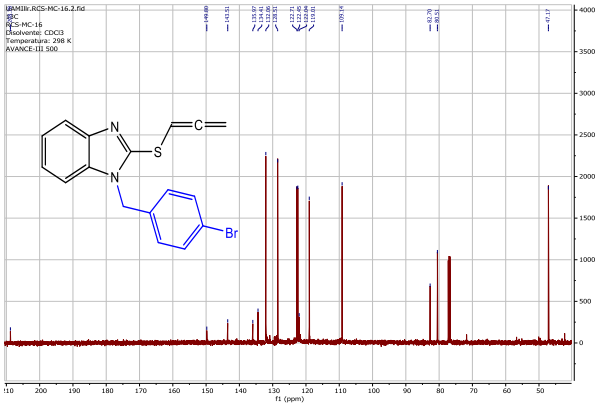


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C del aleno con sustituyente Br en el bencilo.

Conclusiones

Se desarrolló una nueva metodología para la obtención de 3 nuevos *S*-alenilbencimidazoles en medio acuoso empleando como agente de transferencia de fase al dodecil sulfato de sodio (SDS).

Los alenos se obtuvieron en buenos rendimientos a través de una metodología práctica y sencilla. A diferencia de los métodos tradicionales y de los reportados en la bibliografía, la metodología propuesta se basa en no usar disolventes orgánicos ni compuestos organometálicos o metales de transición, con lo que es más amigable con el medio ambiente, y debido a los buenos rendimientos que presenta, teniendo en cuenta el tiempo de reacción también es muy redituable, con lo que cumple con estos parámetros dentro de la Química Verde.

Agradecimientos

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-I. Miguel Ángel Carrasco Serrano agradece al CONAHCyT por la beca Ayudante de Investigador SNI (No. expediente: 18623) otorgada.

Referencias

Aragoncillo, C. (2010). Redescubriendo la química de los alenos: Aplicación en la reacción de cicloadición [2+2] intramolecular. *An. Quim.,* 106*:* 268-276.

Chakraborty A., Debnath S., Ghosh T., Maiti D. (2018). An efficient strategy for N-alkylation of benzimidazoles/imidazoles in SDS-aqueous basic medium and N-alkylation induced ring opening of benzimidazoles. *Tetrahedron, 74: 5932-5941.*

Faraji L., Shahkarami S., Nadri H., Alireza M., Saeedi M., Foroumadi A., Ramazani A., Haririan I., Reza M., Shafiee A., y Khoobi M. (2017). Synthesis of novel benzimidazole and benzothiazole derivatives bearing a 1,2,3-triazole ring system and their acetylcholinesterase inhibitory activity. *J. Chem. Res.,* 41: 30-35.

Garmendia S., Lawrenson S., Arno M., O'Reilly R., Taton D., y Dove A. (2019). Catalytically Active N-Heterocyclic Carbene Release from Single-Chain Nanoparticles Following a Thermolysis-Driven Unfolding Strategy. *Macromol. Rapid Commun., 40: 15.*

Hoffman R., y Krause N. (2004). Synthesis and Properties of Allenic Natural Products and Pharmaceuticals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 43: 1196-1216.

Jones E., Mansfield G., y Whiting M. (1954). Research on acetylenic compounds. Part XLVII. The prototropic rearrangements of some acetylenic dicarboxylic acids. *J. Chem. Soc.* 3208-3212.

Le Bras J., y Muzart J. (2014). Palladium-catalyzed inter- and intramolecular formation of C–O bonds from allenes. *Chem. Soc. Rev.,* 43: 3003-3040.

Negron, G., Santillan B., Cruz D., Gonzalez R., Angeles D. (2013). paper The Activity of Magnesium/Aluminum 'Memory Effect' Reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Benzimidazolethiol and Its Alkylated Derivatives. *Synthesis,* 45: 3281-3287.

Phatare B., y Bansode T. (2021). Review- biological active benzimidazole derivatives. *Results Chem.,* 3: 100200.

Taylor D. (1967). The chemistry of allenes. *Chem. Rev.,* 67: 317-359.

Yamamoto H., y Maruoka K. (1981). *J. Am. Chem. Soc.,* 103: 4186-4194.

Zimmer R., Dinesh C., Nandanan E., y Ahmed F. (2000). Palladium-Catalyzed Reactions of Allenes. *Chem. Rev.,* 100: 3067-3125.

Síntesis de un triazol derivado de glucofuranosa y bencil-2-mercaptobencimidazol

Godínez Palafox Luis Enrique, García Martínez Cirilo, Sánchez Eleuterio Alma

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.

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

Recibido:
16/mayo/2024

Aceptado:
28/octubre/2024

Palabras clave:
Glicoconjugado, triazol, mercaptobencimidazol

Keywords:
Glycoconjugate, triazole, mercaptobenzimidazole

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan dos nuevos glicoconjugados **4** y **5**, utilizando como conector un corazón de triazol, estos dos nuevos glicoconjugados fueron obtenidos mediante un paso clave, la reacción de cicloadición (CuAAC) empleado un fragmento de carbohidrato, azidaorgánica y un fragmento de monopropargil -2-mercaptobencimidazol. Los productos intermedios y finales fueron caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas de Infrarrojo (IR) y Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Hidrógeno y Carbono (^{1}H y ^{13}C).

ABSTRACT

In the present work we report two new glycoconjugates 4 and 5, using as connector a triazole core, these two new glycoconjugates were obtained by a key step, the cycloaddition reaction (CuAAC) using a carbohydrate fragment, organic azide and a 2-mercaptobenzimidazole-mono-propargylated fragment. The intermediate and final products were characterized by Infrared (IR) spectroscopic techniques and Hydrogen and Carbon (1H and 13C) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy.

Introducción

En el presente trabajo se describe la síntesis de nuevos glicoconjugados, con núcleos de triazol. Los triazoles son compuestos heterocíclicos orgánicos conformados por un anillo de cinco miembros con tres átomos de hidrógeno, tres átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono, los triazoles tiene dos isómeros 1,2,3-triazol y el 1,2,4-triazol, que han sido uno de los principales moldes sintéticos en la química heterocíclica moderna (Díaz et al., 2008). Además, han resultado ser atractivos para el diseño de fármacos, por su incorporación de muchas moléculas bioactivas y amplio espectro como agentes anticancerígenos, antinflamatorios, antituberculosos, antimicrobianos, antivirales, antibacterianos (Corona et al., 2020), de igual forma por ser un importante andamio estructural en la química orgánica, química de polímeros y química medicinal (Fallah et al., 2022).

Hasta la fecha, una de las reacciones más importante para obtención de triazoles es la reacción de cicloadición dipolar entre alquinos terminales y azidas orgánicas, cuyo proceso es catalizado por Cu^{+} (Reacción de HUISGEN) (Huisgen et al., 1963), denominada CuAAC por Meldal. Este método en especial contribuye a la formación de 1,2,3 triazoles-1,4 disustituidos. Los triazoles sintetizados a partir de este método presentan una alta estabilidad a condiciones extremas de reacción como medios ácidos y altas temperaturas además de que pueden ser purificados fácilmente (Daugaard et al., 2009; Lauria et al., 2014).

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis de 1,2:5,6-di-o-isopropiliden-α-D-alofuranosa 1

En un matraz de bola de 100 mL provisto con una barra magnética, se adicionó α-D-glucofuranosa (1 g, 3.84 mmol), 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) (0.09 g, 0.58 mmol) y sulfato de hidrógeno tetrabutilamonio (TBAHS) (0.2607 g, 0.77 mmol); posteriormente se agregaron a la reacción 5.32 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y (5.32 mL, 0.77 mmol) de clorito de sodio (Na_2ClO). El matraz se colocó en un baño de aceite a temperatura de 35 °C, durante 15 minutos monitoreándose por TLC, obteniendo la cetona A correspondiente.

Posteriormente la mezcla se lleva a 0°C y se agregó borohidruro de sodio ($NaBH_4$) (0.2907 mg, 7.68 mmol) el baño de hielo es retirado y la reacción se dejó en agitación por 30 minutos monitoreándola por TLC, se neutralizó adicionando 2 mL de agua, la extracción se llevó a cabo con (2x10 mL) CH_2Cl_2, el disolvente se eliminó al vacío, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel de sílice utilizando un mezcla de hexano/acetato de etilo 2:1, obteniendo 0.630 g de alofuranosa. Los datos espectroscópicos correspondientes a los reportados. Obteniendo **1** como un sólido blanco con un rendimiento del 81 % y un punto de fusión de 73 – 76°C. FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 3489.49, 2981.95, 2941.14, 1374.27. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados. (Périon et al., 2005).

Síntesis de la β-azida orgánica 2

En un matraz de bola de 100 mL provisto de una barra magnética, se preparó una solución de (0.630 g, 2.42 mmol) de la alofuranosa **1** 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 piridina (C_5H_5N) y posteriormente (0.5 mL, 2.90 mmol) de anhídrido trifluorometano sulfonato (Tf_2O), la reacción se dejó a esta temperatura por 1 hora, se filtró y se evaporó a presión reducida. Enseguida el producto se disolvió en 3.5 mL de DMF seca y se agregaron (1.2 mL, 1.21 mmol) de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) y (0.4495 g, 7.26 mmol) de azida de sodio (NaN_3), la reacción se llevó a reflujo por 1 hora a 80 °C y posteriormente se extrajo con una mezcla de agua/acetato de etilo (1:1), el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con gel sílice utilizando una mezcla de hexano/acetato de etilo 9:1, obteniendo 0.460 g de la azida orgánica **2**. Se obtuvo un líquido incoloro con un rendimiento del 85 %. FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 2987.49, 2103.84, 1372, 1212.42. **RMN** 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.32 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 3.98 (dd, *J* = 8.7, 4.5 Hz, 1H), 4.10 (m, 2H), 4.13 (dd, *J* = 8.7, 6.0 Hz, 1H), 4.23 (m, 1H), 4.62 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H). RMN 13C (75 MHz, CDCl3) δ: 25.2, 26.1, 26.7, 26.9, 66.4, 67.6 73.0, 80.5, 83.4, 105.1, 109.6, 112.3.

Síntesis del alquino terminal 3

En un matraz de bola de 250 mL provisto de una barra magnética se preparó una solución de 2-mercaptobenzimidazol (2 g, 26.6 mmol) en 42 mL de acetonitrilo (CH_3CN). El matraz fue colocado a una temperatura de -10 °C para su enfriamiento durante 10 minutos, posteriormente se adiciono poco a poco el hidruro de sodio (NaH) (2.128 g, 88.66 mmol) dejando en agitación por 10 minutos.

Finalmente se agregó (3.44 mL, 39.9 mmol) de bromuro de propargilo (C_3H_3Br), la reacción se mantuvo a temperatura ambiente y en agitación constante por 1 hora. Al término de este tiempo, el crudo de reacción fue monitoreado mediante cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, el matraz de bola nuevamente se colocó a -10 °C durante 10 minutos, adicionando 1 mL de agua para neutralizar la reacción. Inmediatamente se extrajo con acetato de etilo (3 x 10 mL), y se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con sílice gel utilizando hexano / acetato de etilo 6:1, obteniendo 1.9458 g del producto monopropargilado **3**. Siendo el producto a un sólido amarillo claro con punto de fusión entre 67-69 °C y un rendimiento del 78 % **FT- IR**/ATR Vax: cm^{-1}: 3298.91, 3049.13, 2924.07, 2854.71, 1444.82, 1365.59, 1264.18, 32.63, 431.09. NMR ^{1}H (500 MHz, Cloroformo-d) δ 7.64 – 7.44 (m, 2H), 7.34 – 7.18 (m, 2H),4.03 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 2.33 (s, 1H). NMR^{13}C (126 MHz, CH_3OD_3) δ 152.25, 152.3 (2), 122.3 (2C), 85.6, 83.32, 82.4, 76.1, 24.7.

Síntesis del glicoconjugado 4

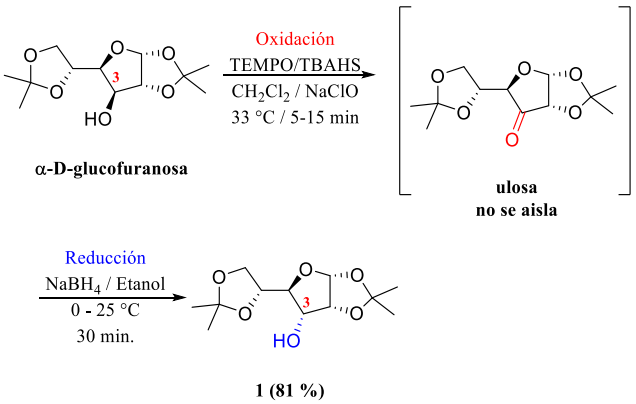
En un tubo de reacción provisto de una barra magnética, se colocaron los siguientes reactivos: se utilizó como materia prima (azida-alofuranosa) (0.150 g, 0.526 mmol), 2-mercaptobencimidazol monopropargilado (0.1188 g, 0.631 mmol), yoduro de cobre (CuI) (0.02003 g, 0.1052 mmol) y ascorbato de sodio ($C_6H_7O_6Na$) (0.0208 g, 0.105 mmol), posteriormente se agregó a la reacción 1 mL de una mezcla etanol / agua (3:1) y (0.05 mL, 0.28 mmol) de DIPEA. La mezcla de reacción se colocó en baño de aceite a una temperatura de 35 °C, durante 12 horas. Se extrajo con acetona (3 x 2 mL) y se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con sílice gel utilizando un sistema hexano / acetato de etilo 1:2, para obtener un compuesto de apariencia líquida de color amarillo claro con un rendimiento del 81 % (0.20320 g). $[\boldsymbol{\alpha}]_{\boldsymbol{20}}^{\boldsymbol{D}}$ + 83 (c 1.0, $CHCl_3$). **NMR** ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.74 (s, 1H), 7.58 (s.a, 2H), 7.22 (dd, *J* = 6.0, 3.2 Hz, 2H), 6.21 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.12 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.99 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 4.31 (dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.96 – 3.85 (m, 2H), 3.09 (ddd, *J* = 9.3, 5.9, 4.8 Hz, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.11 (s, 3H). **NMR** ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 149.51, 144.64, 136.2, 135.2, 124.46, 122.38, 112.66 (2C), 109.82 (2C), 106.21(2C), 83.41, 80.35, 72.20, 67.41, 65.92, 26.92, 26.70, 26.62, 26.15, 24.85.

Síntesis del glicoconjugado electrónicamente enriquecido 5

En un matraz de bola de 50 mL provisto de una barra magnética, se preparó una solución (0.1171 g, 0.246 mmol) del triazol 1,4 disustituido **4** en 2 mL de tetrahidrofurano (THF) seco y se llevó a una temperatura de -10 °C, después se agregaron (0.01182 g, 0.493 mmol) de hidruro de sodio (NaH) y posteriormente (0.044 mL, 0.369 mmol) de bromuro de bencilo (C_7H_8Br). La reacción se retiró del ultraenfriador para dejarla a temperatura ambiente y agitación constante durante 1 hora. La mezcla de reacción se neutralizó con 1 mL de agua y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL), y se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna empacada con sílice gel utilizando hexano/acetato de etilo 1:1, obteniendo 0.0671 g del triazol **5** electrónicamente enriquecido como un sólido blanco, con un punto de fusión 108 – 110 °C y con un rendimiento del 48 %. $[\boldsymbol{\alpha}]_{\boldsymbol{20}}^{\boldsymbol{D}}$ + 30 (c 1.0, $CHCl_3$) **NMR** ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.78 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.34 – 7.11 (m, 8H), 6.15 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.24 (s, 2H), 5.05 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.92 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.75 – 4.64 (m, 2H), 4.26 (dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, 1H), 3.89 – 3.78 (m, 2H), 3.05 (dt, *J* = 10.0, 5.5 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 1.34 (s, 6H), 0.96 (s, 3H). **NMR** ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.26, 143.71, 143.56, 136.42, 135.43, 128.90(2C), 128.06, 127.02(2C), 124.99, 122.29, 122.14, 118.29, 112.49, 109.60, 109.29, 106.22, 83.46, 80.45, 72.15, 67.41, 65.67, 47.67, 26.91, 26.79, 26.72, 26.15, 24.63.

Resultados y discusión

Para poder sintetizar los glicoconjugados deseados **4** y **5**, nuestro grupo de trabajo partió del producto comercial 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa, el cual fue sometido a una reacción de oxidación seguida de una reducción estéreoselectiva lo que permitió acceder al producto de inversión en el carbono 3 del carbohidrato. En este sentido la α-D-glucofuranosa fue tratada con TEMPO e hipoclorito de sodio, conduciendo a la ulosa correspondiente, la cual no se aísla, la posterior reducción con borohidruro de sodio nos permitió acceder a la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa en un 80% de rendimiento. Esquema 1.



Esquema 1: Reacción de inversión para la obtención de la alofuranosa **1.**

El análisis del producto de inversión **1**, se realizó por espectroscopía de infrarrojo (IR), lo que nos permitió determinar la presencia de los principales grupos funcionales entre los que podemos resaltar la vibración en 3489 cm^{-1} como una banda fuerte muy común grupos hidroxilo pertenecientes al OH en C-3 (sp^3-s), otra señal característica es en 2991.50 cm^{-1} debido al estiramiento C-H (sp^3s) características de los grupos metilo de los dioxolanos. Figura 1, tabla 1**.**

Tabla 1. Vibraciones características de la alofuranosa.

Enlaces característicos	Vibraciones cm^{-1}
O-H	3489.49
C-H	2991.50

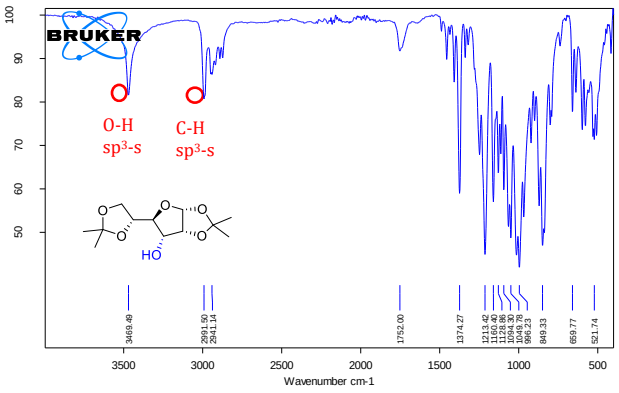
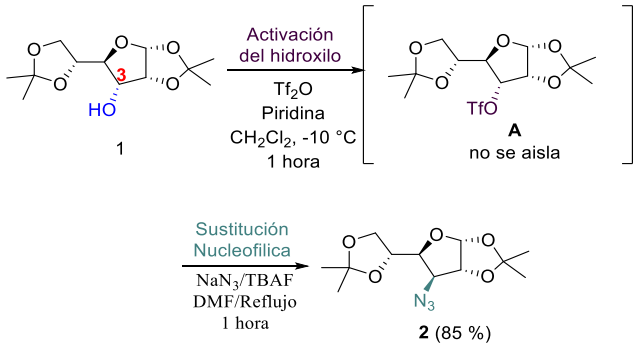


Figura 1. Espectroscopía de Infrarrojo de la alofuranosa.

La posterior síntesis de uno de nuestros sustratos claves la β-azida **2**, se consiguió al llevar a cabo una secuencia de reacciones de sustitución nucleofílica S_N2 sobre la posición 3 de la correspondiente alofuranosa **1**.

En este sentido inicialmente **1** fue tratado con anhidrido tríflico y piridina conduciendo a la formación del triflato correspondiente **A**, que no se aísla, el subsecuente tratamiento con azida de socio (NaN_3) en DMF, nos permitió acceder mediante una reacción de S_N2 al producto de inversión la azida **2** en muy buenos rendimientos. Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis de la azida orgánica **2** mediante reacciones de sustitución nucleofílica.

Una vez más se realizó el análisis por espectroscopía de infrarrojo, la cual nos permitió observar una banda en 2987.34 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones del grupo C-H correspondiente a una hibridación sp^3 - s, por otro lado, también se apreció una vibración de estiramiento en una longitud de 2103.84 cm^{-1} correspondiente al grupo azida N≡N con una hibridación sp-sp. Figura 2, tabla 2.

Tabla 2. Vibraciones características de la β-azida orgánica.

Enlaces característicos	Vibraciones cm^{-1}
C-H	2987.34
N≡N	2103.84

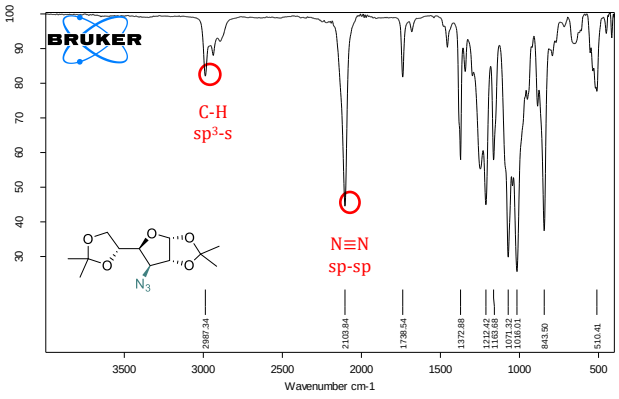
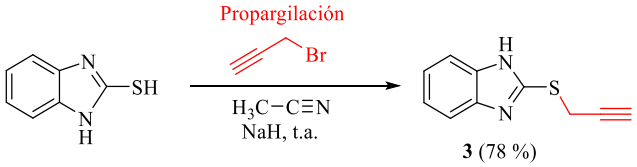


Figura 2. Espectroscopía de Infrarrojo de la β-azida orgánica.

De manera paralela la obtención del mercaptobencimidazol monopropargilado **3** (alquino terminal), se obtuvo al someter 2-mercapto-becimidazol comercialmente disponible a una reacción de propargilación con bromuro de propargilo e hidruro de sodio a través de una reacción de sustitución S_N2 conduciendo al producto deseado **3** en muy buenos rendimientos. Esquema 3.



Esquema 3. Propargilación de 2-Mercaptobencimidazol.

De igual forma el análisis por espectroscopia de infrarrojo para el compuesto **3**, nos permitió determinar la presencia de las principales vibraciones de los grupos funcionales, en este sentido se observó una banda en 3298.91 cm -1 la cual corresponde a las vibraciones del grupo C≡C−H correspondiente a una hibridación sp -s con una intensidad débil de estiramiento, por otro lado, también se apreció una vibración de estiramiento típica en una longitud de onda de 1850 cm $^{-1}$ del grupo C≡C con una hibridación sp-sp. Figura 3, tabla 3**.**

Tabla 3. Vibraciones características del alquino terminal.

Enlace característico	Vibración cm^{-1}
C≡C	1850
C=C	1444.82
C-S	1264.18
C ≡ C - H	3298.91

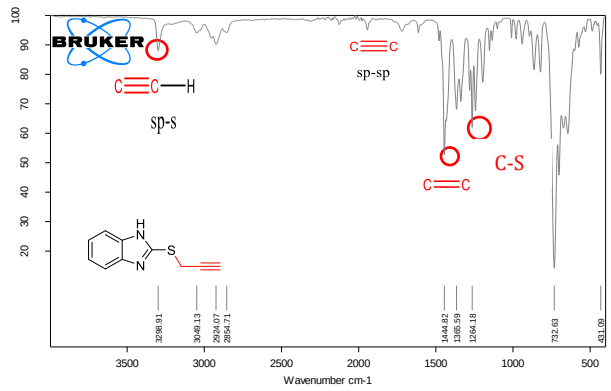


Figura 3. Espectroscopía de Infrarrojo del bencimidazol **3**.

Por otra parte, el análisis espectroscópico mediante RMN ^{1}H para el compuesto propargilado **3**, también nos permitió determinar los principales desplazamientos de los protones principales.

De esa forma una señal triple en 2.33 ppm y que integra para 1H correspondiente al H del alquino terminal, de igual forma el CH_2 del acetileno correspondiente en 4.03 ppm, como una señal simple y que integra para 2H, finalmente el número de carbonos presentes en la estructura (1) pudieron ser confirmados mediante RMN ^{13}C. Figuras 4 y 5.

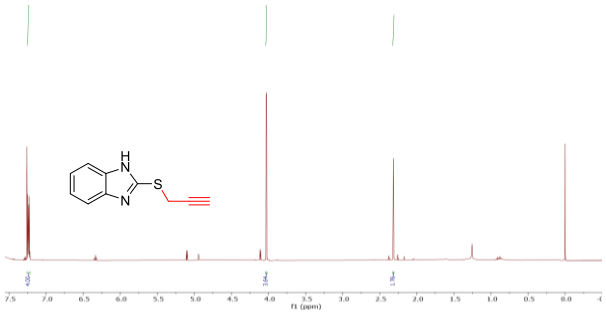


Figura 4. RMN ^{1}H, para el alquino terminal **3**.

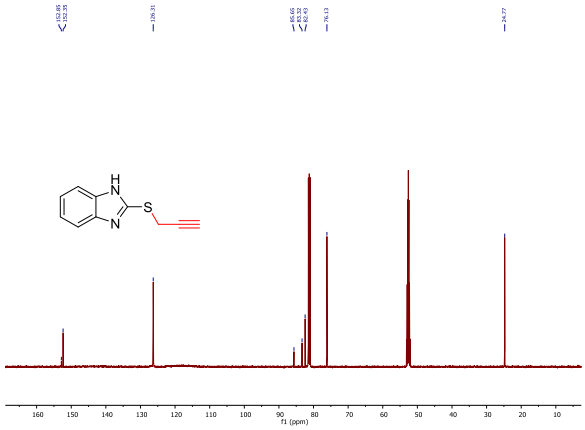
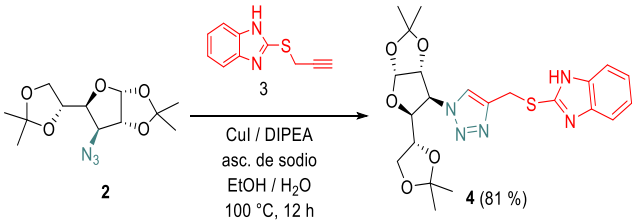


Figura 5. RMN ^{13}C, para el alquino terminal **3.**

La síntesis del primer glicoconjugado **4**, se consiguió al llevar a cabo una reacción de cicloadición catalizada con cobre denominada CuAAC a partir de los sustratos clave la β-azida orgánica **2** y el alquino terminal be **3,** lo que nos permitió obtener el nuevo hibrido de triazol carbohidrato- triazol-mercaptobencimidazol. De esta forma la síntesis del compuesto **4** fue obteniendo como producto un líquido viscoso de color amarrillo obscuro en un 81.28 % de rendimiento. Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis del glicoconjugado **4** mediante una reacción de CuAAC.

El análisis de espectroscópico mediante RMN ^{1}H para para el glicoconjugado **4,** también nos permitió determinar los principales desplazamientos de los protones principales, una señal simple del protón vinílico (del anillo triazolico) se logró determinar en 7.74 como una señal simple que integra para 1H, en esta misma dirección dos señales dobles correspondiente a los protones alílicos se lograron determinar en 4.48 y 4. 46 ppm y que integran para 1H cada una, otra señal importante fue una señal doble correspondiente al protón anomérico y que se encuentra en 6.21 ppm y que integra para 1H, de igual forma el número de carbonos del compuesto **4** coincide con el espectro de RMN ^{13}C. Figuras 6 y 7.

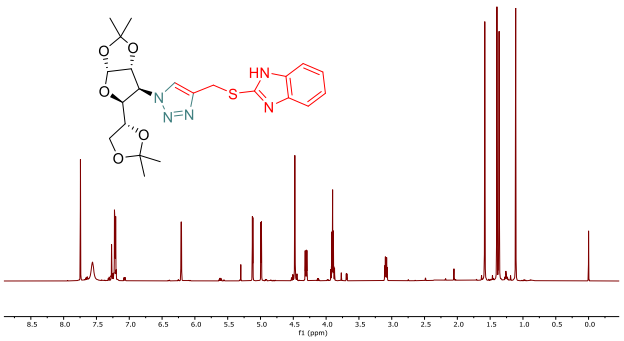


Figura 6. RMN ^{1}H, para el glicoconjugado carbohidrato-triazol-bencimidazol **4**.

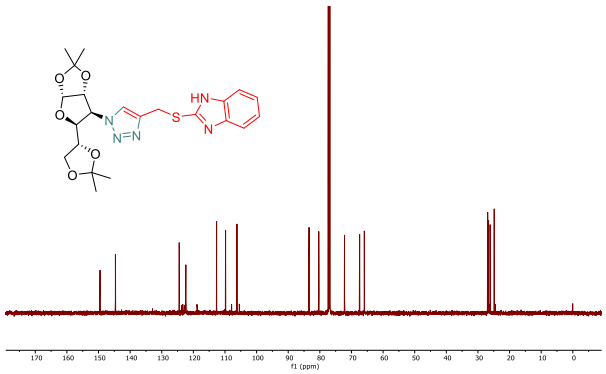
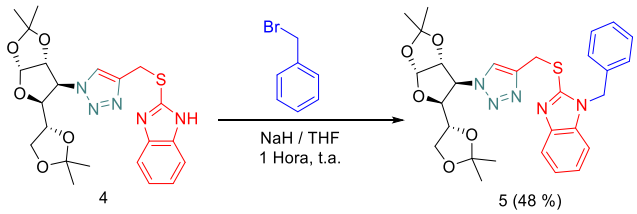


Figura 7. RMN ^{13}C, para el glicoconjugado carbohidrato-triazol-bencimidazol **4**.

Finalmente, una vez obtenido y caracterizado el glicoconjugado deseado **4**, este fue sometido a una reacción de bencilación en presencia de bromuro de bencilo e hidruro de sodio para la obtención del glicoconjugado electrónicamente enriquecido **5**. De esta forma **5** fue obtenido como un líquido amarillo en rendimiento moderado. Esquema 5.



Esquema 5. Síntesis del glicoconjugados **5** mediante una reacción de bencilación.

Nuevamente a través del análisis espectroscópico mediante RMN ^{1}H para el glicoconjugado **5**, nos permitió determinar los principales desplazamientos de los protones principales, de esa forma una señal simple del protón vinílico (del anillo triazolico) se logró determinar en 7.78 como una señal simple que integra para 1H, en esta misma dirección una señal simple correspondiente a los protones bencílicos (del nuevo grupo) se lograron determinar en 5.24 ppm y que integran para 2H, de igual forma dos señales dobles correspondiente a los protones alílicos se lograron determinar en 4.74 y 4.70 ppm y que integran para 1H cada una, otra señal importante fue una señal doble correspondiente al protón anomérico y que se encuentra en 6.15 ppm y que integra para 1H, de igual forma el número de carbonos del compuesto **5** coincide con el espectro de RMN ^{13}C. Figuras 8 y 9.

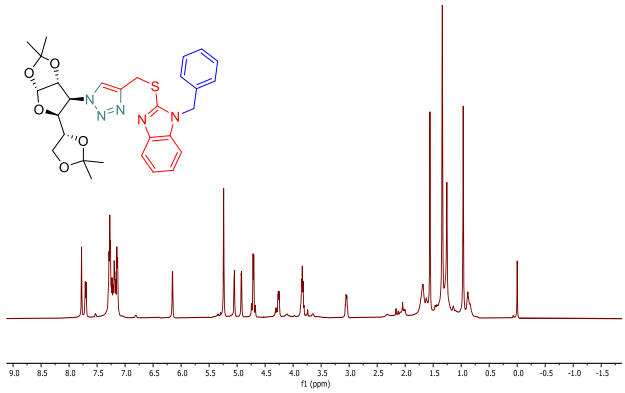


Figura 8. RMN ^{1}H, para el glicoconjugado electrónicamente enriquecido el carbohidrato-triazol-bencimidazol **5**.

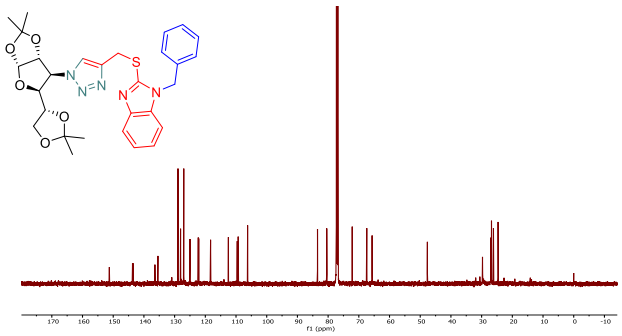


Figura 9. RMN ^{13}C, para el glicoconjugado electrónicamente enriquecido el carbohidrato-triazol-bencimidazol **5**.

Conclusiones

Se consiguió con éxito la síntesis y caracterización de dos nuevos glicoconjugados **4** y **5**, utilizando como conector un corazón triazolico, estos dos nuevos glicoconjugados fueron obtenidos mediante una reacción clave de cicloadición (CuAAC) empleado un fragmento de carbohidrato, azida orgánico y un fragmento de 2-mercaptobencimidazol-mono-propargilado.

Los procesos de reacción descritos permiten obtener dos nuevos compuestos heterociclos estructuralmente interesantes con excelentes rendimientos. Su síntesis permitirá a nuestro grupo de investigación estudiar su potencial actividad biológica.

Los compuestos finales e intermedios de reacción fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas como espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C).

Agradecimientos

Al proyecto de investigación divisional CB012-19.

Al departamento de Ciencias Básicas y al Laboratorio de Síntesis Orgánica y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, por los análisis de IR y polarimetría.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la BUAP.

Referencias

Corona-Sánchez, R., Sánchez-Eleuterio, A., Negrón-Lomas, C., Ruiz Almazan, Y., Lomas-Romero, L., Negrón-Silva, G. E., & Rodríguez-Sánchez, Á. C. (2020). Cu–Al mixed oxide-catalyzed multi-component synthesis of gluco-and allofuranose-linked 1, 2, 3-triazole derivatives. *RSEQ*, *7*(7), 200290.

Daugaard, A. E., (2009). Functional Materials by Click Chemistry. Kgs. Lyngby, Denmark. Technical University of Denmark.

Díaz, D. D., Finn, M. G., Sharpless, K. B., Fokin, V. V., & Hawker, C. J. (2008). Cicloadicción 1, 3-dipolar de azidas y alquinos: I: Principales aspectos sintéticos. *Anales de Química de la RSEQ*, (3), 173-180.

Fallah, Z., Tajbakhsh, M., Alikhani, M., Larijani, B., Faramarzi, M. A., Hamedifar, H., ... & 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. Struct*, *1255*, 132469.

Huisgen, R. (1963). Kinetics and mechanism of 1, 3-dipolar cycloadditions. *Angew Chem., Int. Ed.*, *2*: 633-645.

Lauria, A., Delisi, R., Mingoia, F., Terenzi, A., Martorana, A., Barone, G., Almerico, A. M. (2014). 1,2,3-triazole in Heterocyclic Compounds, Endowed with Biological Activity through 1,3 dipolar Cycloadditions. *Eur. J. Org. Chem.*, 6 3289-3306.

Périon, R., Ferrières, V., García-Moreno, M. I., Mellet, C. O., Duval, R., Fernández, J. M. G., & Plusquellec, D. (2005). 1, 2, 3-Triazoles and related glycoconjugates as new glycosidase inhibitors. *Tetrahedron*, *61*(38), 9118-9128.

Obtención de un triazol derivado del carbohidrato glucosa y 2-mercaptobencimidazol bencilado

Zamora Hernández Berenice[1], Cruz Gregorio Silvano[2], Sánchez Eleuterio Alma[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.
[2]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: alsael@azc.uam.mx

Recibido:
16/mayu/2024

Aceptado:
11/octubre/2024

Palabras clave:
Triazol,
cicloadición,
α-glicosidasa

Keywords:
Triazole,
cycloaddition,
α-glycosidase

RESUMEN

Se reporta la síntesis de un importante hibrido de triazol derivado de un carbohidrato y el 2- mercaptobencimidazol con potencial actividad inhibitoria de la α- glucosidasa, el cual fue sintetizado en rendimientos altos, empleando una reacción clave, la ciclo adición 1,3-dipolar catalizada por Cu^{+1} conocida como CuAAC, empleando como sustratos de partida dos compuestos orgánicos comercialmente disponibles y de fácil acceso, la D-glucofuranosa y el 2-mecaptobenicimidazol, los cuales fueron transformados mediante reacciones estándares a el correspondiente alquino terminal y azida orgánica. Los productos intermedios y finales fueron caracterizados mediante espectroscopía de IR, polarimetría y RMN-^{1}H y ^{13}C.

ABSTRACT

It reports the synthesis of an important carbohydrate-derived triazole hybrid and 2-mercapbenzimidazole with potential α-glycosidase inhibitory activity, which was synthesized in high yields, employing a key reaction, the Cu+1-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition known as CuAAC, employing as starting substrates two commercially available and readily available organic compounds, D-glucofuranose and 2-mecaptobenizmidazole, which were transformed by standard reactions to the corresponding terminal alkyne and organic azide. The intermediates and final products were characterized by IR spectroscopy, polarimetry and ^{1}H and ^{13}C NMR.

Introducción

Un de los principales atractivos de los carbohidratos a parte de su abundancia y acceso, es la facilidad con la que se pueden transformar los grupos hidroxilos que lo constituyen, colocándolos como plataformas útiles para el diseño de nuevos andamios moleculares con una diversa y potencial actividad. En este contexto una droga de origen natural (bacteriano) ampliamente utilizada para el tratamiento de la diabetes tipo II, es la acarbosa, que es un pseudotetrasacárido que actúa como inhibidor la α-glicosidasa, que es una enzima responsable de la hidrólisis de carbohidratos, permitiendo así un mejor control metabólico de la diabetes mellitus. (Coniff et. al., 1995; Ferreira et, al., 2010). Figura 1.

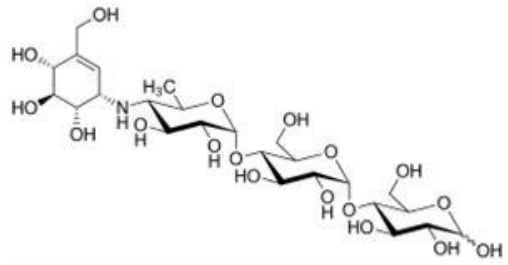


Figura 1. Inhibidor de α-glicosidasa.

De esta forma diversos grupos de investigación se han dado a la tarea de diseñar, sintetizar y probar la actividad de nuevos análogos sintéticos derivados de carbohidratos conteniendo un núcleo de triazol con potencial actividad inhibitoria de la α-glucosidasa. (Rossi et. al., 2005; Sachse G. 1998). Figura 2.

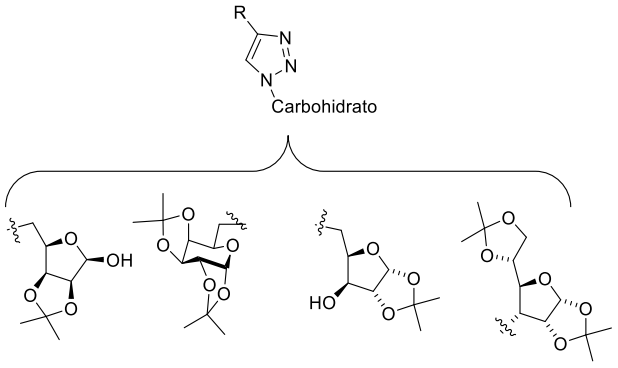


Figura 2. Inhibidores de a- glicosidasa con núcleos de triazol.

Considerando la enorme importancia como inhibidores de α-glicosidasa, en nuestro grupo de investigación nos hemos propuesto llevar a cabo la síntesis de nuevos compuestos orgánicos que contienen anillos de triazol unidos a carbohidrato y probarlos como promisores inhibidores de la α-glicosidasa.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis del alquino terminal 1

En un matraz de bola de 100 mL dotado de un agitador magnético, se colocó la materia prima 2-mercaptobenzimidazol comercialmente disponible (1 g, 6.657 mmol) seguida de la adición de 30 mL de acetonitrilo (CH_3CN). El matraz fue colocado a una temperatura de -10 °C para su enfriamiento durante 10 minutos, posteriormente se adicionó poco a poco el hidruro de sodio (NaH) (0.3462 g, 13.3155 mmoles) dejándolo en agitación por 10 minutos, finalmente se agregaron 0.860 mL (0.95 g, 7.9893 mmol) de bromuro de propargilo (C_3H_3Br). El crudo de reacción resultante fue colocado a t.a en una parrilla de agitación durante 2 horas. Al término de este tiempo, el crudo de reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, el matraz de bola nuevamente se colocó a -10 °C durante 10 minutos, adicionando por gotas 1 mL de agua destilada. Inmediatamente después se extrajo 4 veces con 50 mL de acetato de etilo, y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto se purificó por columna cromatográfica de sílice gel empleando un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo, 8:1. De esta forma se obtuvo el compuesto **1** como un sólido amarillo, con p.f = 70-80°C en un 70% de rendimiento. FT-IR/ATR Vax: cm-1: 3298.91, 3049.13, 2924.07, 2854.71, 1444.82, 1365.59, 1264.18. RMN ^{1}H (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ: 7.64 – 7.44 (m, 2H), 7.34 – 7.18 (m, 2H), 4.03 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 2.33 (s, 1H). RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.25, 148.28(2), 122.24 (2C), 81.58 (2C), 79.24(2C) 78.36(2), 72.06, 20.70.

Síntesis del alquino bencilado 2

En un matraz de bola de 100 mL dotado de un agitador magnético, se colocó el 2-mercaptobencimidazol- mono–propagrilado **1** (0.501 g, 2.664 mmol) seguida de la adición de 25 mL de tetrahidrofurano (THF) recién destilado. El matraz se colocó a una temperatura de -10°C para su enfriamiento durante 10 minutos, posteriormente se adicionó poco a poco el hidruro de sodio (NaH) (0.1278 g, 3.1971 mmol) dejándolo en agitación por 10 minutos.

Finalmente se agregó lentamente el bromuro de 4-bromobencil (0.9988 g, 3.9964 mmol). El crudo de reacción resultante se colocó a temperatura ambiente en una parrilla con agitación durante 2 horas. Al término de este tiempo, el crudo de reacción fue monitoreado mediante cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, el matraz de bola se colocó a -10 °C durante 10 minutos, adicionando por gotas 1 mL de agua destilada. Inmediatamente después se extrajo 4 veces con 50 mL de acetato de etilo, y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y el solvente se evaporó a presión reducida. El producto se purificó por columna cromatográfica de sílice gel empleando un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo, 18:1. Obteniéndose **2** como un sólido amarillo, con p.f = 110-115°C en un 63.35% de rendimiento. FT-IR/ATR Vax: cm-^{1}: 3292.83, 2922.22, 1684.20, 1590.54, 1487.49, 1371.06, 1068.21, 802.36. RMN ^{1}H (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ: 7.64 (dt, *J* = 8.1, 1.0 Hz, 1H), 7.35 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 3H), 7.22 – 7.06 (m, 5H), 6.97 (s, 3H), 5.18 (s, 3H), 5.02 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H), 4.08 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 2.17 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H). RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ: 150.17, 143.71, 136.22, 134.56, 132.20, 132.18, 128.69, 128.65, 122.71, 122.51, 122.17, 118.93, 109.28, 82.83, 80.68, 78.71, 72.31, 47.21, 21.60.

Síntesis de la glucosa penta-acetilada 3

En un matraz de bola de 100 mL dotado de un agitador magnético, se colocó D-Glucosa (1 g, 5.6799 mmol) seguida de la adición de 6 mL de anhídrido acético ($(CH_3CO)_2O$). Posteriormente, se adicionó 0.3567 mL (0.4829 g, 6.1056 mmol) de piridina (C_5H_5N). Finalmente, se colocó la mezcla de reacción en agitación constante a temperatura ambiente en una parrilla de agitación sin calentamiento durante 24 horas. Al término de este tiempo, el crudo de reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, el crudo de reacción se vertió en un matraz Erlenmeyer de 100 mL provisto un agitador magnético y colocado nuevamente en una parrilla de agitación a temperatura ambiente. Se neutralizó el crudo adicionando gotas de una solución saturada de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) mientras se encontraba en agitación constante, para al mismo tiempo se tomó el potencial de hidrógeno (pH) del crudo de reacción que alcanzó un valor de pH = 7. Inmediatamente después se extrajo 4 veces con 50 mL de acetato de etilo, y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y el solvente se evaporó a presión reducida. El producto se purificó por columna cromatográfica de sílice gel empleando un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo, 4:1. Obteniéndose **3** como un sólido blanco, con p.f = 96-97°C en un 65% de rendimiento. El producto se reporta como mezcla de anómeros α y β. FT-IR/ATR Vax: cm-1: 1742.41, 1386.71, 1209.57, 1043.25, 734.78. α_{20}^{D}+61(c 1.0, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ: 6.33 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 5.47 (t, 10.2, 9.5, 0.4Hz, 1H), 5.24 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 5.19 – 5.07 (m, 4H), 4.28 (ddd, *J* = 12.6, 10.9, 4.4 Hz, 2H), 4.19 – 4.05 (m, 3H), 3.84 (ddd, *J* = 10.1, 4.6, 2.3 Hz, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 2.03 (s, 3H), 2.02 (s,3H), 2.01(3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ: 170.64, 170.62, 170.24, 170.11, 169.67, 169.40 (2C), 169.26, 168.97, 168.77, 91.67, 89.05, 72.77, 72.69, 70.19, 69.80(2C), 69.17, 67.85, 67.71, 61.43(2C), 20.89, 20.82, 20.71 (2C), 20.67, 20.57(4C), 20.46. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura (He et. al. 2016).

Síntesis de la azida orgánica 4

En un matraz de bola de 100 mL dotado de un agitador magnético, se colocó la glucosa acetilada **3** (2.87 g, 7.3525 mmol) seguida de la adición de 2.87 mL (0.59 g, 7.3525 mmol) diclorometano seco (CH_2Cl_2). El matraz fue colocado a una temperatura de -10 °C para su enfriamiento durante 10 minutos, posteriormente se adicionó 14.35 mL (0.59 g, 7.3525 mmol) de bromuro de hidrógeno en solución de ácido acético (HBr/AcOH) dejándolo en agitación por 10 minutos. El crudo de reacción resultante se colocó a temperatura ambiente en una parrilla de agitación sin calentamiento durante 2 horas. Al término de este tiempo, el crudo de reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, el matraz de se colocó a -10 °C durante 10 minutos, adicionando por gotas 1 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) mientras se encontraba en agitación constante, para al mismo tiempo se tomó el potencial de hidrógeno (pH) del crudo de reacción que alcanzó un valor de pH = 7. Inmediatamente después se extrajo 4 veces con 50 mL de acetato de etilo, y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y el solvente se evaporó a presión reducida. De esta forma se obtuvo el compuesto **I** como un líquido transparente. El crudo de reacción no se purifica, empleándose así para la posterior reacción de azidación.

En un matraz de bola de 100 mL dotado de un agitador magnético, se colocó la glucosa bromada **I** (2.6 g, 6.3229 mmol) seguida de la adición 13 mL de dimetilformamida (DMF). Posteriormente, se adicionó el azida de sodio (1.0117g, 12.6459 mmol) (NaN_3). Finalmente, se colocó la mezcla de reacción en agitación constante a temperatura ambiente en una parrilla de agitación sin calentamiento durante 24 horas.

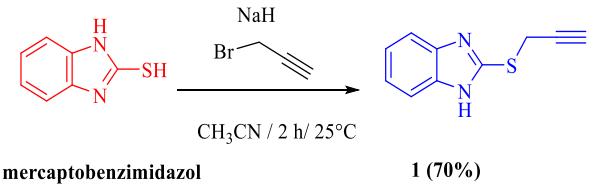
Al término de este tiempo, el crudo de reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, inmediatamente el crudo de reacción se extrajo 4 veces con 50 mL de acetato de etilo, y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y se llevó al rotavapor para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente evaporándolo a sequedad a una temperatura de 98°C y baja presión. El producto se purificó por columna cromatográfica de sílice gel empleando un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo, 1:1. Se obtuvo **4** como un sólido amarillo, con p.f = 89-91°C en un 60% de rendimiento. α_{20}^{D}-8 (c 1.0, $CHCl_3$). FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 2989.52, 2920.37, 2852.73, 2116.62, 1743.58, 1367.91, 1213.03, 1086.19. RMN (400 MHz,$CDCl_3$) δ: 5.21 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 5.11 (t, *J* = 9.7 Hz, 1H), 4.97 (dd, *J* = 9.6, 8.8 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 4.28 (dd, *J* = 12.5, 4.8 Hz, 1H), 4.17 (dd, *J* = 12.5, 2.3 Hz, 1H), 3.80 (ddd, *J* = 10.1, 4.8, 2.3 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.09 (s, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.02 (s, 1H). RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ:170.78, 170.29, 169.46, 169.37, 88.04, 74.12, 72.70, 70.71, 67.95, 61.76, 20.87, 20.73, 20.71(2C). Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura (Flitsch, 2000).

Síntesis del glicosil-triazol 5

En un tubo de cultivo dotado de su respectivo agitador magnético fueron disueltos en una mezcla de etanol-agua (3:1), (0.309 g, 0.8277 mmol) de la β-azida orgánica de glucosa **4**, (0.3548 g, 0.9932 mmol) de 2-mercaptobenzimidazol-mono–propagilado-bencilado **2**, (0.0315 g, 0.1655 mmol) del catalizador yoduro de cobre (CuI), y (0.3279 g, 0.1655 mmol) de ascorbato de sodio como agente reductor. Finalmente, se agregaron 0.0576 ml (0.0427 g, 0.3310 mmol) de diisopropiletilamina (DIPEA). La mezcla de reacción resultante se dejó en agitación constante en una parrilla de calentamiento durante 24 horas a 100°C en un baño de aceite. El curso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, inmediatamente el crudo de reacción se extrajo 4 veces con 50 mL de acetato de etilo, y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y se llevó al rotavapor para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente evaporándolo a sequedad. El producto final se purificó por columna cromatográfica de sílice gel empleando un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo, 2:1. Se obtuvo **5** como un sólido café, con p.f = 140 °C en un 63.24 % de rendimiento. α_{20}^{D}-32 (c 1.0, $CHCl_3$). RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.85 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.26 – 7.23 (m, 1H), 7.20 – 7.13 (m, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 5.44 – 5.33 (m, 2H), 5.22 (m, 3H), 4.74 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H), 4.68 (d, *J* = 14.4 Hz, 1H), 4.25 (dd, *J* = 12.6, 4.9 Hz, 1H), 4.15 – 4.06 (m, 1H), 3.96 (ddd, *J* = 10.2, 4.9, 2.2 Hz, 1H), 2.06 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.75 (s, 3H). RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 170.60, 170.06, 169.44, 168.84, 151.11, 144.87, 143.71, 136.37, 134.58, 132.17(2C), 128.72, 122.49, 122.37, 122.11, 121.54, 118.74, 109.18, 85.77, 75.22, 72.78, 70.18, 67.72, 61.57, 47.15, 27.11, 20.79, 20.66, 20.64, 20.14.

Resultados y discusión

La síntesis del glicoconjugado **5** comenzó con la obtención del sustrato clave, el alquino terminal **1**, el cual se obtuvo al someter al 2- mercaptobencimidazol comercialmente disponible a una reacción de sustitución nucleofílica S_N2 con bromuro de alilo e hidruro de sodio, rindiendo el correspondiente alquino **1** en muy buenos rendimientos. Esquema 1



Esquema 1. Síntesis del alquino terminal **1.**

El análisis por espectroscopía de infrarrojo (IR) para el compuesto **1**, permitió determinar la presencia de las principales vibraciones de grupos funcionales.

Se observó una banda en 3298.91 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo **N-H (sp³–s)** con una intensidad débil de estiramiento, por otro lado, también se apreció una vibración de estiramiento típica en una longitud de 1850 cm^{-1} correspondiente a una vibración $\mathbf{C{\equiv}C}$ con hibridación **sp-sp**.

También, se hallaron vibraciones con estiramientos **sp²-sp²** del enlace**C=C** en una longitud de 1444.82 cm^{-1} y finalmente una vibración **C-S** en una longitud de 1264.18 cm^{-1} con una hibridación **sp²-p**. Figura 3. Tabla 1.

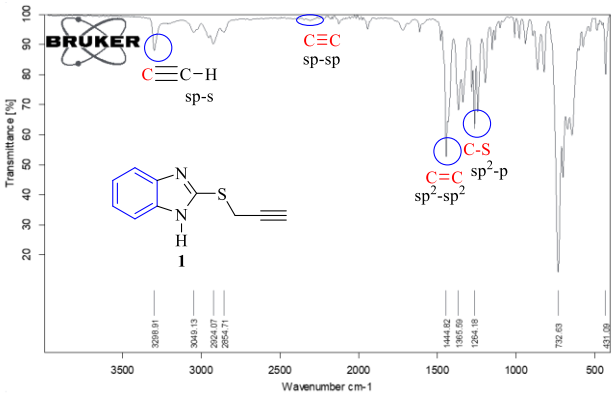
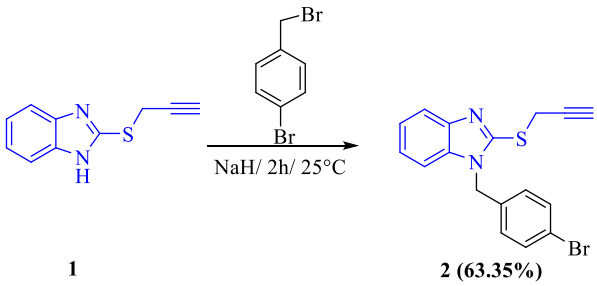


Figura 3. IR del alquino terminal **1.**

Tabla 1. Vibraciones características del alquino terminal **1.**

Enlace característico	Vibración cm^{-1}
C≡C	1850
C=C	1444.82
C-S	1264.18
C≡C—H	3298.91

Una vez obtenido y caracterizado el compuesto propargilado **1,** fue sometido a una reacción de S_N2 con el propósito de incorporar el fragmento aromático. En este sentido **2** se trató con bromuro de 4-bromobencilo comercialmente disponible en medio básico, rindiendo el alquino **2** en muy buenos rendimientos. Esquema 2. Tabla 2.



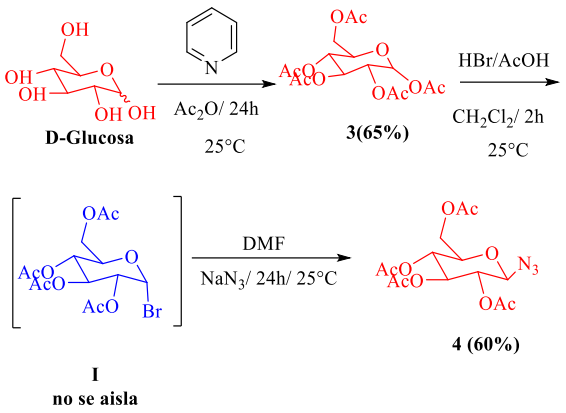
1 **2 (63.35%)**

Esquema 2. Sintesis del alquino bencilado **2.**

De forma paralela se llevó a cabo la síntesis de la glucosa penta-acetilada **3** derivada de la D- glucosa comercialmente disponible, que mediante una reacción de S_N2 empleando anhídrido acético y piridina, nos permitió obtener el compuesto **3** en rendimientos moderados. Una posterior reacción de bromación sobre carbohidrato acetilado **3**, nos permitió obtener el compuesto bromado **I** (el cual no se aísla). La subsecuente reacción de azidación en presencia de azida de sodio con la respectiva inversión de configuración nos permitió acceder a la β-azida orgánica **4**, como un sólido amarillo en un 60% de rendimiento. Esquema 3.

Tabla 2. Vibraciones características de la β-azida orgánica **4**.

Enlace característico	Vibración cm^{-1}
C=O	1743.58
N≡N	2116.62



Esquema 3. Reacción de penta-acetilación de la D- glucosa **4.**

Una vez más se realizó el análisis por espectroscopía de infrarrojo, la cual nos permitió observar una vez más las principales señales clave, en este setnido una banda en 1743.58 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones del grupo **C=O** correspondiente a una hibridación **sp^2- sp^2**, por otro lado, también se apreció una vibración de estiramiento en una longitud de 2116.62 cm^{-1} correspondiente al grupo azida **N_3**. Figura 4.

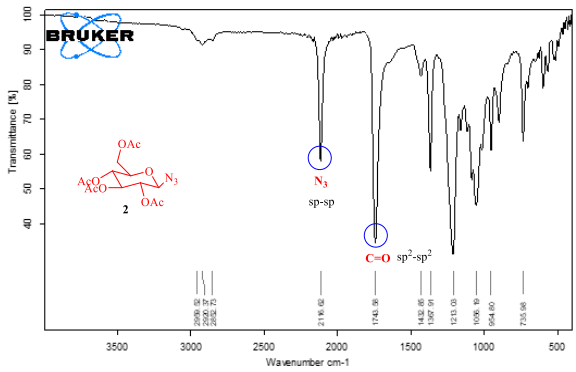


Figura 4. IR del azida orgánico **4.**

El análisis espectroscópico mediante RMN ^1H para el azida orgánica **4,** también nos permitió determinar los principales desplazamientos de los protones clave, de esa forma 4 señales simples que integran para 3H cada una y que corresponden a los metilos de los grupos acetilo y que se encuentran entre 2.14, 2.12, 2.13 y 2.02 ppm. Otra señal importante es la del protón anomérico en 5.21 ppm, como una señal doble que integra para 1H. De igual forma el número de carbonos en el espectro de RMN ^{13}C coincide con la estructura propuesta, encontrando las señales de carbono más importantes como los carbonos cuaternarios correspondientes a los acetatos 170.66, 170.16, 169.34, 169.25, otra señal importante es la del carbono anomérico en 90.4 ppm. Figuras 5 y 6.

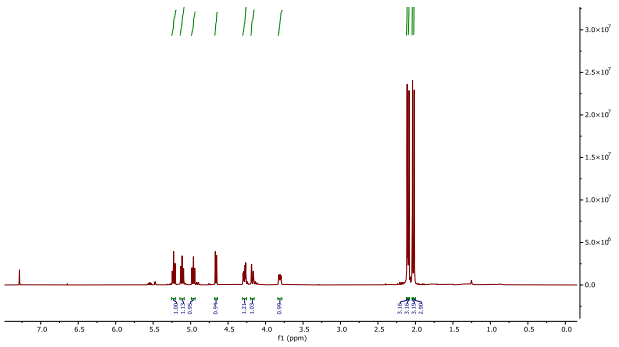


Figura 5. RMN ^{1}H, para la azida orgánica **4.**

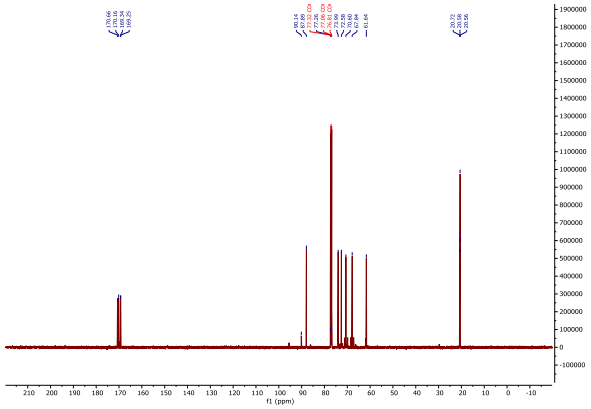
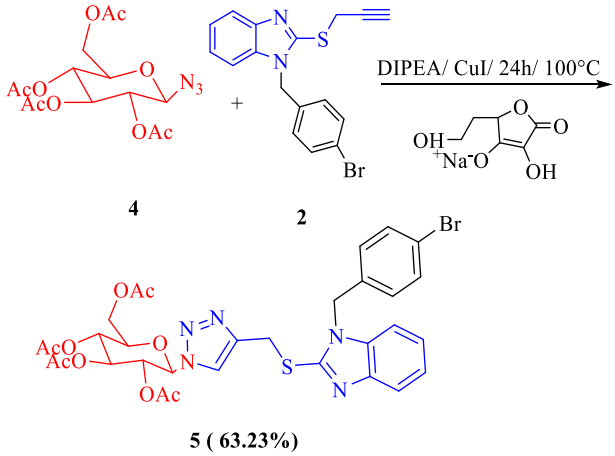


Figura 6. RMN ^{13}C, para la azida orgánica **4.**

De esta forma y finalmente para la obtención del glicoconjugado deseado **5** se consiguió al someter al alquino terminal bencilado **2** y la β-azida orgánica **4** a una reacción de cicloadición catalizada por Cu^{+1} **(CuAAC)**, conduciendo al gliconjugado deseado **5** en muy buenos rendimientos. Esquema 4.

Nuevamente el análisis espectroscópico mediante RMN ^{1}H para el glicoconjugado orgánico **5,** también permitió determinar los principales desplazamientos de los protones clave. De esa forma la señal simple del protón vinílico se logró determinar en 7.85 como una señal simple que integra para 1H.



Esquema 4. Obtencion del glicoconjugado **5** deseado mediante una reacción de cicloadición [3+2].

De la misma forma los protones bencílicos como una señal doble de doble se lograron determinar en 4.72 y 4. 67 ppm. Otra señal importante fue una señal doble correspondiente al protón anomérico y que se encuentra en 5.80 ppm y que integra para 1H, de la misma manera el número de carbonos el espectro de RMN ^{13}C coincide con la estructura propuesta. Encontrando las señales de carbono más importantes como los carbonos cuaternarios correspondientes a los acetatos 170.66, 170.16, 169.34, 169.25, otra señal importante es la del carbono anomérico en 88.4 ppm, finalmente un desplazamiento en 121.80 perteneciente al carbono vinílico del anillo furanóico. Figuras 7 y 8.

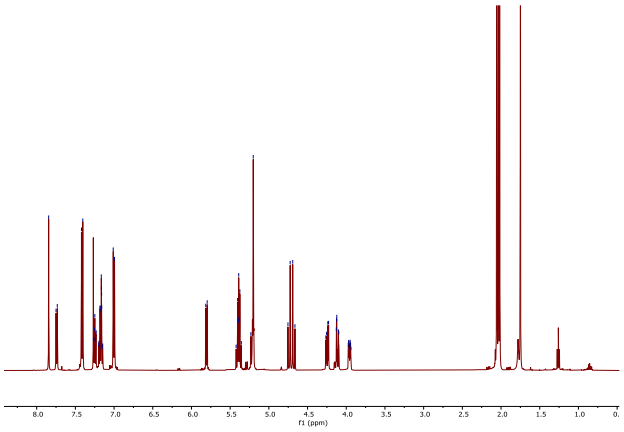


Figura 7. RMN ^{1}H, para el glicoconjugado **5**.

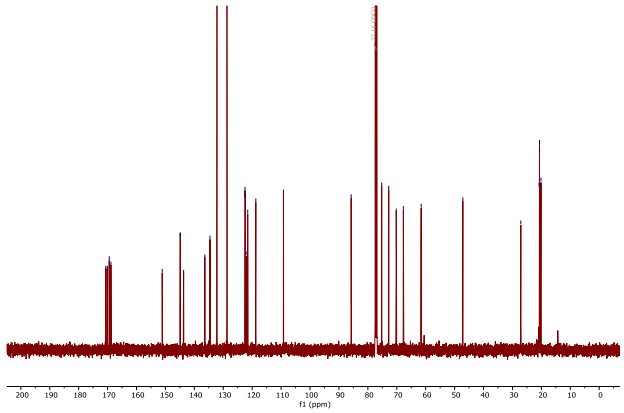


Figura 8. RMN ^{13}C, para el glicoconjugado **5.**

Conclusiones

Se consiguió con éxito la síntesis y caracterización de un nuevo glicoconjugado carbohidrato-triazol-mercaptobenzimidazol **5**, con potencial inhibición de la α- glicosidasa, utilizando como conector un corazón triazolico, el cual se obtuvo mediante una reacción de cicloadición (CuAAC) entre un fragmento de carbohidrato y un fragmento de 2-mercaptobencimidazol-monopropargiladobencilado.

Los procesos de reacción descritos permiten obtener un nuevo compuesto heterociclo estructuralmente interesante con excelentes rendimientos. Su síntesis permitirá a nuestro grupo de trabajo estudiar su potencial con actividad biológica.

Los compuestos finales e intermedios de reacción fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas como; Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C).

Agradecimientos

Al proyecto de investigación divisional CB012-19. Al departamento de Ciencias Básicas y al Laboratorio de Química Orgánica y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma Metropolitana, por los análisis de IR, polarimetría y rotación óptica respectivamente. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 se realizarón en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la BUAP.

Referencias

Coniff R. F., Shapiro J. A., Seaton T.B., Bray G. A. (1995). Multicenter, placebo-controlled trial comparing acarbose with placebo, tolbutamide and tolbutamide-plus-acarbose in non-insulin-dependent diabetes mellitus. A multicenter controlled clinical trial. Ann Inter. Med., 98: 443-451.

Ferreira S. B., Sodero A. C., Cardoso M. F., Lima E. S., Kaiser C. R., Silva J. F. P., Ferreira V. F. (2010). Synthesis, biological activity, and molecular modeling studies of 1 H-1, 2, 3-triazole derivatives of carbohydrates as α-glucosidases inhibitors. J. Med. Chem., 53: 2364-2375.

Flitsch, S. L. (2000). Chemical and enzymatic synthesis of glycopolymers. Curr. Opin. Chem. Biol. 4: 619–625

He C., Wang S., Liu M., Zhao C., Xiang S., Zeng Y. (2016). Design, synthesis and *in vitro* evaluation of d-glucose-based cationic glycolipids for gene delivery. Org. Biomol. Chem, 14(5): 1611–1622.

Rossi L. L., Basu A. (2005). Glycosidase inhibition by 1-glycosyl-4-phenyltriazoles. Bioorg. Med. Chem. Lett.,15: 3596–3599.

Sachse, G. (1998). Acarbose in Non-Insulin-Dependent Diabetes Mellitus: Long-Term Studies in Combination with Oral Agents. In: Creutzfeldt, W. (eds) Acarbose for the Treatment of Diabetes Mellitus. Springer, Berlin, Heidelberg.https://doi.org/10.1007/978-3-642-73583-_28.

Obtención de un glicoconjugado, alofuranosatriazol estradiol

Cadena Ramírez Ángel[1], García Martínez Cirilo[1], Cruz Gregorio Silvano[2], Ramírez Domínguez Elsie[1], Corona Sánchez Ricardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.
[2]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: elrd@azc.uam.mx

Recibido:
15/mayo/2024

Aceptado:
25/noviembre/2024

Palabras clave:
Esteroides,
1,2,3 triazol,
estradiol

Keywords:
Steroids,
1,2,3-triazole,
estradiol

RESUMEN

Los esteroides constituyen una importante clase de compuestos policíclicos que han sido empleados en procesos terapéuticos como el tratamiento de varios tipos de cáncer. El estradiol es una hormona esteroidea sexual femenina, la cual contiene en su estructura 2 grupos hidroxilo. El acoplamiento de dos o más productos naturales para preparar nuevos tipos de compuestos con diversas estructuras con el objetivo de potencializar su capacidad biológica. La reacción CuAAC genera 1,2,3 triazoles a partir de dos fragmentos (azida-alquino). En este trabajo se presenta la reducción-de protección de un 1, 2, 3 triazol-estrona-alofuranosa para obtener un 1,2,3 triazol-estradiol- alofuranosa.

ABSTRACT

Steroids are an important class of polycyclic compounds that have been used in therapeutic processes such as the treatment of various types of cancer. Estradiol is a female sex steroid hormone, which contains 2 hydroxyl groups in its structure. The coupling of two or more natural products to prepare new types of compounds with different structures in order to enhance their biological capacity. The CuAAC reaction generates 1,2,3 triazoles from two fragments (azide-alkyne). In this work we present the reduction-protection of a 1,2,3-triazole-estrone-allofuranose to obtain a 1,2,3-triazole-estradiol-allofuranose.

Introducción

Los esteroides han sido sintones ideales para el desarrollo de diversos conjugados debido a su estructura rígida y su potencial funcionalización, su amplio perfil de actividad biológica y su capacidad de penetrar en membranas celulares y unirse a receptores hormonales específicos (Mehta, et. Al., 2022).

La construcción de compuestos híbridos con el objetivo de potencializar la actividad biológica de sustratos de partida es un interesante campo de investigación. La reacción azida-alquino CuAAC ha sido empleada en esteroides para generar compuestos con potencial actividad biológica. (Kadar. et. al, 2012).

Los 1,2,3 triazoles constituyen un importante grupo heterocíclicos de 5 miembros y sus derivados presentan actividad biológica como: antitumorales (Lourenço. et. al., 2006), anti-VIH [Silva, et. al, 2009) y antibacteriales [Wang, X. L. et. al, 2010).

Considerando un trabajo previo reportado por nuestro grupo de investigación en donde empleando una reacción de ciclo adición, nos permitió obtener un importante glicoconjugado el 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosatriazolestrona **1** (García, et. al., 2022), en este sentido en nuestro grupo de investigación nos propusimos aprovechar estos importantes avances experimentales y trasformar la estrona a estradiol, ya que es una hormona 10 veces más potente que la estrona. Figura 1.

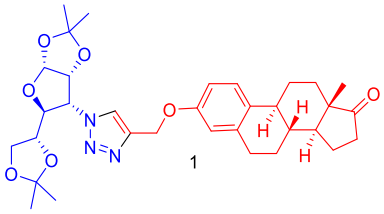


Figura 1. Importante glicoconjugado- carbohidrato-triazol estrona **1**.

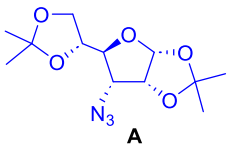
Metodología

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.

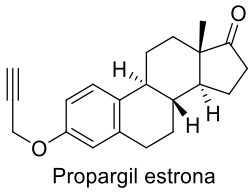
Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 500 MHz y 126 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Preparación de los precursores A, B y 1

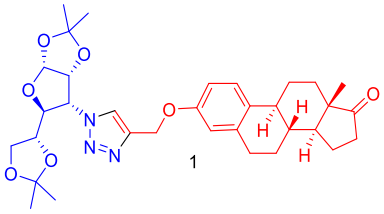
3-Azido-1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa (2)



Propargil estrona B



1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estrona 1



El procedimiento empleado para la obtención de **1** a partir de los sustratos claves **A** y **B** , se realizó de acuerdo a la metodologia reportada por Garcia y colaboradores (García, et. al, 2022).

Obtención del derivado glicoconjugado 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosatriazolestrona-2

En un matraz de bola de 50 mL con barra de agitación magnética se colocaron (0.5 g, 0.8421 mmol) el glicoconjugado **1** y 10 mL de etanol y 0.3 mL de agua, la solución se lleva a 0 °C se le añadió entonces el borohidruro de sodio (0.064g, 1.68 mmol).

La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente en agitación durante 40 minutos más, y una vez terminada la reacción se adicionó agua para su neutralización y se evaporó en el rotavapor bajo presión reducida.

La fase orgánica se aisló por extracción con acetato de etilo (3 x 15 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó bajo presión reducida.

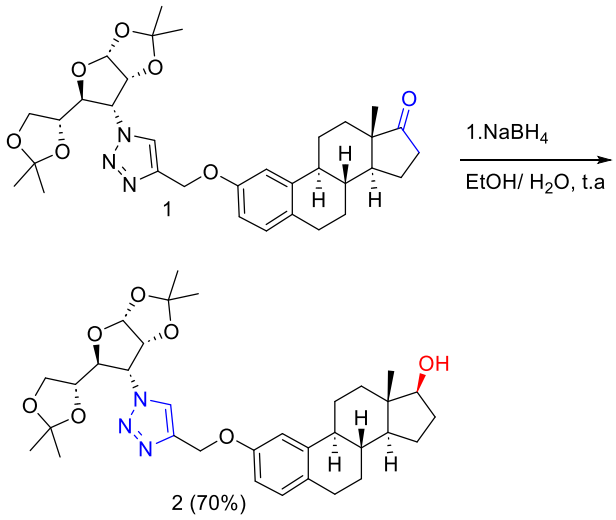
El crudo de reacción se purificó mediante columna cromatográfica con gel de sílice, en un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo (5:1), obteniéndose **2** como un sólido blanco con un punto de fusión 72-75 °C en un rendimiento de 70 %. α_{20}^{D}+132(c 1.0, $CHCl_3$). RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.82 (s, 1H), 7.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.79 (dd, *J* = 8.5, 2.8 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 5.97 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.30 (s, 0H), 5.19 (s, 2H), 5.15 (dd, *J* = 9.8, 4.6 Hz, 1H), 4.85 (t, *J* = 4.1 Hz, 1H), 4.38 (dd, *J* = 9.8, 5.7 Hz, 1H), 4.22 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.00 (dd, *J* = 8.8, 6.5 Hz, 1H), 3.73 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H), 3.62 (dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 1H), 2.91 – 2.77 (m, 2H), 2.31 (dq, *J* = 13.2, 3.7 Hz, 1H), 2.22 – 2.07 (m, 2H), 2.05 (s, 0H), 1.95 (dt, *J* = 12.6, 3.4 Hz, 1H), 1.88 (ddt, *J* = 12.5, 5.6, 2.6 Hz, 1H), 1.75 – 1.65 (m, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.58 – 1.40 (m, 3H), 1.35 (s, 4H), 1.42 – 1.26 (m, 2H), 1.28 – 1.20 (m, 2H), 1.23 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 0.87 (dt, *J* = 12.0, 6.4 Hz, 1H), 0.77 (s, 3H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, $CDCl_3$) δ 156.10, 144.49, 138.12, 133.26, 126.44, 123.26, 114.75, 113.82, 112.23, 110.08, 104.29, 81.88, 79.15, 78.19, 77.34, 77.09, 76.84, 75.65, 66.09, 65.63, 63.19, 62.01, 49.99, 43.96, 43.26, 38.81, 38.15, 36.68, 30.56, 29.82, 29.74, 29.70, 27.23, 26.68, 26.35, 26.31, 26.11, 24.94, 11.10.

Obtención del diol glicoconjugado 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estradiol -3

En un matraz de bola de 50 mL con barra de agitación magnética se colocaron 0.3 g (0.503 mmol) del estradiol **2** y 5 mL de una solución Etanol:agua:HCl (25:24:1) la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y se agitó por 8 días y una vez terminada la reacción se adicionó solución saturada de bicarbonato de sodio, el producto se aisló por extracción con acetato de etilo (3 x 15 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 (1:2), obteniéndose **3**, como un sólido blanco con punto de fusión 85-88 °C en un rendimiento de 67 %. α_{20}^{D}+28 (c 1.0, $CHCl_3$). FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 3355.64, 2867.95, 1606.85, 1497.22. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (s, 1H), 7.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.77 (dt, *J* = 8.7, 4.3 Hz, 1H), 6.71 – 6.65 (m, 1H), 5.95 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.27 (dd, *J* = 9.8, 4.6 Hz, 1H), 5.14 (s, 2H), 5.08 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.82 (t, *J* = 4.1 Hz, 1H), 4.52 – 4.41 (m, 1H), 4.12 (q, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.01 (dd, *J* = 7.2, 3.8 Hz, 1H), 3.80 – 3.62 (m, 3H), 3.36 (dd, *J* = 11.4, 4.3 Hz, 1H), 3.27 (dd, *J* = 11.4, 6.9 Hz, 1H), 2.93 (s, 1H), 2.82 (td, *J* = 11.3, 7.7 Hz, 2H), 2.28 (dp, *J* = 11.7, 5.2 Hz, 1H), 2.19 – 2.02 (m, 2H), 2.05 (s, 1H), 1.97 – 1.80 (m, 3H), 1.75 – 1.63 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.44 (ddtd, *J* = 19.5, 16.3, 7.3, 3.9 Hz, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.33 – 1.26 (m, 1H), 1.29 – 1.17 (m, 3H), 1.20 – 1.09 (m, 1H), 1.01 – 0.81 (m, 1H), 0.76 (s, 3H), 0.74 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.99, 144.33, 138.17, 133.42, 131.00, 128.87, 126.46, 123.87, 114.86, 113.79, 112.33, 112.17, 104.24, 81.85, 81.82, 80.53, 79.20, 78.41, 77.33, 77.08, 76.82, 71.51, 62.51, 61.92, 61.71, 60.50, 49.96, 43.92, 43.23, 38.76, 36.66, 29.80, 29.74, 27.21, 26.69, 26.42, 26.31, 23.13, 22.75, 11.12.

Resultados y discusión

Para la síntesis de este importante glicoconjugado desprotegido derivado de estradiol **3** se partió del híbrido carbohidrato-triazol- estrona **1**, en este contexto el glicoconjugado **1** fue sometido a una reacción de reducción en condiciones suaves empleando borohidruro de sodio como agente reductor en una mezcla etanol agua, obteniendo el derivado de esteroide-triazol-alofuranosa **2** en un rendimiento del 70 % (Esquema 1).



Esquema 1. Obtención del glicoconjugado 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estradiol **2**.

El análisis estructural del glicoconjugado estradiol protegido **2** se realizó por resonancia magnética nuclear de H^1 y ^{13}C, donde se lograron determinar. Las principales señales clave, en este sentido una señal simple en 7.81 que integra para 1H correspondiente al protón vinílico perteneciente al anillo triazólico que integra y en 0.77 partes por millón una señal simple perteneciente al CH_3 del etinil estradiol del anillo **D** que integra para 3H, otra señal importante se determinó en 5.20 partes por millón como una señal simple y que integra para 2H, correspondiente al metileno -CH_2- que conecta el fragmento esteroidal y al carbohidrato.

También se lograron resaltar la presencia de 4 señales simples en 1.18, 1.23, 1.35 y 1.64 partes por millón que integran para 3H cada una pertenecientes a los grupos CH_3 de los correspondientes dioxolanos en las posiciones 1,2 : 5 y 6 del carbohidrato, también se determinó la resonancia magnética nuclear de carbono trece donde se pudieron observar los 35 carbonos correspondientes al compuesto **2**, destacando los carbonos más importantes, de esta forma en 13.35 partes por millón se aprecia una señal correspondiente al CH_3 de anillo D del fragmento esteroidal, otra señal importante en 78.24 partes por millón del enlace C-OH del mismo anillo, una señal más del carbono alílico -CH_2 fue determinada en 62.07 partes por millón, también las 4 señales de los grupo CH_3 en 26.67, 26.35, 26.10 y 24.94 partes por millón pertenecientes a los dioxolanos del anillo faraónico, finalmente la señal del carbono anomérico fue determinada en 79.18 partes por millón. (Figuras 2 y 3).

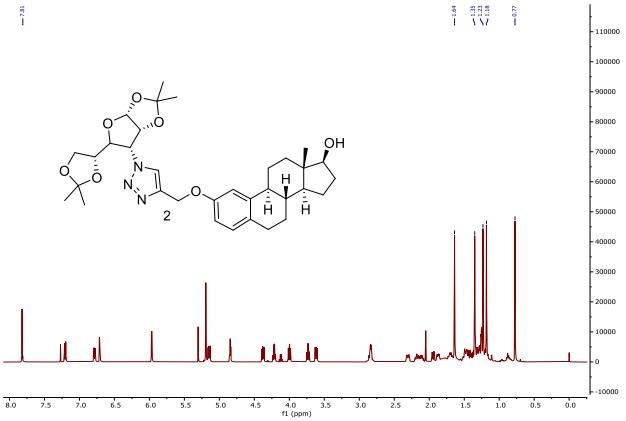


Figura 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{1}H del glicoconjugado1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol -estradiol- **2.**

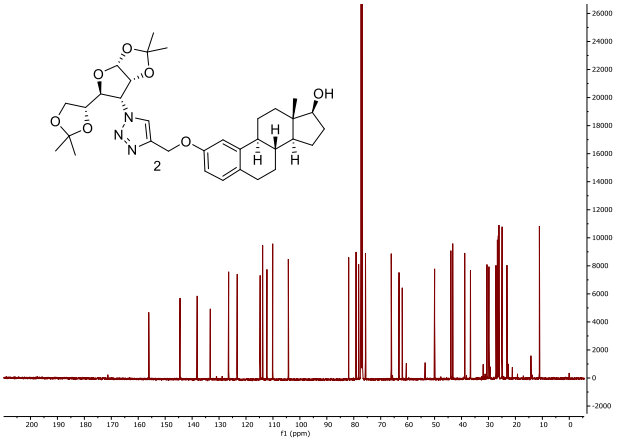
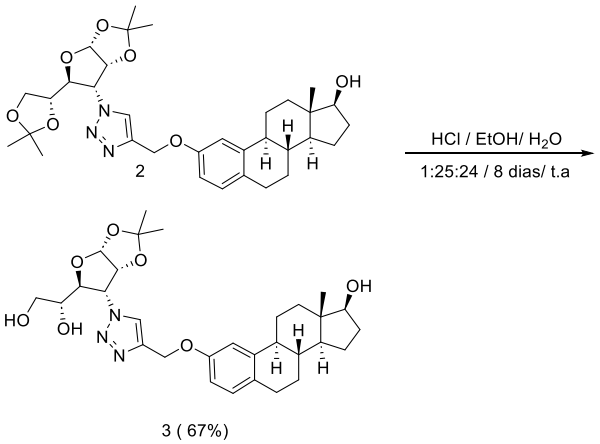


Figura 3. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C para el hibrido triazol-estradiol **2.**

Una vez purificado y caracterizado el derivado de estradiol **2**, nos enfocamos en realizar la desprotección de los carbonos 5 y 6 del carbohidrato, la reacción se realizó por un tiempo de 8 días, conduciendo de esa forma a la obtención de **3** en un rendimiento del 67% (Esquema 2).



Esquema 2. Obtención del diol glicoconjugado 1,2:5,6-*O*-diisopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estradiol **3**.

El análisis por espectroscopia de IR del glicoconjugado **3**, nos permitió observar los principales desplazamientos.

De esta manera una señal ancha correspondiente a los grupos O-H localizada en 3355.64 cm^{-1} con hibridación **sp^3-s,** otra banda de estiramiento en 2867.95 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo **C-H** con hibridación **sp^3–s** correspondientes a los CH_3 del dixolano, una vibración en 1606.85 C=C del anillo aromático con hibridación **sp^2 – sp^2,** de la misma forma una flexión C-H **sp^3–sp^3** en 1497.22 cm^{-1}. (Figura 4).

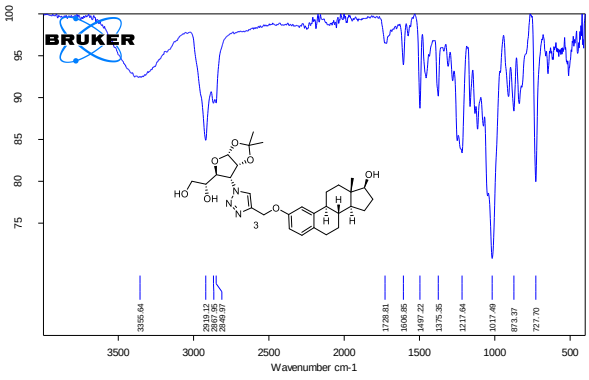


Figura 4. Espectro IR del diol glicoconjugado 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estradiol **3**.

También se realizó la determinación de la estructural mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno, en donde se pueden resaltar dos señales importantes en 1.33 y 1.61 partes por millón de los metilos CH_3 del dioxolano correspondiente al anillo furanóico de la alofuranosa y integran para 3H cada uno, así como la señal simple en 7.89 ppm del hidrógeno vinílico que integra para 1H perteneciente al anillo triazólico.

Otra señal importante es la del protón anomérico en 5.59 partes por millón como una señal doble que integra 1H, otra señal importante se determinó en 5.14 partes por millón como una señal simple y que integra para 2 H, correspondiente al metileno -CH_2- que conecta el fragmento esteroidal y al carbohidrato., de igual manera la determinación por nuclear de carbono trece donde se lograron observar los 33 carbonos correspondientes al compuesto **3**, destacando los carbonos más importantes, de esta forma en 11.12 partes por millón se aprecia una señal correspondiente al CH_3 de anillo D del fragmento esteroidal.

Otra señal importante en 79.20 partes por millón del enlace C-OH del mismo anillo, una señal más del carbono alilico -CH_2 fue determinada en 62.51 partes por millón, también se logró determinar la presencia de solo dos señales de los CH_3 en 26.69 y 26.42 del dioxolano del anillo piranoico, finalmente la señal del carbono anomérico fue determinada en 81.85 partes por millón. (Figuras 5 y 6).

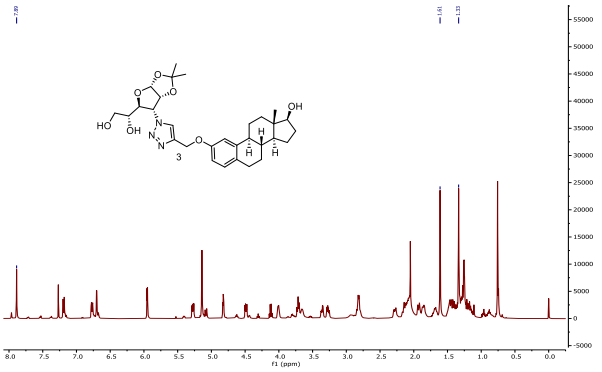


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H del diol glicoconjugado 1,2-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estradiol **3.**

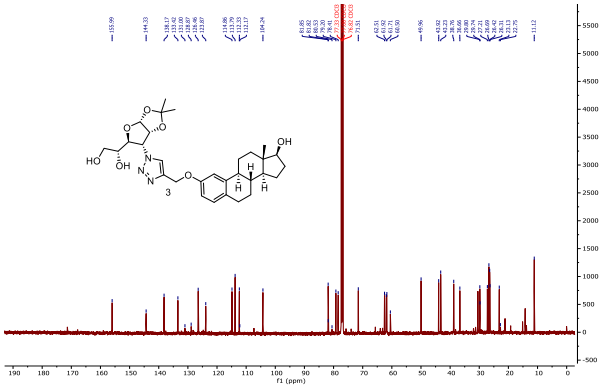


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C del diol glicoconjugado 1,2-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa-triazol-estradiol 3.

Conclusiones

Se transformó el híbrido estronatriazolalofuranosa **1**, al glicoconjugado 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosatriazolestradiol **2** mediante una reacción de reducción selectiva, también se llevó a cabo la desprotección de los carbonos 5 y 6 pertenecientes al carbohidrato (alofuranosa), esto con el objetivo de potencializar la actividad biológica del nuevo glicoconjugado. Todos los derivados y productos finales fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno y de carbono 13 e IR.

Agradecimientos

Al proyecto de investigación divisional CB012-19. Al departamento de Ciencias Básicas y al Laboratorio de Química Orgánica y Análisis Instrumental, de la UAM-A, por los análisis de IR, polarimetría y rotación óptica respectivamente. A la BUAP por los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13.

Referencias

Costa, M. S., Boechat, N., Rangel, E. A., Da Silva, F. D. C., De Souza, A. M., Rodrigues, C. R., ... & Ferreira, V. F. (2006). Synthesis, tuberculosis inhibitory activity, and SAR study of N-substituted-phenyl-1, 2, 3-triazole derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(24), 8644-8653.

Da Silva, F. D. C., de Souza, M. C. B., Frugulhetti, I. I., Castro, H. C., Souza, S. L. D. O., de Souza, T. M. L., ... & Ferreira, V. F. (2009). Synthesis, HIV-RT inhibitory activity and SAR of 1-benzyl-1H-1, 2, 3-triazole derivatives of carbohydrates. *European journal of medicinal chemistry*, 44(1), 373-383.

García, N. P., Gutiérrez, C. A., Sánchez, E. A. (20222) Sintesis del glicoconjugado 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosil-triazol-estrona. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2023. ISSN: 2448-6663, 9 (9) 551-555.

Kádár, Z., Frank, É., Schneider, G., Molnár, J., Zupkó, I., Kóti, J., ... & Wölfling, J. (2012). Efficient synthesis of novel A-ring-substituted 1, 2, 3-triazolylcholestane derivatives via catalytic azide-alkyne cycloaddition. Arkivoc, 3, 279-296.

Mehta, G., & Singh, V. (2002). Hybrid systems through natural product leads: An approach towards new molecular entities. *Chemical Society Reviews*, *31*(6), 324-334.

Wang, X. L., Wan, K., & Zhou, C. H. (2010). Synthesis of novel sulfanilamide-derived 1, 2, 3-triazoles and their evaluation for antibacterial and antifungal activities. European journal of medicinal chemistry, 45(10), 4631-4639.

Síntesis del glicoconjugado derivado de alofuranosa-4-feniltriazol

González Marceliano Oscar Isaac, Sánchez Eleuterio Alma, Ramírez Domínguez Elsie

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

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

Recibido:
28/mayo/2024

Aceptado:
25/noviembre/2024

Palabras clave:
α-glicosidasa, carbohidratos, glicosil

Keywords:
α-glicosidase, carbohydrates, glycosyl.

RESUMEN

Las reacciones de ciclo adición [3+2] como estrategias de síntesis permiten a los químicos sintéticos construir templetes moleculares más complejos y que en muchas de las ocasiones exhiben actividad biológica mejorada con respecto a sus precursores de partida. En este trabajo de investigación se reporta la síntesis de un importante glicosil-triazol, como potencial inhibidor de la α-glicosidasa, estratégicamente diseñado a partir de fragmentos claves como son los carbohidratos, andamios moleculares quirales, de bajo costo y de fácil acceso. Una reacción de ciclo adición dipolar [3+2] en presencia de Cu^{+1}, permitió la obtención del glicoconjugado deseado **3**. Los productos intermedios y finales fueron caracterizados mediante espectroscopía de IR, polarimetría y RMN ^{1}H y ^{13}C.

ABSTRACT

[3+2] cycloaddition reactions as synthesis strategies allow synthetic chemists to construct more complex molecular templates that often exhibit improved biological activity with respect to their starting precursors. In this research work we report the synthesis of an important glycosyl triazole, as a potential inhibitor of α-glycosidase, strategically designed from key fragments such as carbohydrates, chiral molecular scaffolds, which are inexpensive and readily available. A [3+2] dipolar cycloaddition reaction in the presence of Cu+1 allowed the desired glycoconjugate to be obtained. The intermediate and final products were characterized by IR spectroscopy, polarimetry and ^{1}H and ^{13}C NMR.

Introducción

Los triazolil-glicoconjugados son compuestos orgánicos con fragmentos de carbohidratos, que son sintetizados mediante una reacción de cliclo adición 1,3-dipolar, sus interesantes características estructurales los colocan como una amplia plataforma de andamiajes atractivos para su uso dentro de la investigación química. En este contexto un grupo de importante glicoconjugados con aplicación en química medicinal son los carbohidratos unidos a núcleos de triazol (1,2,3-triazoles) debido a que han resultado ser atractivos inhibidores de la α-glicosidasa (Da Rocha et al., 2012; Ferreira et al., 2010; Périon et al., 2005). Figura 1.

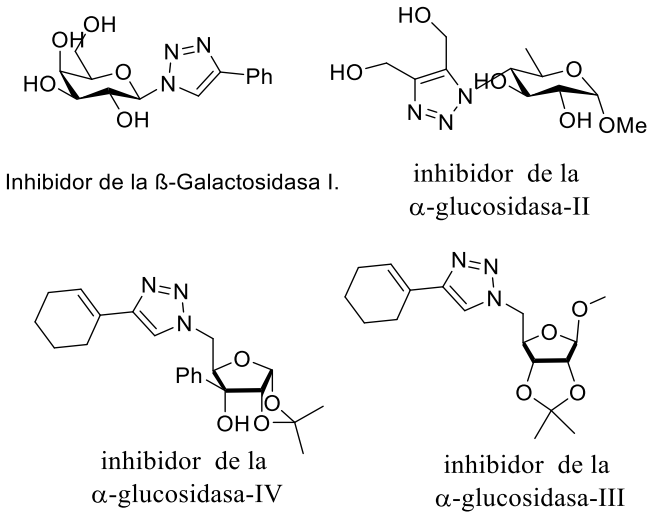


Figura 1. Glicoconjugados con actividad biológica.

Considerando estos valiosos antecedentes en este proyecto, nuestro grupo de investigación llevó a cabo la síntesis de un importante glicoconjugado **3** con potencial actividad inhibitoria de la α-glicosidasa.

Metodología

Sintesis de a-azida furanosa 1

En un matraz de bola de 100 mL dotado de un agitador magnético, se colocó la α-D-glucofuranosa comercialmente disponible (0.5 g, 1.92 mmol) disuelto en 10 mL de diclorometano. El matraz fue colocado a una temperatura de -10 °C durante 10 minutos, posteriormente se adicionaron 0.3107 mL (0.3039 g, 3.84 mmol) de piridina y 0.4194 mL (0.70459 g, 2.49 mmol) de Tf_2O, se dejó en agitación por 30 minutos más. Al término de este tiempo el crudo de reacción se monitoreo por medio de una placa cromatográfica para verificar que la materia prima se hubiese consumido por completo y la aparición del nuevo producto.

Una vez consumida la materia prima al crudo de reacción resultante se le adiciono agua, posteriormente se llevó a cabo la extracción del producto orgánico con diclorometano y agua desionizada (se realizaron 4-5 lavados). La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida. Una vez obtenido **I** como crudo de reacción, se agregó (0.375 g, 5.76 mmol) de azida de sodio, la cual se va a disolver en 0.2781 mL (0.25113 g, 0.96 mmol) de TBAF y 5 mL de dimetilformamida (DMF), esta reacción se lleva a reflujo a una temperatura de 80-90 °C y se deja en agitación durante 1 hora, pasado este tiempo se llevó a cabo la extracción del producto orgánico con diclorometano y agua desionizada (se realizaron 4-5 lavados). La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por columna cromatográfica (Sílice gel; Hexano: Acetato de etilo, 20:1). Obteniéndose la azida orgánica **1** como un líquido viscoso amarillo, en un 35% de rendimiento. $[\alpha]_{20}^{D}$ +292 (c 1.0, $CHCl_3$). **FTIR** (ATR cm^{-1}): 2967, 2106, 1713, 1676, 1372, 1213, 1164, 1020, 842, 734, 511. **NMR** ^1H (400 MHz, Chloroform-d) δ 5.80 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.75 (dd, *J* = 4.8, 3.7 Hz, 1H), 4.27 – 4.10 (m, 2H), 4.02 (td, *J* = 8.9, 8.5, 5.5 Hz, 2H), 3.55 (dd, *J* = 9.1, 4.8 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.37 (s, 3H). **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.

Sintesis de glicoconjugado alofuranosatriazolfenil-3

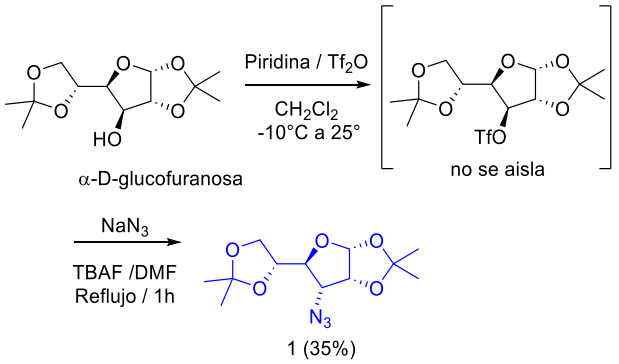
En un tubo de cultivo dotado de su respectivo agitador magnético fueron disueltos en una mezcla de etanol-agua (3:1), (0.309 g, 0.8277 mmol) de la α-azida alofuranosa **1**, y (0.3548 g, 0.064 mmol) de fenil-acetileno, (0.0315 g, 0.160 mmol) del catalizador yoduro de cobre (CuI), y (0.3279 g, 0.160 mmol) de ascorbato de sodio como agente reductor ($C_6H_7NaO_6$). Finalmente, se agregaron 0.0576 mL (0.0427 g, 0.3210 mmol) de diisopropiletilamina (DIPEA), ($C_8H_{19}N$). La mezcla de reacción resultante es dejada en agitación constante en una parrilla de calentamiento durante 14 horas a 100°C en un baño de aceite.

El curso de la reacción fue seguido por cromatografía en capa fina (TLC). Una vez consumida la materia prima, inmediatamente el crudo de reacción se extrajo 4 veces con 30 mL de acetato de etilo ($C_4H_8O_2$), y agua desionizada, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y fue llevada al rotavapor para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente evaporándolo a sequedad. El producto final fue purificado por columna cromatográfica de sílice gel empleando un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo, 2:1.

Obteniéndose **3** como un sólido blanco, con p.f = 198-200°C en un 90 % de rendimiento. $[\alpha]_{20}^{D}$ +373 (c 1.0, $CHCl_3$). FT-IR/ATR Vax: cm^{-1}: 2979.59, 1462.18, 1374.28. **NMR** ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.0 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.99 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.19 (dd, *J* = 9.9, 4.6 Hz, 1H), 4.89 (s, 1H), 4.49 (dd, *J* = 9.9, 5.4 Hz, 1H), 4.27 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.03 (dd, *J* = 8.7, 6.6 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.26 (s, 6H). **NMR** ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.74, 130.52, 128.88 (2C), 128.25, 125.78(2C), 120.09, 113.82, 110.10, 104.32, 79.26, 78.17, 75.64, 66.03, 63.08, 26.74, 26.36, 26.26, 24.95.

Resultados y discusión

La síntesis de nuestro glicoconjugado derivado de furanosa-fenil **3**, se comenzó con la síntesis de la α-azida **1** derivada de alofuranosa**,** en este sentido la azidación de la materia prima 1,2:5,6–Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa comercialmente disponible, se consiguió después de dos reacciones estándares. En este contexto, inicialmente se llevó a cabo la síntesis del triflato **I**, esto se consiguió por adición del anhídrido trifluoroacético al correspondiente alcohol secundario de la glucofuranosa comercialmente disponible, de esta manera el triflato **I** obtenido fue sometido a una reacción de S_N2 (como crudo de reacción) con el propósito de llevar cabo la reacción de azidación con la respectiva inversión de configuración de C-3. Obteniendo de esta forma la azida-alofuranosa **1** en rendimientos moderados. **Esquema 1.**



Esquema 1: Doble S_N2 para la obtención de la α-azida orgánica.

El análisis espectroscópico mediante RMN ^1H para para la azida orgánica **1,** nos permitió determinar los principales desplazamientos de los protones principales, de esa forma 4 señales simples que integran para 3H cada una y que corresponden a los metilos de los grupos acetilos y que se encuentran entre 1.17 y 1.80 ppm, otra señal importante es la del protón anomérico en 5.79 ppm, como una señal doble que integra para ^1H, de igual forma el número de carbonos en el espectro de RMN ^{13}C coinciden con la estructura propuesta. Figuras 2 y 3.

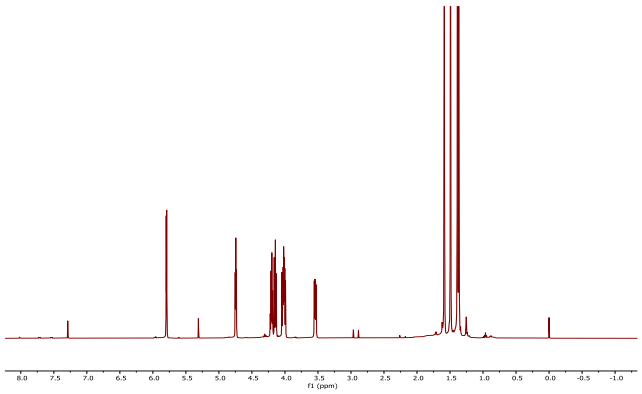


Figura 2. RMN ^1H para la α-azida orgánica **1.**

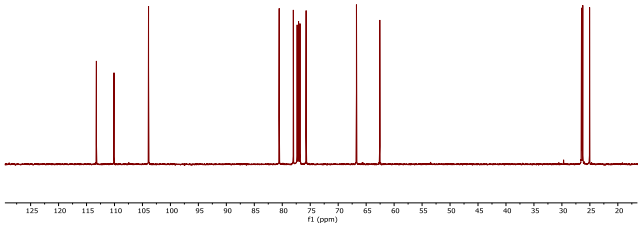


Figura 3. RMN ^{13}C para la α-azida orgánica **1.**

El análisis por espectroscopía de infrarrojo mostró una banda en 2987.69 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos metilos característicos de la α-glucosil azida **1**. Por otro lado tambien se aprecia una vibración en una longitud de 2107 cm^{-1} correspondiente al grupo N_3. Figura 4.

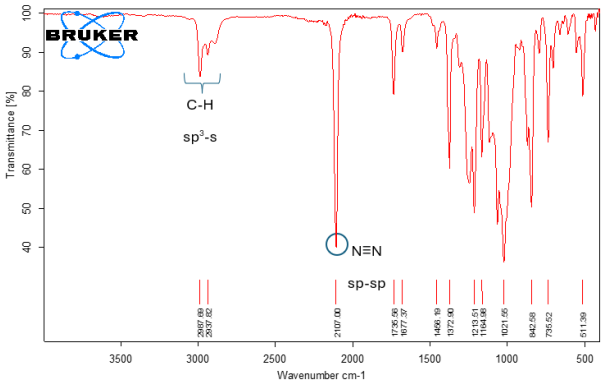
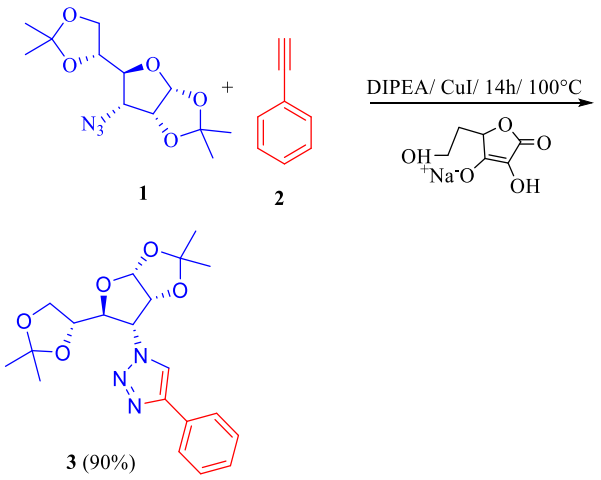


Figura 4. Espectro de IR para el derivado de la α-azida alofuranosa **1**.

De esta forma y finalmente para la obtención del glicoconjugado deseado **3** se consiguió al someter al fenil acetileno comercialmente disponible **2** y la α-azida orgánica **1**, a una reacción de ciclo adición catalizada por Cu **(CuAAC)**, conduciendo al glicoconjugado deseado **3** en muy buenos rendimientos. **Esquema 2.**



Esquema 2: síntesis del glicoconjugado **3** mediante una rección de ciclo adición catalizada con Cu^{+1}.

Nuevamente el análisis espectroscópico mediante RMN ^{1}H para el glicoconjugado orgánico **3** también nos permitió determinar los principales desplazamientos de los protones clave, de esa forma la señal simple del protón vinílico se logró determinar en 7.99 como una señal simple que integra para ^{1}H.

Otra señal importante fue una señal doble correspondiente al protón anomérico y que se encuentra en 5.99 ppm y que integra para ^{1}H, finalmente el número de carbonos del espectro de RMN ^{13}C coincide con la estructura propuesta, encontrando los principales desplazamientos de los carbonos de los metilos correspondientes a los dioxolanos en 25.4, 25.6, 25.7, 25.8 ppm, de igual forma el carbono anomérico se determinó en 79.8 ppm y finalmente el carbono vinílico se encontró en 120.3 ppm. Figuras 5 y 6.

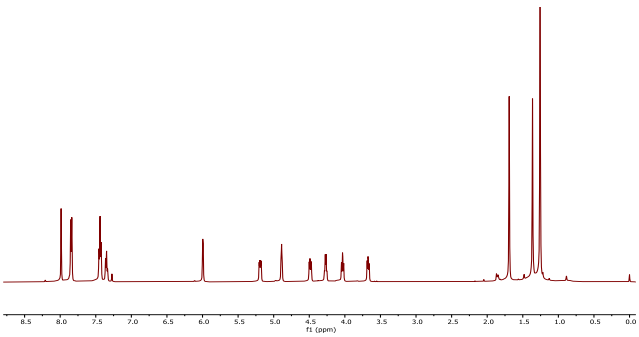


Figura 5. RMN ^{1}H para el potencial inhibidor de glucosidasa **3.**

El análisis por espectroscopía de infrarrojo mostró una banda en 2979.59 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos metilos del dioxolano correspondiente con una hibridación sp^3-s.

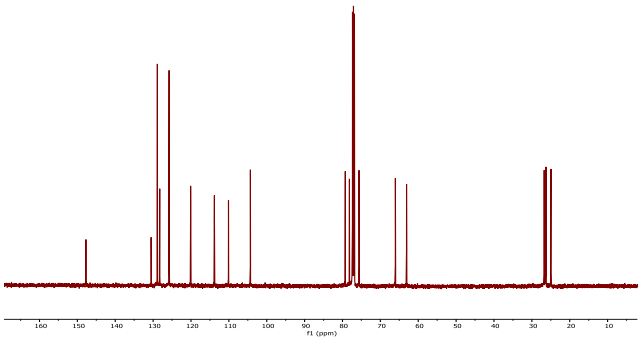


Figura 6. RMN ^{13}C para el potencial inhibidor de la α-glicosidasa **3.**

Por otro lado tambien se aprecia una vibración en una longitud de 1462.18 cm^{-1} correspondiente al grupo C=C con hibridación sp^2=sp^2. Figura 7.

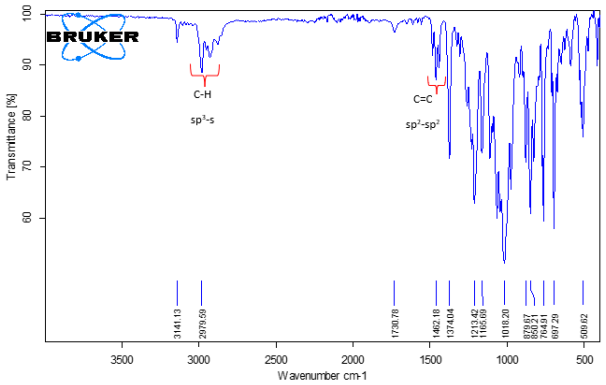


Figura 7. IR para el potencial inhibidor de la α-glicosidasa **3.**

Conclusiones

Se logró la síntesis y caracterización de un nuevo híbrido de carbohidrato-fenil utilizando un 1, 2, 3 triazol como conector, mediante la reacción de ciclo adición azida-alquino usando como catalizador yoduro de cobre (CuI). Los procesos de reacción se llevaron favorablemente obteniendo rendimientos superiores al 70%.

Estos importantes compuestos representan nuevos andamios moleculares útiles para el desarrollo de nuevas drogas para el tratamiento de la diabetes tipo II.

Agradecimientos

Al proyecto de investigación divisional CB012-19.

Al departamento de Ciencias Básicas y al Laboratorio de Química Orgánica y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, por los análisis de IR y polarimetría respectivamente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la BUAP.

Referencias

da Rocha, D. R., Santos, W. C., Lima, E. S., & Ferreira, V. F. (2012). Synthesis of 1, 2, 3-triazole glycoconjugates as inhibitors of α-glucosidases. *Carbohydrate research*, *350*, 14-19.

Ferreira, S. B., Sodero, A. C., Cardoso, M. F., Lima, E. S., Kaiser, C. R., Silva Jr, F. P., & Ferreira, V. F. (2010). Synthesis, biological activity, and molecular modeling studies of 1 h-1, 2, 3-triazole derivatives of carbohydrates as α-glucosidases inhibitors. *Journal of medicinal chemistry*, *53*(6), 2364-2375.

Périon, R., Ferrières, V., García-Moreno, M. I., Mellet, C. O., Duval, R., Fernández, J. M. G., & Plusquellec, D. (2005). 1, 2, 3-Triazoles and related glycoconjugates as new glycosidase inhibitors. *Tetrahedron*, *61*(38), 9118-9128.

Derivatización del α-D-glucofuranosatriazolestrona

Mendoza Silva Yurixy Merari[2], Negrón Silva Guillermo Enrique[1]*, García Martínez Cirilo[1], Ramírez Domínguez Elsie[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, 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 ORCID *:0000-0002-7886-5261

Recibido:
16/mayo/2024

Aceptado:
28/octubre/2024

Palabras clave:
Estradiol, glicoconjugado, α-D-glucofuranosatriazol estrona

Keywords:
Estradiol, glycoconjugate, α-D-glucofuranosetriazole-estrone

RESUMEN

Los esteroides, como el estradiol, tienen importantes funciones en el organismo que les confiere la capacidad de actuar como agentes biológicos debido a su estructura favorable. A través de la síntesis del previamente reportada síntesis del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estrona, en este trabajo se llevó a cabo una reducción a través del uso del $NaBH_4$ en un sistema etanol:agua para su posterior desprotección, mediante el uso de un sistema etanol:agua:HCl. El diol obtenido en buen rendimiento se caracterizó mediante técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ^{1}H y el correspondiente ^{13}C.

ABSTRACT

Steroids, such as estradiol, have important functions in the body that confer on them the ability to act as biological agents due to their favorable structure. Through the synthesis of the previously reported synthesis of the glycoconjugate 1,2:5,6-diisopropylidene-α-D-glucofuranose-triazole-estrone, in this work a reduction was carried out through the use of NaBH4 in an ethanol:water system for its subsequent deprotection, by using an ethanol:water:HCl system. The diol obtained in good yield was characterized by infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) techniques of ^{1}H proton and the corresponding ^{13}C.

Introducción

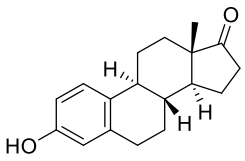
Dentro de las moléculas más importantes en el organismo encontramos a los esteroides, siendo moléculas químicas lipídicas elementales para llevar a cabo respuestas al estrés, regulación conductual, función reproductiva, por mencionar algunas (Prieto G. A., et al., 2018). Uno de los esteroides más relevantes es el *estradiol*, debido a su importante control en el desarrollo y funcionalidad de la sexualidad femenina (Stillwell W., 2016). Este tipo de características le otorgan la posibilidad de fungir como un potente tratamiento para los síntomas de la menopausia (Hariri L., & Rehman A., 2024), y de igual forma, tener un papel en la síntesis de moléculas biológicamente activas, como los triazoles para terapias anticancerígenas (Ostlund T., et al., 2022).

Las moléculas triazólicas están caracterizadas por formar un anillo de cinco miembros, dos de los cuales son átomos de nitrógeno (Farzard Z., et al., 2022). Una de las configuraciones que pueden conformar estos anillos es la 1,2,3-triazol que le confiere una gran estabilidad que le permite tener actividad biológica como la mencionada anteriormente (de Souza MVN., et al., 2019). Su síntesis se basa en la química click, desarrollada por K.B Sharpless (Organic Chemistry Portal., s.f.), cuya metodología de síntesis mayormente usada conlleva el uso del yoduro de cobre (CuI), otorgando selectividad a la reacción entre un grupo azida y un grupo alquino (Zheng T., et al., 2012), en cortos periodos de tiempo y con la permisión del uso de distintos disolventes que la hacen ampliamente factible.

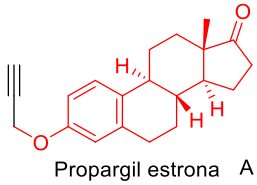
En el presente trabajo se llevó a cabo la preparación del glicoconjugado 1:2,5:6-Di-*O*-iso-propiliden-α-D-Gluco-furanosatriazolestrona **1** (García Nicolás P., et al., 2022) mediante la reducción con borohidruro de sodio ($NaBH_4$), para la obtención del derivado estradiol, con la finalidad de aumentar su potencia en sus efectos estrogénicos.

Metodología

Preparacion de los precursores A y B



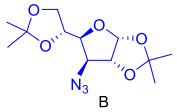
Estrona



Propargil estrona A

El alquino terminal propargil estrona se preparó mediante una reacción S_N2 con bromuro de propargilo (García Nicolás P., et al., 2022).

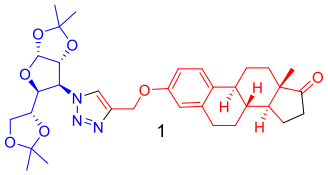
3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa



B

Se preparó por inversión de la configuración del hidroxilo beta de la 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa, formación del correspondiente triflato y sustitución nucleofílica de éste con azida de sodio (Gris F. A., E., 2020).

1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa- triazol-estrona 1



1

En un tubo sellado, provisto de agitador magnético se colocaron 100 mg (0.3242 mmol) *de* propargil estrona **3** y 0.11 g (0.3890 mmol) de 3-azida-1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa **2**, yoduro de cobre 0.012g (0.0648 mmol), *N,N*-Diisopropiletilamina 0.023ml (0.1318 mmol), 0.006g (0.0324 mmol) de ascorbato de sodio y 4 ml de una mezcla etanol: agua (3:1). La reacción se llevó a 100° C, con agitación constante durante 12 horas y se monitoreó por TLC, se extrajo con acetato de etilo (5 x 3 mL), la fase orgánica se evaporó bajo presión reducida, el crudo de reacción se purificó en cromatografía en columna con gel de sílice, con un sistema de disolventes hexano:acetato de etilo en relación 4:1.

El producto glicoconjugado **3** se obtuvo como un sólido blanco con punto de fusión 67-69 °C con un rendimiento del 76.45 %. FTIR (ATR cm^{-1}): 2916.03, 1729, 1606. RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ**:** 0.93 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.27 (s, 1H), 1.40 (s, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.49 (m, 4H), 1.58 (m, 2H), 1.61 (s, 3H), 1.78 (s, 1H), 1.93 (m, 4H), 2.23 (t, J= 8 Hz, 1H), 2.39 (m, 1H), 2.49 (dd, *J*= 4, 12 Hz, 1H), 2.89 (dd, *J*= 4, 8 Hz, 2H), 3.06(m, 1H), 3.92 (dd, *J* = 4, 8 Hz, 1H), 3.95 (dd, *J*= 4, 8 Hz, 1H), 4.32 (dd, *J* = 4, 12 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 5.21(s, 2H), 5.20 (s, 2H), 6.27 (d, *J* = 4 Hz), 6.73 (s, 1H), 6.78 (dd, *J* = 4.12 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 7.78(s,1H).

Reducción del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopro piliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estrona *1*

En un matraz de bola de 50 ml con barra de agitación magnética se colocaron 0.5 g (0.8421 mmol) producto glicoconjugado **1** y 10 ml de etanol y 0.5 ml de agua, la solución se lleva a 0°C se le añadió borohidruro de sodio 0.064g (1.68 mmol).

La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y agitó por 40 minutos y una vez terminada la reacción se adiciono agua para su neutralización y se evaporo en el rotavapor bajo presión reducida, 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 (5:1), obteniéndose un sólido blanco con un punto de fusión 57-60 °C en un rendimiento de 66.4%. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.74 (s, 1H), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 8.6, 2.8 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 6.25 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.26 – 5.15 (m, 3H), 4.99 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.32 (dd, *J* = 9.3, 3.6 Hz, 1H), 3.92 (dt, *J* = 6.3, 3.5 Hz, 2H), 3.73 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H), 3.09 (dt, *J* = 9.2, 5.5 Hz, 1H), 2.90 – 2.78 (m, 2H), 2.30 (dq, *J* = 13.4, 3.8 Hz, 1H), 2.22 – 2.07 (m, 2H), 1.95 (dt, *J* = 12.5, 3.3 Hz, 1H), 1.87 (ddt, *J* = 12.6, 5.8, 2.6 Hz, 1H), 1.74 – 1.65 (m, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.53 – 1.35 (m, 12H), 1.31 (ddd, *J* = 19.6, 9.4, 4.2 Hz, 3H), 1.16 (s, 4H), 0.78 (s, 3H). RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 156.04, 144.30, 138.14, 133.33, 126.41, 124.64, 114.74, 112.53, 112.20, 109.72, 106.34, 83.40, 81.90, 80.55, 72.23, 67.56, 65.79, 61.99, 50.04, 43.96, 43.26, 38.81, 36.70, 30.60, 29.80, 29.70, 29.37, 27.21, 26.92, 26.75, 26.30, 26.18, 24.93, 23.13, 11.06.

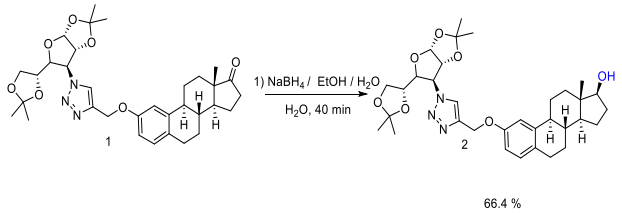
Obtención del diol glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol *3*

En un matraz de bola de 50 ml con barra de agitación magnética se colocaron 0.3 g (0.503 mmol) del estradiol **2** y 20 ml de una solución Etanol:agua:HCl (25:24:1) la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitó por 5 días y una vez terminada la reacción se adicionó solución saturada de bicarbonato de sodio, el producto se aisló por extracción con acetato de etilo (3x15 ml), se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó bajo presión reducida.

El crudo de reacción se purificó mediante columna cromatográfica con gel de sílice, en un sistema de disolventes hexano: acetato de etilo (1:2), obteniéndose un sólido blanco con un punto de fusión 103-105 °C en un rendimiento de 71.42%. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.78 (s, 1H), 7.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.75 (dd, *J* = 8.6, 2.8 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.24 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.17 – 5.08 (m, 4H), 4.42 (dd, *J* = 9.5, 3.7 Hz, 1H), 3.74 – 3.68 (m, 2H), 3.62 (dd, *J* = 11.6, 5.4 Hz, 1H), 2.82 (h, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.76 – 2.67 (m, 1H), 2.27 (dq, *J* = 13.5, 3.6 Hz, 1H), 2.16 – 1.98 (m, 4H), 1.97 – 1.90 (m, 1H), 1.85 (ddt, *J* = 11.9, 5.5, 2.5 Hz, 1H), 1.73 – 1.63 (m, 1H), 1.56 (s, 4H), 1.44 (dtd, *J* = 27.2, 10.5, 3.3 Hz, 4H), 1.37 (s, 5H), 1.33 – 1.23 (m, 4H), 0.75 (s, 3H). RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 155.91, 144.07, 138.20, 133.48, 132.26, 131.00, 128.87, 126.47, 124.68, 114.81, 112.55, 112.28, 106.05, 83.34, 81.85, 78.90, 77.33, 77.08, 76.83, 68.85, 65.92, 63.94, 61.91, 61.86, 59.52, 49.96, 43.89, 43.22, 38.72, 36.65, 30.34, 29.80, 29.74, 27.19, 26.59, 26.27, 26.16, 23.12, 11.12, 11.00.

Resultados y discusión

Partiendo del del glicoconjugado **1**, se procedió a realizar una reducción con borohidruro de sodio, etanol y agua a temperatura ambiente, obteniendo 1:2, 5:6-Di-*O*-isopropiliden-a-D-Glucofuranosatria zolestradiol **2** con un rendimiento del 66.4% (Esquema 1).



Esquema 1. Glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden -α-D-glucofuranosatriazolestradiol 1.

La caracterización del compuesto **4** se realizó una elucidación mediante resonancia magnética nuclear (RMN), en donde se observa una señal simple que integra para 1 hidrogeno alilico perteneciente al anillo triazólico en 7.74 partes por millón, así como una señal doble en 6.64 partes por millón que integra para un hidrogeno anomérico del carbohidrato.

También se puede visualizar 5 señales simples en 1.59, 1.44, 1.39, 1.16 que integran para 3 hidrógenos correspondientes a los metilos de los grupos isopropilidenos, la corroboración del compuesto.

También se realizó mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13, donde se observan las 33 señales correspondientes al derivado 2 (Figuras 1 y 2).

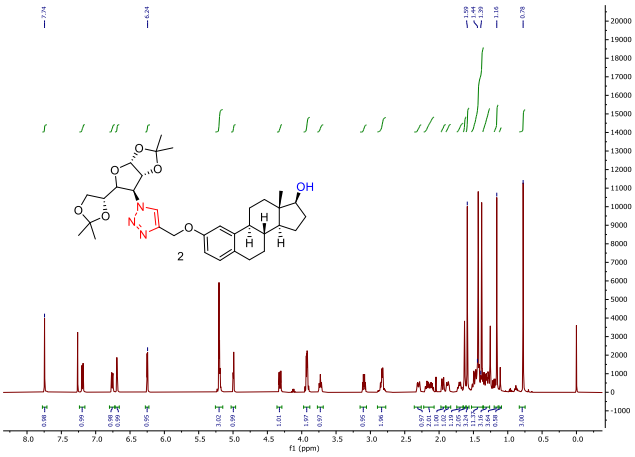


Figura 1. Espectro de RMN de ^{1}H del Glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol 1.

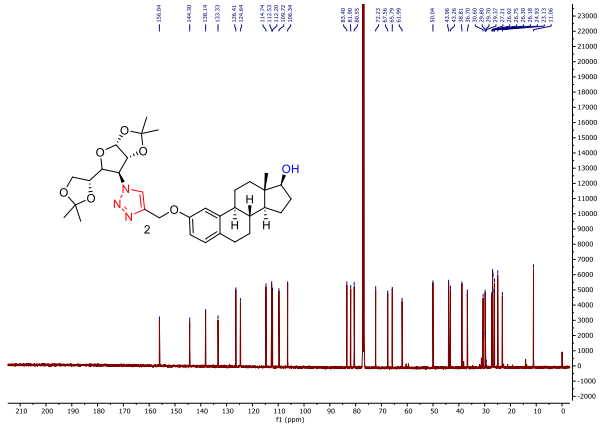
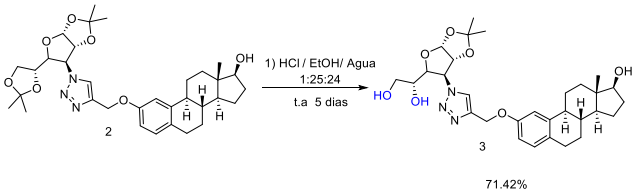


Figura 2. Espectro de RMN de ^{13}C del Glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol 1.

Tras haber obtenido el derivado estradiol **2**, se realizó la consiguiente desprotección de los carbonos 5 y 6, en condiciones acidas empleando una mezcla agua: etanol: HCl (25:24:1), llevando a cabo la reacción por 5 dias, logrando la obtención del diol triazolestradiol **3** (Esquema 2).



Esquema 2. Preparación del diol del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol 1**.**

La correspondiente caracterización del compuesto **3** se realizó, de igual manera, mediante espectroscopía IR y RMN. En el espectro IR (figura 4) pudo observarse una vibración a **3360 cm^{-1}**, correspondientes al grupo funcional O-H, que nos indican la desprotección de los carbonos 5 y 6 del compuesto azida, permitiendo comprobar de esta forma que el producto obtenido es el esperado.

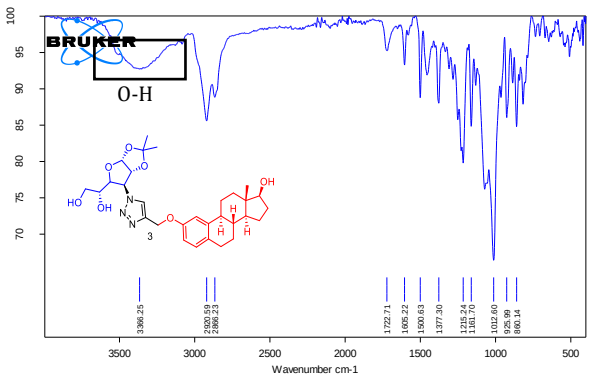


Figura 3. Espectro IR del diol glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol **3.**

En este caso tambien se llevó a cabo la determinación de la estructura mediante resonancia magnetica nuclear de hidrogeno donde se pudo observar un dezplazamiento en la señal correspondiente al hidrogeno alilico del anillo de triazol a 7.78 partes por millón y se ve la señal doble del hidrógeno anomérico en 6.23 partes por millón. En 1.58 y 1.37 se observan ya solo dos señales simples correspondientes a 3 hidrogenos pertenecientes al grupo isopropiliden de los carbonos 1 y 2 del carbohidrato, lo cual permitió confirmar que se habia llevado a cabo la desprotección de la posición 5 y 6 de la glucofuranosa. Tambien se llevo determino el espectro de RMN de carbono 13 donde se observan las 31 señales correspondientes al diol 4 (Figuras 4 y 5).

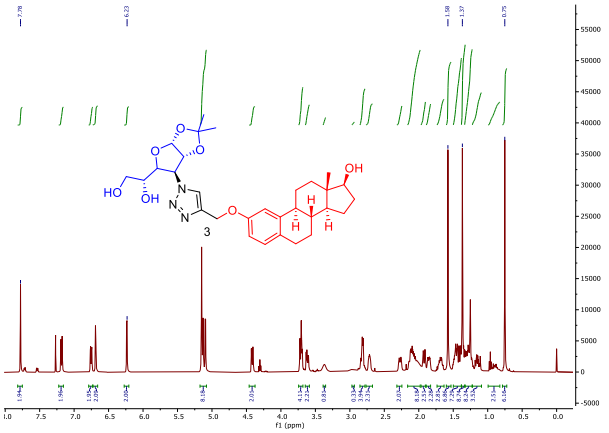


Figura 4. Espectro de RMN de ^{1}H del diol glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol **3.**

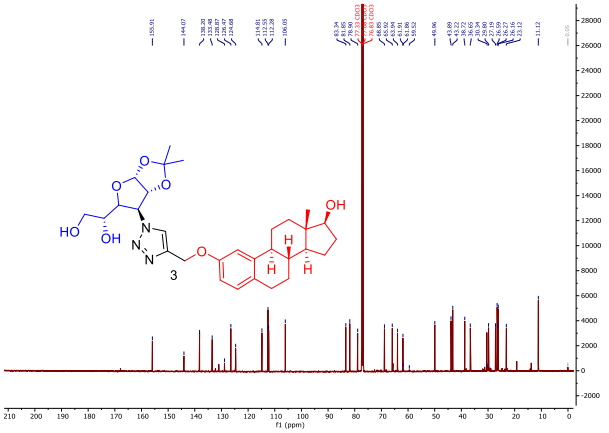


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C del diol glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D-glucofuranosa-triazol-estradiol **3.**

Conclusiones

En este trabajo se consiguió de manera eficiente y en buenos rendimientos la sintesis de un nuevo glicoconjugado que contiene un nucleo de triazol y un fragmento α-D-Glucofuranosilestradiol a partir 1:2, 5:6-Di-*O*-iso-propiliden-α-D-Glucofuranosatriazolestrona.

La caracterización de los compuestos intermedios y finales se determinaron mediante espectroscoipa de Infrarojo y resonancia magnetica nuclear de hidrogeno, carbono 13 y polarimetria.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la UAM-A. Al Departamento de Ciencias Básicas, por el análisis de espectroscopia de IR, así como a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrogeno y de carbono 13.

Referencias

De Souza MVN, da Costa CF, Facchinetti V, Gomes CRB, Pacheco PM. Advances in Triazole Synthesis from Copper-catalyzed Azide-alkyne Cycloadditions (CuAAC) Based on Eco-friendly Procedures. *Curr Org Synth*. 2019;16(2):244-257. doi: 10.2174/1570179416666190104141454. PMID: 31975674.

Farzad Zamani, Fatemeh M. Arlan, Ramin Javahershenas, Masoud Yarmohammadi, Rajender S. Varma, Esmail Doustkhah. (2022). Structural features of 1,4-benzodiazepines, Revista. Benzodiazepine-Based Drug Discovery, Elsevier, 9-34. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824516-3.00006-9

García Nicolás P., Ramírez Domínguez E., Santillán Baca R., Negrón Silva G. E., García Martínez C. (2022) Síntesis del glicoconjugado 1,2:5,6-diisopropiliden-α-D- glucofuranosa-triazol-estrona, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.* 8, 611-615.

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.

Hariri L, Rehman A. Estradiol. [Updated 2023 Jun 28]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2024 Jan-. Available from: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK549797/

Organic Chemical Portal (sin fecha). Click Chemistry Azide-Aljyne Cycloaddition, https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/click-chemistry.shtm

Ostlund T, Alotaibi F, Kyerematen J, Halaweish H, Kasten A, Iram S, Halaweish F. Triazole-estradiol analogs: A potential cancer therapeutic targeting ovarian and colorectal cancer. *Steroids.* 2022 Jan; 177:108950. doi: 10.1016/j.steroids.2021.108950. Epub 2021 Dec 18. PMID: 34933058.

Prieto G. A., Almaraz Nieves A., Valdez Rodríguez H., Camacho Arroyo I., Saqui Salces M., Villamar Cruz O., Neri Gómez T., Hernández Molina V. I. (2018). ¿Cómo actúan las hormonas esteroides? Revista *Educación Química*. 14(4), 196. https://doi.org/10.22201/fq.18708404e. 2003.4.66226

Stillwell W. (2016), An Introduction to Biological Membranes, Chapter 20, Bioactive Lipids, Elsevier, 453-478. ISBN 9780444637727, https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63772-7.00020-8.

Zheng, T., Rouhanifard, S.H., Jalloh, A.S., Wu, P. (2012). Click Triazoles for Bioconjugation. In: Košmrlj, J. (eds) Click Triazoles. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, vol 28. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/7081_2011_72

Síntesis de glicoconjugado feniltriazol-xilofuranosa derivado de α-D-glucofuranosa

González Murillo Iziel Saray, Ramírez Domínguez Elsie, García Martínez Cirilo

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02128. México.

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

Recibido:
16/mayo/2024

Aceptado:
25/noviembre/2024

Palabras clave:
1,2,3 triazoles,
glicoconjugado,
ciclo adición [3+2]

Keywords:
1,2,3 triazoles,
glycoconjugates,
[3+2] cycloaddition

RESUMEN

Los triazoles son un grupo importante de compuestos heterocíclicos que presentan actividad biológica intrínseca, la formación de este grupo de compuestos se lleva a cabo mediante una reacción de ciclo adición [3+2] catalizada por sales cobre, frecuentemente aplicada a la formación de 1, 2, 3 triazoles 1,4 disustuídos ya que poseen alta resistencia a la degradación metabólica, incluso bajo condiciones redox. Los glicoconjugados pueden sintetizarse a partir de azidas y propargil derivados de carbohidratos ya que se obtienen productos diastereomericamente puros debido a que los carbohidratos tienen centros estereogénicos definidos. En este trabajo se sintetizó el glicoconjugado feniltriazol-xilofuranosa, mediante una reacción de ciclo adición [3+2] catalizada por Cu (I), entre 3-azida-1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α–D-glucofuranosa y fenil acetileno comercialmente disponible.

ABSTRACT

Triazoles are an important group of heterocyclic compounds that present intrinsic biological activity, the formation of this group of compounds is through a [3+2] addition cycle reaction catalyzed by copper salts, frequently applied to the formation of 1,2,3-disubstituted triazoles since they possess high resistance to metabolic degradation, even under redox conditions. Glycoconjugates can be synthesized from azides and propargyl derivatives of carbohydrates since diastereomerically pure products are obtained due to the fact that carbohydrates have defined stereogenic centers. In this work, the glycoconjugate phenyltriazole-xylfuranose was synthesized by a Cu(I)-catalyzed cycloaddition reaction between 3-azide-1,2:5,6-Di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose and commercially available phenylacetylene.

Introducción

Los hidratos de carbono son biomoléculas conformadas por nitrógeno, azufre, hidrógeno, oxígeno, carbono y fosforo, se encuentran en abundancia en la naturaleza y una de sus características principales es que son excelentes constructores moleculares debido a que permiten ejecutar reacciones regio y estereoselectivas debido a su quiralidad intrínseca (Pimenta, 2007). A partir de la reacción "Click" se han sintetizado glicoconjugados e inhibidores enzimáticos donde el triazol une a dos fragmentos que pueden tener actividad biológica propia. (Sharma, et. al. 2014).

El desarrollo de la reacción de ciclo adición [3+2] azida-alquino catalizada por cobre ha permitido multiplicar reportes en donde los 1, 2, 3-triazoles cumplen una función importante para mimetizar enlaces y/o potenciar la actividad biológica para la obtención de glicoconjugados (Singh, et. al, 2016, Sharpless, 2003). Este trabajo describe una reacción de ciclo adición [3+2] catalizada por Cu (I) o también conocida como CuAAC, entre 3-azida-1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-□-D glucofura nosa **5,** que se obtuvo mediante cuatro reacciones consecutivas: oxidación, reducción estereoseletiva, formación del triflato y sustitución nucleofílica, a partir de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-□-D-glucofuranosa **1** comercialmente disponible. La reacción CuAAC de **5** con fenilacetileno también comercialmente disponible, generó el producto intermedio glicoconjugado **6**, que se transforma en el glicoconjugado final feniltriazol-xilofuranosa **8**, mediante una reacción de desprotección y posterior oxidación-reducción.

Metodología

Obtención de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa (3)

En un tubo sellado, dotado de un agitador magnético, se colocó 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (**1**) (1g, 3.84 mmol) obtenido de manera comercial, TBAHS (0.130, 0.38 mmol), y TEMPO (0.045g, 0.88 mmol), los cuales se disolvieron en 15 mL de una mezcla CH_2Cl_2/Sol. NaClO 13% (1:1 v/v) y se llevó a calentamiento a 35°C durante 30 minutos en agitación constante. Una vez pasado este tiempo se confirmó el termino de la reacción mediante CCF, posteriormente se retiró el tubo del calentamiento y se llevó a 0°C donde se adicionó $NaBH_4$ (0.14g, 3.70 mmol).

La reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente (25°C) durante 40 minutos siguiendo su progreso por CCF, se extrajo el crudo de reacción con CH_2Cl_2 y fue secado con Na_2SO_4 anhídro y evaporado bajo presión reducida.

Por último, el crudo fue purificado mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 1:1) obteniendose 0.800 g de un sólido blanco con p.f= 70-74 °C y con un 80% de rendimiento.

Obtención de 3-Azido-1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa (5)

En un matraz balón de 100 mL con agitador magnético y atmósfera de N_2 se agregó alofuranosa (3) (0.5g, 1.92 mmol) y se disolvió con 5mL de CH_2Cl_2 la mezcla de reacción se llevó a -10°C en agitación adicionando piridina (0.228g, 2.88 mmol) y se dejó agitando por 5 minutos. Posteriormente se añadió lentamente Tf_2O (0.648g, 2.29 mmol) y se continuó agitando la reacción durante 1 hora, tiempo durante el cual fue monitoreada por CCF. Con el intemediario (4) formado, se quitó el matraz del baño de hielo, se filtro el crudo de reacción y se evaporó mediante presión reducida. Se colocó nuevamente una barra magnética, y se agregó NaN_3 (0.374g, 5.76 mmol), TBAF (0.251g, 0.96 mmol), y 4 mL de DMF anhidra, la mezcla de reacción se reflujó a 70°C durante 1 hora, se extrajo el crudo con CH_2Cl_2 se secó con Na_2SO_4 anhídro. Finalmente se purificó el crudo mediante cromatografía en columna (SiO_2, Hex:AcOEt, 9:1) obteniendo 0.492 g como un aceite transparente (5) en un 90% de rendimiento. **RMN ^{1}H** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.32 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 3.98 (dd, *J* = 8.7, 4.5 Hz, 1H), 4.10 (m, 2H), 4.13 (dd, *J* = 8.7, 6.0 Hz, 1H), 4.23 (m, 1H), 4.62 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H). **RMN ^{13}C** (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 25.2, 26.1, 26.7, 26.9, 66.4, 67.6 73.0, 80.5, 83.4, 105.1, 109.6, 112.3.

Reacción CuAAC para la obtención del gliconjugado 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa-benciltriazol (6)

En un tubo de cultivo dotado de agitador magnético se colocó la 3-Azido-1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa ***5*** (0.150 g, 0.5257 mmol), CuI (0.04 g, 0.21 mmol), ascorbato de sodio, (0.009 g, 0.047 mmol), fenilacetileno(0.054 mL, 0.489), DIPEA (0.008 mL, 0.0464 mmol), estos reactivos se disolvieron en 1.5 mL de una mezcla Etanol:Agua (3:1), la reacción se mantuvo en agitación a 100°C durante 24 horas y fue monitoreada por CCF, al terminó de la reacción se filtró sobre celita, se empleó acetona como disolvente y se evaporó bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna con gel de sílice en un sistema Hexano: Acetato de etilo (8:1). Obteniéndose 0.169 g de **6** como un sólido blanco, con p.f= 145 °C y con un rendimiento del 83.45%. **RMN ^{1}H** (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.92 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.28 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.25 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 5.06 (d, *J* = 3.7 Hz,

1H), 4.36 (dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.96 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.22 (dt, *J* = 10.2, 5.4 Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.22 (s, 3H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.36, 130.33, 128.92, 128.34, 125.78, 121.55, 112.55, 109.75, 106.39, 83.46, 80.57, 77.30, 77.05, 76.79, 72.34, 67.56, 65.76, 27.02, 26.79, 26.21, 25.12.

Obtención del diol glicoconjugado 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa-benciltriazol (7)

En un matraz esférico de 100 mL dotado de agitador magnético, se colocó el triazol **6** (0.05 g, 0.129 mmol) y se disolvió en 10 mL de una mezcla de HCl/EtOH/H_2O (1:25:24), la reacción se dejó en agitación durante 3 días y se monitoreo mediante CCF, una vez consumida la materia prima al crudo de reacción resultante se llevó a un pH=7 adicionando solución saturada de bicarbonato de sodio, y se extrajó con acetato de etilo (3 x 15 mL), la fase orgánica se evaporó bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó en un sistema Hexano:Acetato (2:1). Obteniéndose 0.036g de **7**, como un sólido blanco, con p.f= 210 °C y con un rendimiento del 80%. **RMN ^{1}H** (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (s, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.28 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.18 (dd, *J* = 10.7, 3.5 Hz, 2H), 4.46 (dd, *J* = 9.5, 3.5 Hz, 1H), 3.83 – 3.61 (m, 3H), 2.86 (s, 1H), 1.63 (s, 3H), 1.39 (s, 3H).

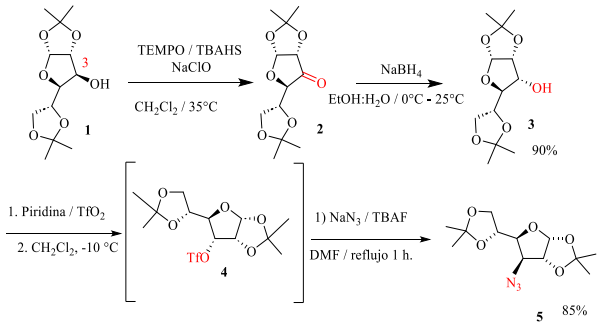
Síntesis del gliconjugado1,2- *O*- Isopropiliden-α-D-xilofuranosabenciltriazol *(8)*

En un matraz esférico de 25 mL dotado de un agitador magnético, se colocó el diol **7** (0.07 g, 0.021 mmol) y se disolvió en 3 mL de una mezcla EtOH:Agua (2:0.5), posteriormente se agregó $NaIO_4$ (0.058g, 0.271 mmol), la reacción se dejó en agitación durante 45 minutos y después de corroborar por CCF la desaparición de materia prima. A el crudo de reacción se adicionó $NaBH_4$ (0.016 g, 0.422 mmol) y se agregó 0.5 mL de etanol, la reacción se dejó en agitación durante una hora y al comprobar la desaparición de la materia prima mediante CCF, el crudo de reacción se evaporó el etanol y se extrajó con acetato de etilo (3x15 mL).

La fase orgánica se evaporó a presión reducida en el rotavapor. El crudo de reacción se purificó mediante cromatográfica en columna soportada en sílice gel en un sistema Hexano: Acetato de etilo, 2:1. Obteniéndose 0.048 g de **8**, como un sólido blanco, con p.f= 215 °C y con un rendimiento del 75.75 %. **RMN ^{1}H** (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.80 (s, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 1H), 6.28 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.19 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 5.11 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.67 (ddd, *J* = 7.2, 5.8, 3.8 Hz, 1H), 3.60 (dd, *J* = 11.3, 5.9 Hz, 1H), 3.14 (dd, *J* = 11.4, 7.2 Hz, 1H), 2.21 (s, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.39 (s, 3H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.86, 129.98, 128.95, 128.52, 125.80, 120.31, 112.70, 105.57, 83.79, 79.16, 77.31, 77.06, 76.80, 65.64, 59.59, 26.64, 26.24.

Resultados y discusión

Este trabajo inicio preparando el fragmento azida necesario para poder llevar a cabo la reacción de ciclo adición [3+2]. A partir de 1,2:5,6-di-*O*- isopropiliden-α-D glucofuranosa **1**, mediante una reacción de oxidación empleando TEMPO e hipoclorito de sodio donde se obtiene la cetona **2** como intermediario, el cual se reduce con borohidruro de sodio en una mezcla etanol/agua donde se logró invertir la configuración del carbono 3 con un rendimiento del 90%, posteriormente fue necesario activar a la alofuranosa **3**, para promover una reacción de sustitución nucleofílica S_N2 empleando anhídrido tríflico (TfO_2.), piridina en diclorometano a -10 °C Una vez confirmado la transformación del derivado **3**. A partir del triflato **4**, se convirtió en la β-azida **5**, mediante una reacción S_N2 con azida de sodio, fluoruro de tetrabutil de amonio (TBAF) en dimetilformamida (DMF) a reflujo durante una hora accediendo al fragmento **5** en 85% (Esquema 1).



Esquema 1. Obtención de 3-β azida 5.

La corroboración del compuesto 3-β azida **5** se llevó a cabo mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno mostrado en la figura 1.

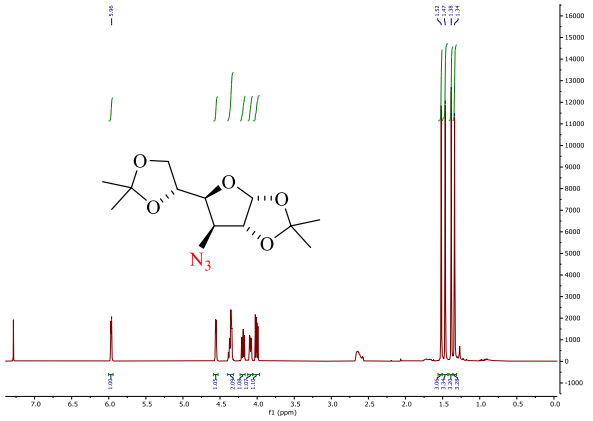
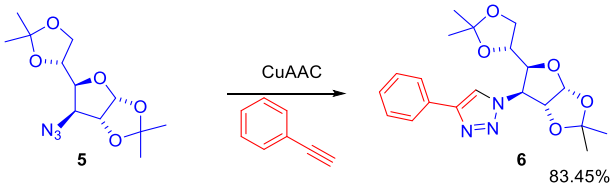


Figura 1. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno de 3-β azida 5.

En la figura 1 se pudo observar una señal doble en 5.96 ppm que integra para un hidrógeno perteneciente al carbono anomérico del carbohidrato, así como también 4 señales simples que integran para 3 hidrógenos cada una correspondientes a los grupos metilos de los isopropilidenos en los carbonos 1, 2 y 5, 6. Una vez obtenida la azida **5**, esta fue tratada bajo condiciones CuAAC y el alquino terminal fenil acetileno comercialmente disponible, obteniéndose el 1, 2, 3 triazol disustituido **6**, con un rendimiento del 83.45% (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis del producto intermedio (primer glicoconjugado) **6**, mediante una reacción CuAAC del azida orgánico **5** con el alquino terminal comercial fenilacetileno.

La elucidación de **6** también se realizó mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno donde se observó una señal simple que integra para un hidrógeno en 7.92 partes ppm correspondiente al hidrógeno del anillo del 1, 2, 3 triazol y una señal doble en 6.28 partes ppm perteneciente al carbono anomérico del carbohidrato y se resaltan 4 señales simples de 1.61, 1.46, 1.39 y 1.21 ppm que integran para 3 hidrógenos cada una que pertenecientes a los grupos metilo lo cual se exhibe en la figura 2.

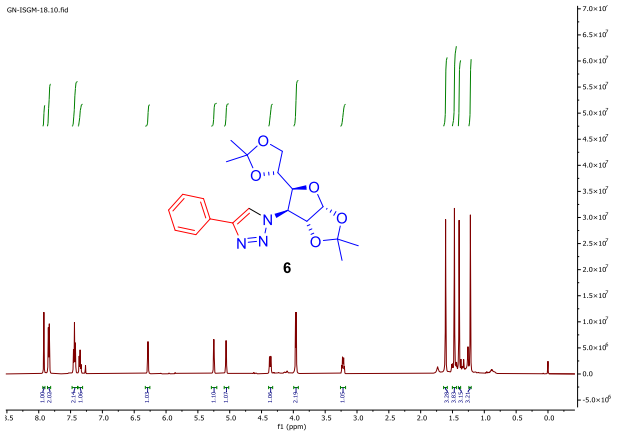
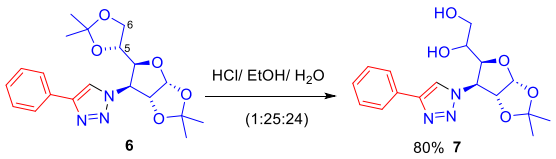


Figura 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno de 6.

A partir del 1, 2, 3 triazol disustituido **6**, se prosiguió a realizar la desprotección en medio ácido de los carbonos 5 y 6 para la obtención de glicoconjugado **7,** mediante una mezcla HCl / EtOH/Agua (1:25:24). (Carrasco, et. al, 2020) (Esquema 5).



Esquema 3. Desprotección parcial del glicoconjugado **6.**

A través de resonancia magnética nuclear de hidrogeno se llevó el análisis del diol 7, donde se observó la aparición de solo dos señales simples en 1.41 y 1.62 ppm correspondientes a los metilos del carbono 1 y 2 y ya no se observan las dos señales también de los metilos de los carbonos 5 y 6 como consecuencia de llevar a cabo la reacción de desprotección en medio ácido, las demás señales pertenecen a la estructura del triazol-carbohidrato (Figura 3).

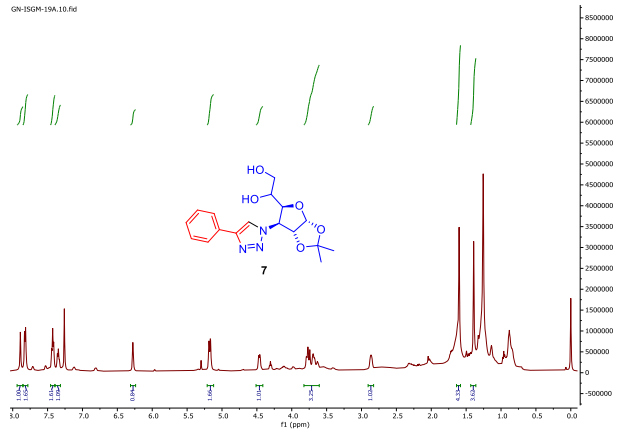
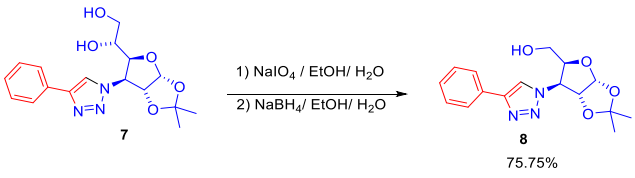


Figura 3. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, del diol 7.

Una vez obtenido el diol **7** se llevó a cabo una reacción de ruptura oxidativa empleando como agente oxidante periodato de sodio en una mezcla etanol/agua (2:0.5), seguido de la reducción con borohidruro de sodio generando de esta forma el glicoconjugado xilofuranosa **8** (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción de oxidación-reducción de 7.

La caracterización del derivado triazol xilofuranosa **8** se realizó también mediante resonancia magnética nuclear de hidrogeno donde se observó una señal en 7.79 ppm perteneciente al hidrogeno vinílico del triazol.

Así como se puede apreciar claramente solo dos señales en 1.63 y 1.39 ppm pertenecientes al grupo isopropilideno de los carbonos 1 y 2 del carbohidrato, así como las señales de los 12 hidrógenos restantes pertenecientes al 1, 2, 3 triazol **8**. La elucidación también se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear de carbono 13 donde se observan en 26.24 y 26.64 partes ppm de los carbonos pertenecientes al dioxolano de la xilofuranosa, en 83.79 ppm el carbono anomérico y en 147.86 ppm el carbono cuaternario alílico perteneciente al anillo triazólico (Figura 4 y 5).

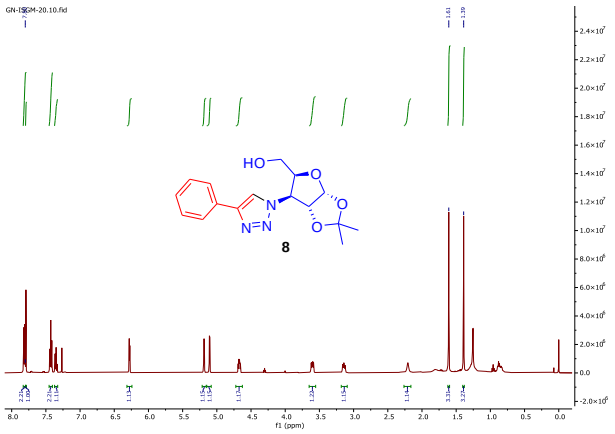


Figura 4. Espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno de **8**.

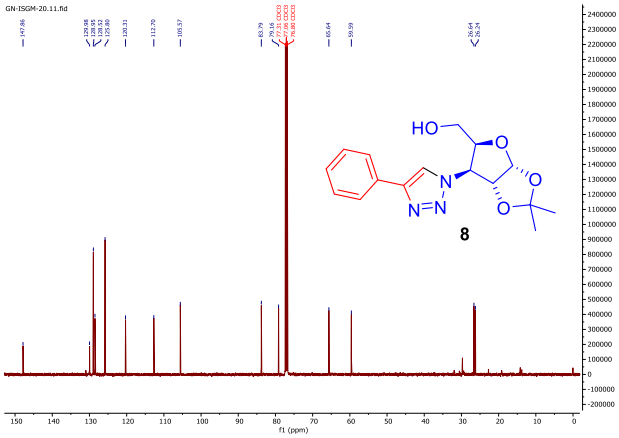


Figura 5. Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono del derivado xilofuranosa 8.

Conclusiones

Se sintetizó un primer diol glicoconjugado 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa-benciltriazol **7** mediante una reacción de ciclo adición [3+2] catalizada por cobre (I) y su posterior hidrólisis ácida, del precursor glicoconjugado **6** y un segundo glicoconjugado 1,2-Isopropiliden-α-D-xilofuranosabenciltriazol **8**, mediante una secuencia de reacciones de ruptura oxidativa-reducción.

Todos los intermediarios fueron caracterizados mediante espectroscopía de Infrarrojo y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y de carbono 13.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la UAM-A. Al Departamento de Ciencias Básicas, por el análisis de espectroscopia de IR, así como a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrogeno y de carbono 13.

Referencias

Carrasco S. M. A., Sánchez E. A., Ramírez D. E., López M. R., González S. L., Negrón S. G. E., *. (2020). *Revista Internacional de Docencia e Investigación en Química*. 6: 2448-6663.

Kolb H. C., Sharpless K. B., (2003). The Growing Impact of Click Chemistry on Drug Discovery. *Drug Discovery Today*, 8: 1128–1137.

Lambu M. R., Hussain A., Sharma D. K., Yousuf S. K., Singh B., Tripathi A. K., Mukherjee D. (2014). Synthesis of C-Spiro-Glycoconjugates from Sugar Lactones via Zinc Mediated Barbier Reaction. *RSC Adv*. 4: 11023–11028.

Pimenta D.C., Lebrun I. (2007). Cryptides: Buried secrets in proteins. *Peptides.* 28: 2403-2410.

Tiwari V. K., Mishra, B. B.; Mishra, K. B.; Mishra, N.; Singh, A. S.; Chen, X. (2016). Cu(I)-Catalyzed Click Reaction in Carbohydrate Chemistry. *Chem. Rev*. 116, 3086–3240.

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Síntesis del péptido cíclico MT-II metilado y acoplado a un heteroátomo de pirazol con posible actividad antitumoral

Castañón-Alonso Sandra Luz[1,6*], Castañón Alonso Edith[2], Garzón Trinidad Javier Antonio[3], Hernández Ochoa Beatriz[1], Rocha Ramírez Luz María[4], Islas-Jácome Alejandro[5]

[1]Laboratorio de Investigación en Inmunoquímica, Unidad de Investigación en Inmunología Proteómica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Calle Dr. Márquez Nº 162, Col. Doctores, Delegación Cuauhtémoc, Ciudad de México C.P. 06720, México.
[2]Posgrado de Endoperiodontología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida de los Barrios 1, Col. Los Reyes Iztacala Tlalnepantla, Estado de México C.P. 54090, México.
[3]Especialización en Endoperiodontología, División de Investigación y Posgrado. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida de los Barrios 1, Col. Los Reyes Iztacala Tlalnepantla, Estado de México C.P. 54090, México
[4]Laboratorio de Investigación en Enfermedades Infecciosas, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Calle Dr. Márquez Nº 162, Col. Doctores, Delegación Cuauhtémoc, Ciudad de México C.P. 06720, México.
[5]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química-CBI, Área de Inorgánica. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.
[6]Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales, Av. Vasco de Quiroga 4871, Col. Santa Fe Cuajimalpa, Cuajimalpa de Morelos, C.P. 05348, Ciudad de México.

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

Recibido:
15/mayo/2024

Aceptado:
14/octubre/2024

Palabras clave:
Pirazol,
melanotan II (MT-II),
actividad antitumoral

Keywords:
Pyrazole,
melanotan II (MT-II),
antitumor activity

RESUMEN

La presencia de receptores de α-MSH: en células de melanoma, han llevado a los investigadores a explorar el uso de análogos de α-MSH como lo es el Melanotan II (MT-II) con la secuencia peptídica: (Ac-Nle-cyclo[Asp-His-DPhe-Arg-Trp-Lys]-NH_2) anclados a heteroátomos, en nuestro caso de pirazol (Pz) para el diagnóstico o la terapia del melanoma. Resultados favorables sobre el uso de péptidos cíclicos anclados a quelantes bifuncionales, nos llevó a considerar el desarrollo de una nueva clase de análogos específicos de α-MSH unidos a un tipo de pirazol que puedan ser probados contra el melanoma y otros tipos de cáncer basados en el péptido MT-II. Se utilizó la técnica de síntesis de péptidos en fase sólida (SPPS) y las técnicas de Fukuyama y Mitsunobu para le metilación del ciclopéptido, para el compuesto de pirazol se realizó por síntesis orgánica convencional.

ABSTRACT

The presence of α-MSH receptors in melanoma cells has led researchers to explore the use of α-MSH analogues such as Melanotan II (MT-II) with the peptide sequence: (Ac-Nle- cyclo[Asp-His-DPhe-Arg-Trp-Lys]-NH_2) anchored to heteroatoms, in our case pyrazole (Pz) for the diagnosis or therapy of melanoma. Favorable results on the use of cyclic peptides anchored to bifunctional chelators led us to consider the development of a new class of specific analogs of α-MSH linked to a type of pyrazole that can be tested against melanoma and other types of cancer based on the MT-II peptide. The solid phase peptide synthesis (SPPS) technique and the Fukuyama and Mitsunobu techniques were used for the methylation of the cyclopeptide, for the pyrazole compound it was carried out by conventional organic synthesis.

Introducción

El Cáncer 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.

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.

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 también exhibir un amplio espectro de actividades biológicas tales como antimicrobial (Leader et al., 2008), antiviral y actividades anticancerígenas (Hancock et al., 2008).

La síntesis de nuevos receptores de melanotropina está adquiriendo selectividad y propiedades farmacológicas mejoradas, tales como la estabilidad metabólica, biodisponibilidad y la rigidez conformacional que son adecuados para las aplicaciones médicas de estos compuestos. Con la creación de ligandos peptídicos, una posibilidad de obtener estas propiedades es la *N*-metilación de los enlaces de amida, ya que la sustitución de protones de amida con grupos metilo puede resultar un subtipo de selectividad en el receptor (Doedens et al., 2010).

Resultados favorables sobre el uso de péptidos cíclicos unidos con heteroátomos con el grupo funcional quelante bifuncional de pirazol, nos llevó a considerar el desarrollo de una nueva clase de análogos específicos de α-MSH contra el melanoma y otros tipos de cáncer basados en el péptido MT-II.

El Melanotan II (MT-II), es un análogo de la lactama cíclica de α-MSH (Ac-Nle-cyclo[Asp-His-DPhe-Arg-Trp-Lys]-NH_2), es un péptido agonista muy potente y estable utilizado en gran medida en la caracterización de los receptores de melanocortina, (Raposinho et al., 2008).

En trabajos anteriores se han reportado la síntesis y caracterización de péptidos conjugados, cíclico (pz-βAla-Nle-ciclo [Asp-His-D-Phe-Arg-Trp-Lys]-NH_2) y lineal (pz-β-Ala-Nle-Asp-His-D-Phe-Arg-Trp-Lys-NH_2) (Raposinho et al., 2008).

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 et al., 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 et al., 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 demuestran 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., 1983).

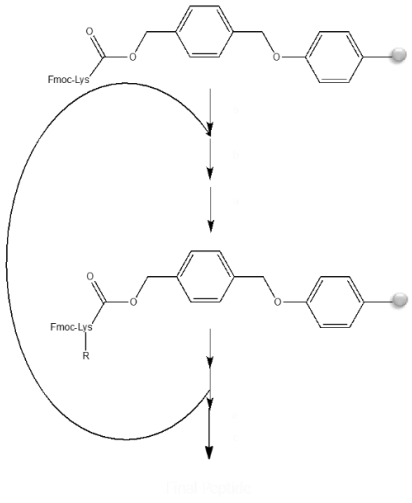
Una de las técnicas sugeridas para mejorar la estabilidad enzimática de los péptidos es la *N*-metilación, existe un método simplificado que permite la *N*-metilación múltiple rápida y eficiente de péptidos sobre un soporte sólido (Birón et al., 2008).

Los péptidos que contienen N^{α}-metil aminoácidos exhiben 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 de *N*-metilados usando síntesis de péptidos en fase sólida Fmoc (Birón et al., 2005).

Se puede contemplar al Trp, Lys, Phe, Arg en la secuencia sintética de un péptido de cualquier tamaño de la cadena y que han sido aplicados como agente antitumoral de un tipo de cáncer entre otros y algunos aminoácidos metilados (Shaun et al., 2017; Mackinnon et al., 1999; Grieco et al., 2006; Mayorov, 2008).

En este trabajo de investigación, informamos nuestros resultados sobre la síntesis del derivado **I** (**Esquema 1**) a través de la Síntesis en Fase Sólida (SPPS), que contiene un núcleo de pirazol y un ciclopéptido metilado unido al pirazol, con posible actividad biológica.

Se presenta a continuación un esquema de la síntesis que se llevó a cabo 20% piperidine en NMP; 3 eq. HOBT/HBTU/Fmoc-aa, 6eq. DIPEA; 95% TFA, 2.5% H_2O, 2.5% TIS.



Esquema 1. Síntesis en Fase Sólida (SPPS).

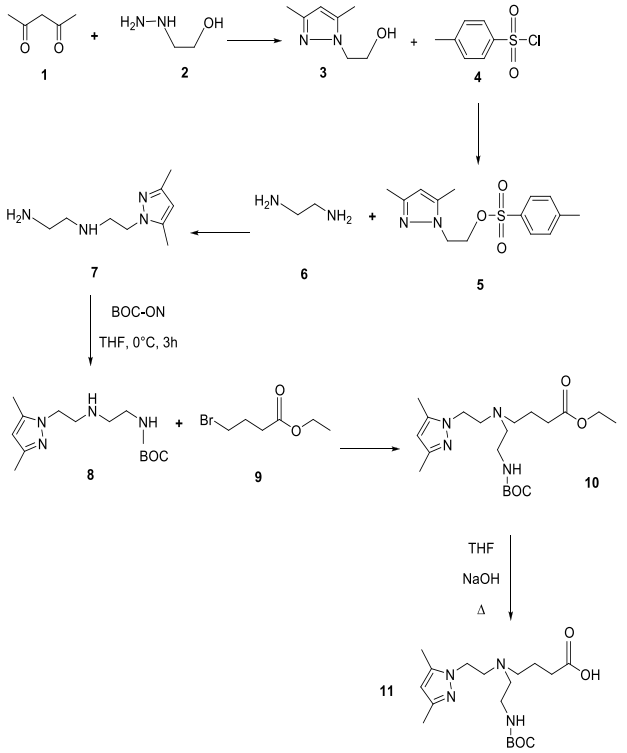
Metodología

Materiales e Instrumentación

Los reactivos se adquirieron de Sigma Aldrich y se usaron tal como se recibieron. La espectroscopía de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se realizó en un equipo Bruker de 400 MHz Sample Jet Avance III 400.

Síntesis del derivado de pirazol

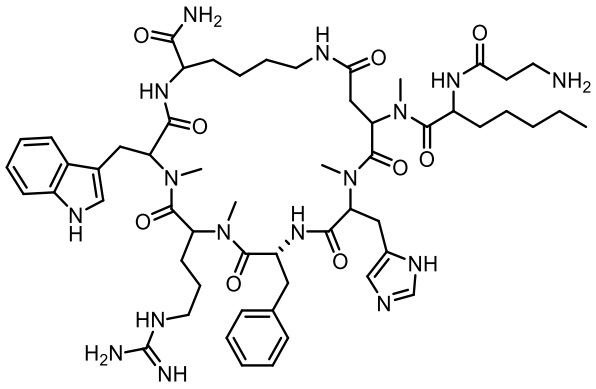
La síntesis se inició con la preparación del primer derivado de pirazol a partir de la 2,4-pentanodiona, el cual actúa como dielectrófilo y la 2-hidroxietilhidrazina actúa como dinucleófilo. El hidroxipirazol formado se hizo reaccionar con el cloruro de *p*-toluensulfonilo (cloruro de tosilo, *p*-TosCl) y se generará el éster tosilato a través de una reacción SN_2. El tosilato obtenido se trató con una base de etilendiamina y por medio de una sustitución nucleofílica se formó el pirazol diamínico. El compuesto fue protegido con BOC-ON para proteger a la amina primaria. Una vez protegido este compuesto, se hizo reaccionar con etil 4-bromobutirato para obtener el compuesto esterificado. Este último se someterá a una hidrólisis básica, generando el derivado de pirazol final. Se siguió la metodología publicada anteriormente (Alves et al., 2005). El producto de reacción obtenido fue un aceite amarillo, con un rendimiento del 35 %. ^{1}H RMN (400 MHz, DMSO-d6) δ (ppm): 2.49 (t, 2H, J= 1.8 Hz), 3.61 (t, 4H, J=2.2 Hz), 4.34 (t, 4H, J= 5.2 Hz), 4.85 (d, 4H, J= 2.4 Hz), 6.47 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 6.93 (d, 2H, J= 9.2 Hz), 7.01(d, 4H, J= 9.2 Hz), 7.56 (d, 1H, J= 8.0 Hz),7.64 (d, 2H, J = 9.2 Hz), 7.73 (d, 1H, J= 8.4 Hz), 7.81 (d, 2H, J= 9.2 Hz), 8.22 (d, 2H, J= 8.4 Hz). **(Esquema 2).**



Esquema 2. Síntesis del compuesto organometálico tipo pirazol.

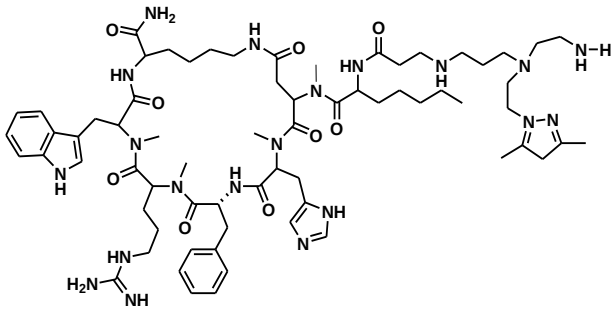
Síntesis del ciclopéptido metilado-pirazol: β-Ala-Nle-cyclo[Asp(Me)-His(Me)-D-Phe-Arg(Me)-Trp(Me)-Lys]-NH_2 (Mayorov, 2006).

Se utilizó la técnica de síntesis de péptidos en fase sólida (SPPS) y las técnicas de Fukuyama y Mitsunobu para le metilación del ciclopéptido, para el compuesto de pirazol, se obtuvo por la síntesis orgánica, inorgánica y organometálica. La preparación del péptido cíclico metilado se obtuvo mediante la síntesis en fase sólida. Posteriormente se llevó a cabo el acoplamiento del péptido con el compuesto de pirazol y finalmente se realizó la reacción con el biquelato. La preparación del péptido cíclico metilado se hizo mediante síntesis en fase sólida a través de la técnica de Merrifield, utilizando aminoácidos N^{α}-Fmoc. Se sintetizó la cadena peptídica: β-Ala-Nle-ciclo[Asp(Me)-His(Me)-DPhe-Arg(Me)-Trp(Me)-Lys]-NH_2. **(Esquema 3)** de la siguiente manera: Se inició con la activación de la resina removiendo el grupo protector con piperidina/NMP, se realizó el acoplamiento del primer aminoácido y en la posición de los aminoácidos donde haya una metilación, se realizó bajo las condiciones de Fukuyama y Mitsunobu, después del acoplamiento del sexto aminoácido, los grupos protectores de los aminoácidos laterales fueron removidos y la formación del anillo de la lactama se llevó a cabo por ciclización intramolecular y se continuó con el acoplamiento de los últimos aminoácidos lineales. Para cada acoplamiento y desprotección de los aminoácidos se hizo la prueba de Kaiser.



Esquema 3. Síntesis del ciclopéptido: β-Ala-Nle-ciclo[Asp(Me)-His(Me)-D-Phe-Arg(Me)-Trp(Me)-Lys]-NH_2.

Posteriormente se llevó a cabo el acoplamiento del péptido con el compuesto biquelato de pirazol-diamino para obtener el péptido: Pz-β-Ala-Nle-ciclo[Asp(Me)-His(Me)-DPhe-Arg(Me)-Trp(Me)-Lys]-NH_2. **Esquema 4.**



Esquema 4. Síntesis del ciclopéptido: Pz-β-Ala-Nle-ciclo[Asp(Me)-His(Me)-D-Phe-Arg(Me)-Trp(Me)-Lys]-NH_2.

Separación de resina e hidrólisis del péptido

La resina fue separada del péptido agregando 5 mL de ácido trifluoro acético (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.

Resultados y discusión

Se utilizó la técnica de síntesis de péptidos en fase sólida (SPPS) y las técnicas de Fukuyama y Mitsunobu para la metilación del ciclopéptido, el compuesto de pirazol, se obtuvo por síntesis orgánica, inorgánica y organometálica.

La *N*-metilación de los dipéptidos con DBU y sulfato de dimetilo no involucra racemizacion. Cuando 3 equiv del reactivo menos caro (DBU) y 10 equiv de sulfato de dimetilo en NMP fueron usados, la reacción fue completada en solo 5 minutos. Este método es eficiente, la única excepción fue con la His(Trt), ya que en síntesis previas mostró en la *N*-metilación en la cadena lateral una inexplicable pérdida del grupo protector tritilo.

Para superar este problema, se usó el procedimiento de Mitsunobu, aunque requiere cambio de disolvente de NMP a THF.

Ambos procedimientos de *N*-metilación son muy eficientes y son completados en 5 y 10 minutos. Un punto positivo acerca de la metodología con DBU en la *N*-metilación, es que no hay un cambio de disolvente, ya que la reacción es hecha en NMP. Por otra parte, la N-metilación bajo las condiciones de Mitsunobu necesita THF seco, y el cambio de disolvente tiene que hacerse.

Una ventaja importante del grupo protector o-NBS es que la desprotección con mercaptoetanol es selectiva para los derivados *N*-metilados y no procede cuando la amina protegida no se alquila.

El grupo protector o-NBS puede ser fácil y selectivamente removido con mercaptoetanol y DBU in 30 min.

La racemización de N$^{\alpha}$-metil aminoacido *N*-protegido durante la formación del enlace peptídico con acoplamiento anhídrido mezclado ha sido reportado. Se esperaba que la racemización fuera menos importante cuando se utiliza benzotriazol, basado en el acoplamiento del reactivo TBTU en combinación con HOBt en la presencia de una base débil. Acoplamientos en el péptido *N*-metilado unido a la resina se puede lograr con HATU/HOAt (Birón et al., 2005).

Espectro de ^{1}H RMN del pirazol

En el espectro de ^{1}H RMN se observan las señales correspondientes al último compuesto de pirazol sintetizado para ser acoplado al ciclopéptido.

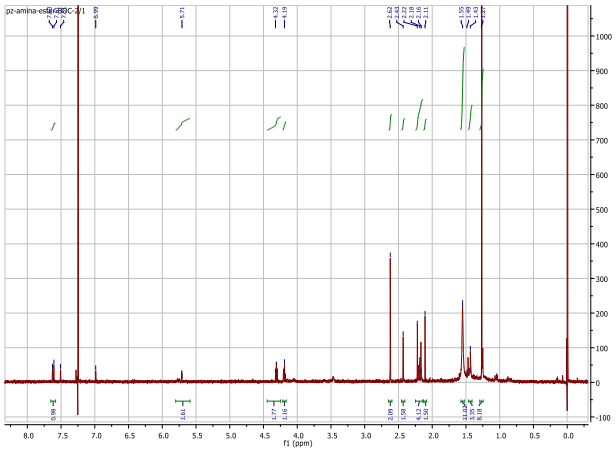


Figura 1. ^{1}HRMN del pirazol en $CDCl_3$ 400MHz**.**

Espectroscopía de masas del Pz-ciclopéptido metilado I.

Como caracterización espectroscópica del compuesto final, se caracterizó por espectrometría de masas acoplado y se aprecia un ión molecular en 1445.84 g/mol y un pico base de 444.1 g/mol. (Figura 2)

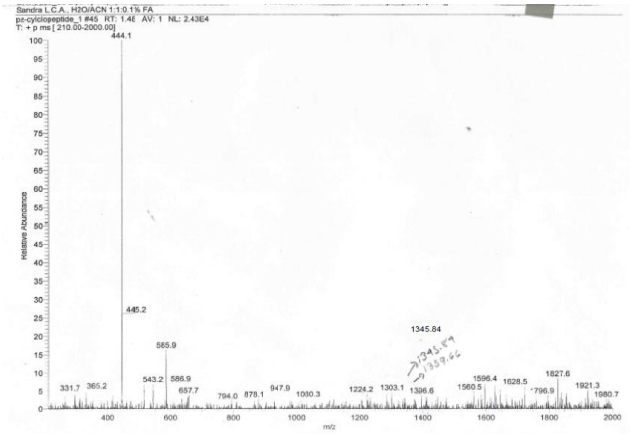


Figura 2. Espectro de masas del Pz-ciclopéptido metilado **I**.

Conclusiones

Se obtuvo un compuesto organometálico del tipo pirazol y un péptido cíclico metilado mediante rutas sintéticas eficientes, esto permitirá demostrar la posible acción biológica en la determinación de sus propiedades anticancerígenas. El péptido cíclico metilado se obtuvo por medio de la técnica de síntesis en fase sólida. Posteriormente, se llevó a cabo el acoplamiento del péptido con el compuesto de pirazol.

Se sintetizó un compuesto organometalicó del tipo pirazol, cada etapa de reacción fue identificada y caracterizada por ^{1}H RMN and ^{13}C RMN. Un péptido cíclico metilado fue obtenido, el cual se acopló a una molécula del tipo pirazol, este se purificó por HPLC y se separaron dos diferentes productos, los cuales fueron identificados por espectrometría de masas, se les harán pruebas biológicas contra el melanoma y otros tipos de cáncer.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la beca por la estancia de posdoctorado internacional otorgada por CONACyT con Referencia: CVU No.162415 y al proyecto de FONDOS FEDERALES–México (Grant HIM-2022-051 FF) por el apoyo financiero al Dr. Victor Hruby por el apoyo y permitirme trabajar en su grupo de investigación durante mi estancia posdoctoral en la Universidad de Tucson Arizona en el departamento de bioquímica.

Referencias

American Cancer Society. (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. *Journal of medicinal chemistry*, 32(12), 2555-2561. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jm00132a010?casa_token=KHWPumVstY0AAAAA:2UcE8vDH-nd2FT1m fjOsVN-p0VyC6VFkdR9Gf1RkEG_h_OREZsgPK5PuZouFU yHJRrG5aM1GqcHV4Y7VbA

Alves, S., Paulo, A., Correia, J. D., Gano, L., Smith, C. J., Hoffman, T. J., & Santos, I. (2005). Pyrazolyl derivatives as bifunctional chelators for labeling tumor-seeking peptides with the fac-[M (CO) 3]+ moiety (M= 99mTc, Re): synthesis, characterization, and biological behavior. Bioconjugate chemistry, 16(2), 438-449. https://doi.org/10.1021/bc0497968

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. Angewandte Chemie International Edition, 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. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(13), 5183-5189. https://doi.org/10.1021/jo050477z

Doedens, L., Opperer, F., Cai, M., Beck, J. G., Dedek, M., Palmer, E., ... & Kessler, H. (2010). Multiple N-methylation of MT-II backbone amide bonds leads to melanocortin receptor subtype hMC1R selectivity: pharmacological and conformational studies. *Journal of the American Chemical Society,* 132(23), 8115-8128. https://doi.org/10.1021/ja101428m

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. *Proceedings of the national Academy of Sciences,* 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.

Krieger, D.T. (1983). Brain peptides: what, where, and why?. Sciece, 222(4627), 975-985. DOI: 10.116/science.6139875

Leader, B., Baca, Q. J., & Golan, D. E. (2008). Protein therapeutics: a summary and pharmacological classification. *Nature reviews Drug discovery*, 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. *British journal of cancer*, 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. *Journal of medicinal chemistry*, 51(2), 187-195. https://es.unesco.org/news/nuevos-datosrevelan-que-mundo-cada-tres-adolescentes-sufre-acoso-escolar

Raposinho, P. D., Xavier, C., Correia, J. D., Falcao, S., Gomes, P., & Santos, I. (2008). Melanoma targeting with α-melanocyte stimulating hormone analogs labeled with fac-[99m Tc (CO) 3]+: effect of cyclization on tumor-seeking properties. JBIC *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 13, 449-459. https://doi.org/10.1007/s00775-007-0338-3

Química de Superficies

Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno y fósforo

Díaz Martínez Daniel Eduardo[1], Palacios Grijalva Laura Nadxieli[1], Martínez Jiménez Anatolio[2], Guzmán González Gregorio[3]

[1]Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de posgrado, Av. Instituto Tecnológico s/n, La Comunidad, 54070 Tlalnepantla, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc, Iztapalapa, 09340 Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: laura.pg@tlalnepantla.tecnm.mx

ORCID *: 0000-0002-5615-5672

Recibido:
29/abril/2024

Aceptado:
10/septiembre/2024

Palabras clave:
Oxido de grafeno,
óxido de grafeno reducido,
dopaje

Keywords:
Graphene oxide,
reduced graphene oxide,
doping

RESUMEN

El óxido de grafeno (GO) fue sintetizado mediante el método de Hummers y dopado con nitrógeno y fósforo, posteriormente se llevó a cabo una reducción térmica en los materiales antes descritos. La caracterización estructural del material se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), para verificar la estructura cristalina del material puro, dopado y por reducción. Este estudio dará a conocer la cristalinidad de los materiales, así como el efecto de la presencia del agente dopante y el aumento o disminución de los picos característicos de cada material, este resultado es un aporte a la factibilidad de los análisis de resistencia a la transferencia de carga en aplicaciones de baterías de iones de litio.

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) was synthesized using the Hummers method and doped with nitrogen and phosphorus. Subsequently, a thermal reduction was carried out on the previously described materials. The structural characterization of the material was performed using X-ray diffraction (XRD) to verify the crystalline structure of the pure, doped, and reduced material. This study will reveal the crystallinity of the materials, as well as the effect of the dopant agent and the increase or decrease in the characteristic peaks of each material. This result contributes to the feasibility of analyzing charge transfer resistance in lithium-ion battery applications.

Introducción

El cátodo, también conocido como el electrodo positivo, es un componente esencial de una batería de ion de litio. Su función principal es absorber iones de litio durante el proceso de descarga, sus materiales y características tienen un impacto significativo en el rendimiento global de la batería. Debido a la inestabilidad de la forma elemental de litio, se suele emplear un material activo como el óxido de litio. En este óxido, se encuentran los iones de litio. Los cátodos comúnmente están compuestos por materiales de óxido de litio, como $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$ y $LiCoO_2$ (T. Chen, et al 2020).

Los materiales de carbono no solo presentan beneficios derivados de estados superficiales abundantes, estructuras diversas, fuerte capacidad de control y estabilidad química, sino que también destacan por sus propiedades sobresalientes en transporte eléctrico y actividad superficial elevada. De este modo, los materiales de carbono han emergido como opciones ideales para diversos dispositivos de almacenamiento de energía, generando un extenso interés en investigaciones relacionadas con el almacenamiento de energía (M. Wu, et al 2020).

El uso de nitrógeno como dopante ha sido extensamente estudiado para alterar las características ópticas y electrónicas del oxido de grafeno (GO) y del oxido de grafeno reducido (rGO). Los defectos asociados al nitrógeno generados en el grafeno mejoran su actividad electroquímica y reducen el óxido de grafeno. (Kumar, M.P, et al 2014). El proceso de dopaje con nitrógeno incrementa la cantidad de portadores de carga en el material gracias a la contribución de los electrones de nitrógeno al sistema π del grafeno. La naturaleza de los grupos de nitrógeno desempeña un papel crucial en el desempeño electroquímico de los materiales dopados con N. Los grupos piridínicos (N6), pirrólicos/piridónicos (N5) y óxido de piridina (NX) se encargan de elevar la densidad de energía total a través de reacciones redox reversibles, mientras que el nitrógeno cuaternario (NQ) mejora la conductividad del material del electrodo (L. Sun, et al, 2012; J.W. Lee, et al, 2012; Y.H. Lee, et al, 2013)

El fósforo se considera un dopante excelente para mejorar la actividad catalítica de materiales de carbono, ya que tiene un radio atómico más grande y una mayor capacidad para donar electrones en comparación con el nitrógeno (Dae-Soo et al., 2012; Some et al., 2012). Además, el fósforo forma enlaces más fuertes entre capas, lo que proporciona estabilidad adicional al material.

Esto resulta en una apertura más amplia de brechas ópticas sin afectar significativamente las movilidades de huecos y electrones (Denis, 2010; Denis, 2013; Denis et al., 2017).

Metodología

Preparación de óxido de grafeno (GO)

Se sintetizaron láminas de GO (Oxido de grafeno) a partir de polvo de grafito natural utilizando un método modificado de Hummers, como se describe en los pasos siguientes:(W.S. Hummers, 1958).

a) Se mezcla grafito en polvo con una solución de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
b) Se añade permanganato de potasio ($KMnO_4$) lentamente, manteniendo la temperatura baja para evitar reacciones violentas.
c) Se agrega agua destilada cuidadosamente y luego peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para reducir los óxidos de manganeso
d) Lavar repetidamente el producto con agua destilada para eliminar residuos de ácidos y sales, hasta alcanzar un pH neutro.
e) Pesar finalmente el polvo negro (GO) para obtener la cantidad correspondiente

Preparación de óxido de grafeno exfoliado para dopar con fosforo y nitrógeno

a) exfoliación y dopaje con fosforo: Se añadieron 600 mg de GO y 640 µL de ácido fosfórico en 150 mL de agua para formar una mezcla homogénea. Después de ultrasonicar durante 1h se liofilizó. El precursor resultante se sinterizó a 500 °C durante 1h bajo una atmósfera de helio. Posteriormente, se obtuvo oxido de grafeno exfoliado con fósforo después de enfriarse.

b) exfoliación y dopaje con nitrógeno: Se sintetizo mediante un proceso hidrotérmico en una sola etapa utilizando urea como dopante químico en presencia de una dispersión acuosa de GO. Típicamente, se diluyeron 10 mL de dispersión acuosa de GO (500 mg) en 50 mL de agua desionizada, y luego se añadió una cantidad determinada de urea a la dispersión de GO bajo ultra sonicación durante 1h. Después, la solución se selló en una autoclave revestida de teflón y se mantuvo a 180 °C durante 16h, posteriormente se filtraron y se lavaron varias veces con agua destilada. Finalmente, la muestra recogida se liofilizó durante 1h.

Preparación de los tres materiales en su forma reducida rGO,rGO-N,rGO-P

Los materiales obtenidos se pusieron en un horno a 60°C durante 6 días con lo cual estos alcanzaron un nivel de reducción optimo.

Resultados y discusión

En el proceso de Hummers cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación del grafito se añaden al material grupos oxigenados tales como (hidroxilos, epóxidos, carboxilos, etc.), lo cual se refleja en el difracto grama del óxido de grafeno (GO) correspondiente a la figura 1. que demuestra la presencia del pico a 2θ = 11°, correspondiente al plano (001), donde la presencia de este plano es debido a la separación entre las capas de GO que se atribuye a los grupos funcionales adheridos al material, mientras que el pico a 2θ = 44° se atribuye al plano (100) se relaciona con la disposición de los átomos de carbono dentro de las capas individuales del material (Sharma N et al,2017; Ankush D et al,2021)

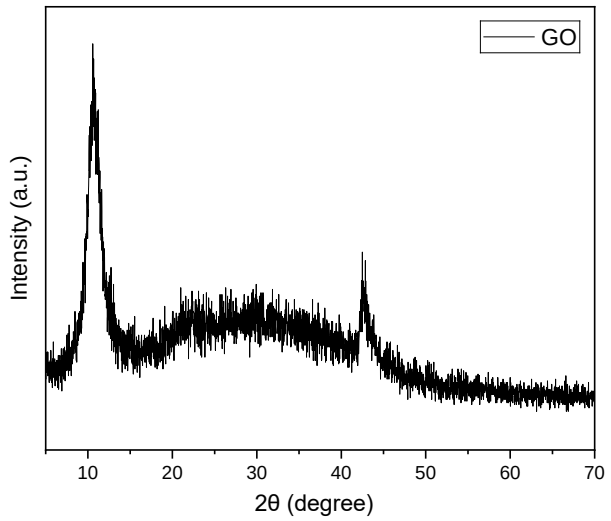


Figura 1. GO (oxido de grafeno).

La reducción del óxido de grafeno (GO) lleva consigo la eliminación de la mayoría de los grupos funcionales oxigenados que se encuentran en la superficie de las láminas de oxido de grafeno. Este proceso se puede observar claramente en el difractograma del óxido de grafeno reducido (rGO) que se presenta en la figura 2**.** El plano (001) a 11° desaparece y se observa un nuevo pico alrededor de 24-26° que corresponde al plano (002), este cambio sugiere que el material ha pasado de un estado más oxidado y separado (GO) a un estado más compacto y reducido (rGO), con menos defectos y menos presencia de oxígeno intercalado, lo que refleja una estructura más similar al grafeno puro (Lavin-Lopez et al,2017; Bychko et al,2022). Además, se observa un pico a 44°, que está relacionado con el plano (101). Este pico es indicativo de la organización y el reordenamiento de las láminas de carbono, lo que suele estar asociado con la restauración de la estructura grafítica después de la reducción del GO.

Estos resultados, como lo han señalado estudios previos (Tiwari N et al., 2022; Gualdrón-Reyes et al., 2015), evidencian la efectividad del proceso de reducción en mejorar la calidad estructural del material, así como su potencial para aplicaciones en diversas áreas, como la electrónica y los materiales compuestos.

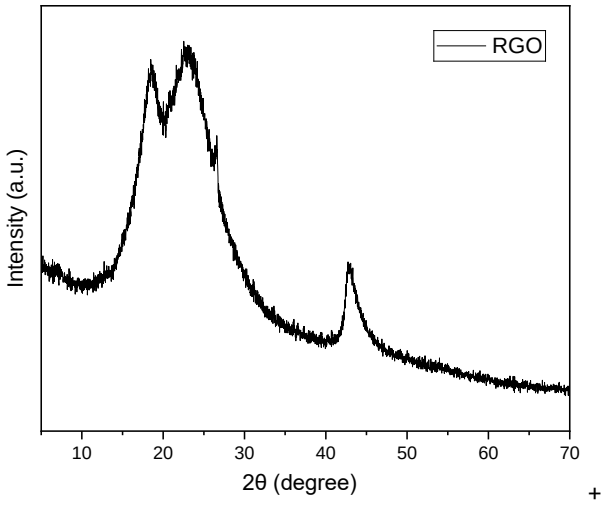


Figura 2. rGO (oxido de grafeno reducido).

En el caso de **rGO-N** mostrado en la figura 3, se observa que se mantiene el pico característico en 2θ = 25.2°, correspondiente al plano (002). Este pico se vuelve más definido con el aumento del contenido de nitrógeno, lo que sugiere una mayor restauración de la hibridación sp^2 en la estructura del grafeno (Sánchez-Padilla et al., 2021).

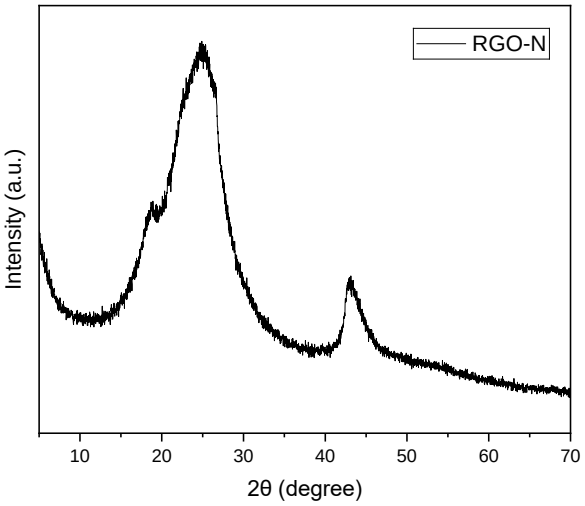


Figura 3. rGO-N (oxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno).

Además, se identifica otro pico de menor intensidad a 45°, que indica la incorporación de átomos de nitrógeno en el entramado de carbono y la formación de un número significativo de defectos en la estructura (Das et al., 2019). Estos ángulos reflejan que, a pesar del dopaje con nitrógeno, no se observa una distorsión significativa en la red de carbono, lo que sugiere que la estructura del grafeno sigue siendo relativamente estable.

En el caso del óxido de grafeno reducido dopado con fósforo (rGO-P), que se muestra en la figura 4, el pico principal se mantiene en una posición cercana a 26° correspondiente al plano (002). Esto indica que la incorporación de fósforo no ha alterado significativamente la estructura básica del material. Además, la reducción ha logrado eliminar la mayoría de los grupos oxigenados. Sin embargo, la ausencia de otros picos en el patrón sugiere que el dopaje con fósforo podría haber interrumpido la cristalización interna de las capas de carbono, lo que ha llevado a una estructura menos ordenada (Yuan et al., 2016).

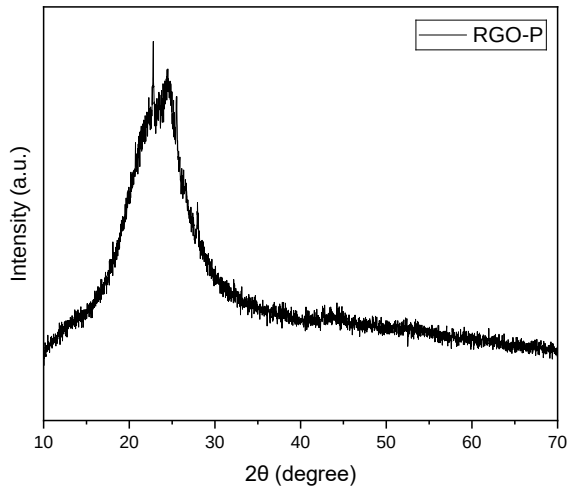


Figura 4. rGO-P (oxido de grafeno reducido dopado con fósforo).

Conclusiones

El rGO presentó un apilamiento ordenado y logró una reducción efectiva del contenido de oxígeno, lo que resultó en un material con propiedades estructurales deseadas.

Al dopar ambos materiales, se observó que el rGO dopado con nitrógeno y fósforo no deformaron la estructura cristalina de manera muy significativa. Esto sugiere que el dopaje con heteroátomos es efectivo en el rGO, ya que este material preserva mejor su organización estructural.

La efectividad del dopaje se puede deducir al comparar la intensidad y la posición de los picos en los patrones DRX, lo que revela una exitosa integración de los heteroátomos en la red de grafeno, así como un mejor mantenimiento de su integridad estructural.

En el contexto de su aplicación como electrodos en baterías de iones de litio, los materiales que podrían ser más eficientes son aquellos que presentan un mayor orden estructural. Estas características son beneficiosas gracias a una red de carbono más uniforme y con menos defectos.

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco e Iztapalapa por el apoyo brindado para presentar este trabajo, así como al CONAHCyT por la beca recibida No. 1276760

Referencias

Ankush D. Sontakke, Mihir K. Purkait,A brief review on graphene oxide Nanoscrolls: Structure, Synthesis, characterization and scope of applications, *Chemical Engineering Journal*, Volume 420, Part 1,(2021),129914.

Bychko, I., Abakumov, A., Didenko, O., Chen, M., Tang, J., & Strizhak, P. (2022). Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 164, 110614.

Dae-Soo, Y., Dhrubajyoti, B., Shaukatali, I., Jinsol, P., Jong-Sung, Y., (2012). Phosphorusdoped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16127–16130

Das, Tapas & Banerjee, Seemita & Kumar, Asheesh & Debnath, Anil & Vasanthakumaran, Sudarsan. (2019). Electrochemical performance of hydrothermally synthesized N-Doped reduced graphene oxide electrodes for supercapacitor application. *Solid State Sciences*. 96. 105952. 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105952.

Denis, P.A., (2010). Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur. *Chem. Phys. Lett*. 492, 251–257.

Denis, P.A., (2013). Concentration dependence of the band gaps of phosphorus and sulfur doped graphene. *Comput. Mater. Sci*. 67, 203–206.

Denis, P.A., (2017). Lithium adsorption on heteroatom mono and dual doped graphene. *Chem. Phys. Lett.* 672, 70–79.

Gualdrón-Reyes, Andrés & Melendez, Angel & Niño-Gómez, M. & Glez, Vicente & Carreño-Lizcano, Maria. (2015). Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO2 under visible light. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. 39. 77. 10.18257/raccefyn.252.

J.W. Lee, J.M. Ko, J.D. Kim, Hydrothermal preparation of nitrogen-doped Graphene sheets via hexamethylene etetramine for application as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 459-466.

Kumar, M.P.; Kesavan, T.; Kalita, G.; Ragupathy, P.; Narayanan, T.N.; Pattanayak, D.K. On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route. *RSC Adv*. (2014), 4, 38689–38697.

L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of Graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 4498-4506.

Lavin-Lopez, M. D. P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. J. A. P. T. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195-3203.

M. Wu, J. Liao, L. Yu, R. Lv, P. Li, W. Sun, R. Tan, X. Duan, L. Zhang, F. Li, J. Kim, K. H. Shin, H. Seok Park, W. Zhang, Z. Guo, H. Wang, Y. Tang, G. Gorgolis, C. Galiotis, *J. Ma, Chem*. *Asian J.* (2020), 15, 995.

Sanchez-Padilla, N. M., Benavides, R., Gallardo, C., Fernandez, S., De-Casas, E., & Morales-Acosta, D. (2021). Influence of doping level on the electrocatalytic properties for oxygen reduction reaction of N-doped reduced graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(51), 26040-26052.

Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., & Sachdev, K. (2017), December). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *In Macromolecular symposia,* (Vol. 376, No. 1, p. 1700006).

Some, S., Km, J., Lee, K., Kulkarni, A., Yoon, Y., Lee, S., et al., (2012). Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors*. Adv. Mater*. 24, 5481–5486.

Some, S., Shackery, I., Kim, S.J., Jun, S.C., (2015). Phosphors-doped graphene oxide layer as a highly efficient flme retardant. *Chem. Eur. J.* 21 (t).

T. Chen, et al., Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems. 26 (3) (2020) 208–217.

Tiwari, N., Kulkarni, S., & Materials Research Laboratory, Department of Physics, The Institute of Science, Dr. Homi Bhabha State University, Madam Cama Road, Mumbai-400032. (2022). Impact of current collector on supercapacitive performance of hydrothermally reduced graphene oxide electrode. *ES energy & environments*.

W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide*, J. Am. Chem. Soc.* 80 (6) (1958) 1339.

Yuan, Bihe & Xing, Weiyi & Hu, Yixin & Mu, Xiaowei & Wang, Junling & Tai, Qilong & Li, Guojun & Liu, Lu & Liew, K. & Hu, Yuan. (2016). Boron/phosphorus doping for retarding the oxidation of reduced graphene oxide. *Carbon*. 101. 10.1016/j.carbon.2016.01.080.

Y.H. Lee, K.H. Chang, C.C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *J. Power Sources,* 227 (2013) 300-308.

Remoción de arsénico en sistema de columna por material híbrido adsorbente

Hernández-Gómez Paola, Gutiérrez-Arzaluz Mirella*, Santa Cruz-Navarro Dalia, Valle-Hernández Brenda Liz, Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: gam@azc.uam.mx ORCID *:0000-0002-4699-1087

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
10/septiembre/2024

Palabras clave:
Arsénico,
zeolita,
óxido de hierro

Keywords:
Arsenic,
zeolite,
iron oxide

RESUMEN

Con la presente investigación se pretende contribuir a la remoción de iones arsénico que se encuentran en medio acuoso, mediante el proceso de adsorción utilizando materiales híbridos adsorbentes, dichos materiales son resultado de una combinación de óxidos de hierro, plata o hierro-plata con zeolita natural modificada. Los materiales adsorbentes se prepararon por el método de impregnación-precipitación y se caracterizaron por técnicas convencionales como: FTIR y SEM/EDS. La capacidad de adsorción se evaluó en un sistema de columna para las especies arsenito y arseniato a concentraciones iniciales de 1.5 y 10 ppm de cada una de ellas y a pH de 5 y 7. Los resultados mostraron que el mejor material adsorbente es el bimetálico, seguido del material acondicionado solo con Fe. La especie arseniato se removió en mayores porcentajes que la especie arsenito, para ambos valores de pH.

ABSTRACT

The present investigation aims to contribute to the removal of arsenic ions found in aqueous media by means of the adsorption process using hybrid adsorbent materials. These materials are the result of a combination of iron, silver or iron-silver oxides with modified natural zeolite. The adsorbent materials were prepared by the impregnation-precipitation method and were characterized by conventional techniques such as FTIR and SEM/EDS. The adsorption capacity was evaluated in a column system for the arsenite and arsenate species at initial concentrations of 1.5 and 10 ppm of each of them and at pH of 5 and 7. The results showed that the best adsorbent material is the bimetallic one, followed by the material conditioned only with Fe. The arsenate species was removed in higher percentages than the arsenite species, for both pH values.

Introducción

A nivel nacional el agua superficial se encuentra contaminada con diferentes tipos de microrganismos y un sinfín de especies químicas, por su parte, el agua subterránea (que provee alrededor del 75% a la población), al entrar en contacto con ciertas rocas del subsuelo, los minerales se desintegran, provocando el lixiviado especies químicas en forma iónica, algunos de estos minerales son arsénico y flúor. Cabe mencionar, que estos dos elementos se encuentran como unas de las diez sustancias más estudiadas por sus efectos nocivos en la salud a nivel mundial. En el Estado de Baja California Sur, México, se han reportado niveles de arsénico de 0.41 mg/L, lo cual es superior a los límites establecidos por la modificación de la NOM-127-SSAI-2021, que establece un límite de 0.025 mg/L (DOF, 2022). Aun no se sabe con certeza la cantidad de personas que están expuestas a iones flúor y/o arsénico en concentraciones que provocan daños a la salud por medio del agua que se consume y por los alimentos que son preparados con esta misma, esto se debe a que muchos estados no han realizado un correcto análisis en la calidad de agua para consumo humano (Vidal-Álvarez, 2018).

El arsénico (As) es un elemento extensamente distribuido en la naturaleza, constituyendo aproximadamente un 5 x 10^{-4} % de la corteza terrestre. El As presente en el medioambiente proviene principalmente de fuentes naturales, asociadas a los procesos geológicos, los niveles de As en el ambiente son variables ya que es una especie con capacidad de transformación, dado que se desorbe y adsorbe de partículas y además puede cambiar su estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo (Litter et al., 2018).

Una forma de remover arsénico del agua es mediante el proceso de adsorción. La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus múltiples aplicaciones en la industria química y a nivel laboratorio (Tubert, 1997).

Uno de los materiales adsorbentes más económicos son las zeolitas naturales, las cuales tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de adsorber grandes cantidades de especies químicas del agua. Los tamaños de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas. Una de las propiedades de la zeolita natural es su capacidad de tamizado altamente específica que puede ser aprovechada para los procesos de purificación o separación (Vizcaíno, 1998).

Garay (2018), presentó un estudio para la eliminación de iones de arsénico (V) en agua mediante adsorción con una zeolita natural mexicana (tipo clinoptilolita) acondicionada con hierro, en sistema de columna de flujo ascendente y descendente para retener iones de arsénico a pH 5 y 7. En los dos sistemas de columnas, se encontró que la incorporación de hierro favorece la remoción de arsénico, ya que la zeolita no es capaz de retener el arsénico, los mejores resultados se obtuvieron en la columna de flujo descendente con un 99.5% de eliminación a un pH de 5, por lo que se propone que este método de adsorción se puede implementar a gran escala, ya que es un tratamiento de bajo costo y fácil de operar (Garay et al., 2018).

En otro estudio se evaluó la adsorción de arsénico (As) sobre clinoptilolita precipitada con óxidos metálicos. El estudio estuvo definido por tres variables independientes, pH (3-7), temperatura (25-65°C) y concentración inicial de As (V) (0.5-9.5 mg/L), se encontró que la zeolita preparada con óxido de hierro (II) (ZNa–Fe) resultó ser mejor adsorbente que el óxido de aluminio (ZNa–Al); las capacidades máximas de adsorción de As(V) para ZNa–Fe y ZNa–Al se observaron a pH 3.0 y pH 4.96, respectivamente. En el rango elegido, se lograron mayores capacidades de adsorción con el aumento de la temperatura, lo que indica el comportamiento endotérmico del proceso para ambas muestras. La concentración inicial de As(V) tuvo un marcado efecto favorable en la cantidad de As(V) adsorbida sobre los adsorbentes en el campo seleccionado (Simsek et al., 2013).

Recientemente se ha publicado el desarrollo de un nuevo nanocompuesto conformado por FeO(OH)-HCO-Ag-D201, para la eliminación de arsénico en agua. Para ello se encapsularon partículas a nanoescala de goethita (α-FeO(OH)), óxido de cerio hidratado ($CeO_2 \cdot H_2O$, HCO) y nanopartículas de plata (AgNP) en los poros de un intercambiador aniónico de poliestireno D201. Los estudios se interpretaron con una isoterma mostrando que el nuevo nanocompuesto FeO(OH)-HCO-Ag-D201 tiene un excelente rendimiento de adsorción de As (III) y As (V), con una mayor capacidad de adsorción en la especie As(III) a 40.12 mg/g en comparación con la de 22.03 mg/g por el adsorbente compuesto sin plata (FeO(OH)-HCO-D201) (Li, 2025).

Debido a lo anterior, en la presente investigación se estudió la remoción de las especies de arsénico en sistema de columna con materiales adsorbentes de fácil adquisición como son las zeolitas naturales acondicionadas con especies de Fe y/o Ag con el fin de identificar las mejores condiciones y el mejor material adsorbente para remover dichas especies.

Metodología

El método experimental se divide en dos partes, la primera es la síntesis de los materiales adsorbentes y la segunda parte es el estudio de adsorción en columna con cada uno de los materiales.

Síntesis de los materiales adsorbentes

Se usó una zeolita natural mexicana tipo clinoptilolita procedente del estado de Oaxaca. La zeolita se tamizó con un tamaño de partícula de malla No. 16 (mesh 40), se lavó con abundante agua desionizada y se secó a 80°C durante 24 h.

Zeolita acondicionada con plata (Ag/ZN)

El método utilizado en la preparación del material fue impregnación a humedad incipiente, para ello se pesó 0.50 g de zeolita natural y se agregó gota a gota la solución nitrato de plata hasta que la zeolita estuviera completamente húmeda, con 0.37 g de solución de $AgNO_3$. Posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h y finalmente se dejó secar a 80°C por 24 h.

Zeolita acondicionada con hierro (Fe/ZN)

El método utilizado en la preparación del material fue impregnación-precipitación, se usaron dos agentes precipitantes, urea (CH_4N_2O) e hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración 2 M. Se pesó 1.01 g de zeolita natural y 3.02 g de la solución de urea, enseguida se colocaron en un rotavapor a 110 rpm durante 30 min y a 85°C, transcurrido el tiempo se agregó 1.22 g de solución de NaOH y 1.26 g de solución de $Fe(NO_3)_3$ con una concentración 0.5 M y se colocó nuevamente en el rotavapor a 85°C durante 2.30 h. Al finalizar, la muestra se lavó, secó y se calcinó a 350°C por 2 h con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Zeolita acondicionada con hierro y plata (Fe-Ag/ZN)

Para preparar este material se pesó 0.50 g del material ***Fe/ZN*** y por humedad incipiente se añadió gota a gota 0.37 g de la solución de $AgNO_3$. Posteriormente, se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h, y por último se dejó secar a 80°C durante 24 h.

Caracterización de los materiales adsorbentes

Los materiales preparados fueron analizados por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) con un equipo marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, análisis elemental (SEM/EDS por sus siglas en inglés) con microanálisis de rayos X con un detector espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) marca Oxfort, y por Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), en un espectrofotómetro de infrarrojo de marca Thermo Nicolet modelo 1510, con el accesorio de reflectancia difusa marca Pike, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}.

Estudios de adsorción

Para determinar la capacidad de remoción de los materiales adsorbentes se empleó el sistema de columna de flujo descendente, la columna es de vidrio con un volumen de 150 ml y contiene una placa filtrante para soportar el adsorbente. Las variables de estudio en el proceso de adsorción fueron: el tipo de material adsorbente (Ag/ZN, Fe/ZN y Fe-Ag/ZN), las especies de arsénico (As V y As III), la concentración inicial de 1.5 o 10 ppm y el pH ácido o neutro (5 o7). Todos los ensayos se realizaron con un volumen de 50 ml de agua sintética contaminada con la especie de As y con 1 g de material adsorbente, el tiempo de contacto fue de 24 h. Después del tiempo de contacto el agua tratada se recuperó con un flujo por goteo, para la determinación de los iones arsénico residuales en el agua se emplearon los kits de Test de Arsénico MQuant. El material adsorbente se secó durante 24 h para su posterior caracterizaron por (FTIR y SEM/EDS).



Figura 1. Fotografías del proceso de adsorción, (a) Columna de flujo descendente, (b) Demostración de ajuste de pH ácido, (c) Demostración de ajuste de pH neutro.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales adsorbentes

FTIR

En la figura 2, se presentan los espectros del análisis FTIR de los materiales adsorbentes ZN y Ag/ZN, la banda más intensa se observa a 1015 cm^{-1}, y es característica de la vibración de estiramiento de Si-O del tetraedro de TO_4 en las zeolitas, la banda a ~1630 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión H-O-H del agua adsorbida en la estructura zeolítica y la banda ancha entre 3000 y 3600 cm^{-1} es típica de la vibración O-H del agua adsorbida, estas bandas son más intensas en la zeolita acondicionada con plata pero están presentes en ambas muestras.

Las bandas en torno a 760 y 1370 cm^{-1} son características del par ion $Ag^{+}NO_3^{-}$ (Oves et al., 2013).

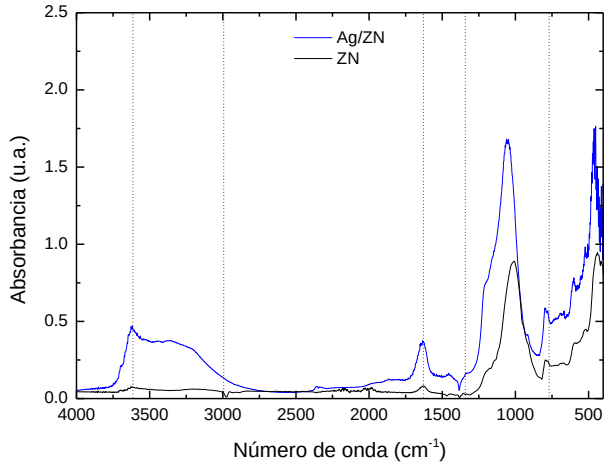


Figura 2. Espectros FTIR de la zeolita natural ZN y la zeolita acondicionada con plata Ag/ZN.

En la figura 3, se presenta el análisis de FTIR de los materiales adsorbentes ZN y Fe/ZN, en este espectro también se observan las bandas características de la zeolita y nuevamente las bandas correspondientes a los enlaces O-H se observan con mayor intensidad en la zeolita acondicionada con Fe. Para la muestra Fe/ZN se encuentran bandas en 3438-3443 cm^{-1}, 1624-1637 cm^{-1} y 467-470 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de enlaces Fe-O, atribuidos probablemente a la fase hematita (Fe_2O_3) (Chmielewsk et al., 2017).

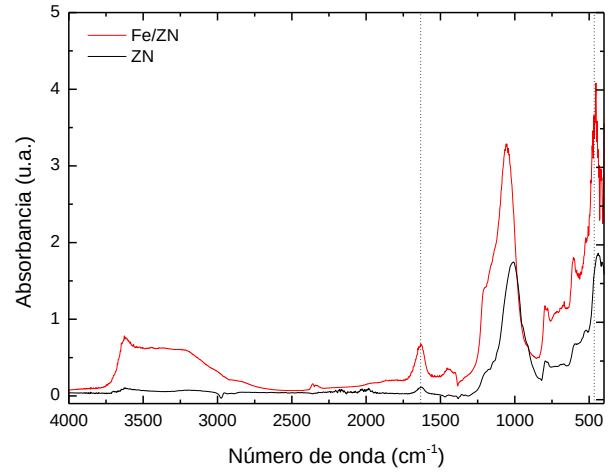


Figura 3. Espectros FTIR de la zeolita natural ZN y la zeolita acondicionada con hierro Fe/ZN.

En la figura 4, se presenta nuevamente el espectro de ZN, pero ahora comparado con el del material adsorbente Fe-Ag/ZN, en este espectro se observan las bandas tanto pertenecientes a las especies de Ag como las del Fe.

También se observan las bandas características de la zeolita y al igual que en los materiales: Ag/ZN y Fe/ZN, las bandas correspondientes a los enlaces O-H se observan con mayor intensidad.

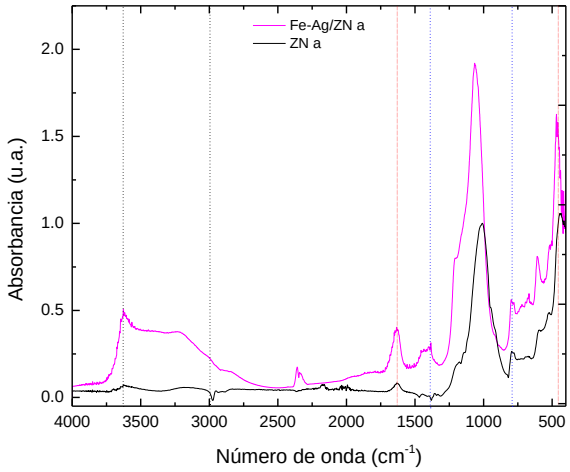
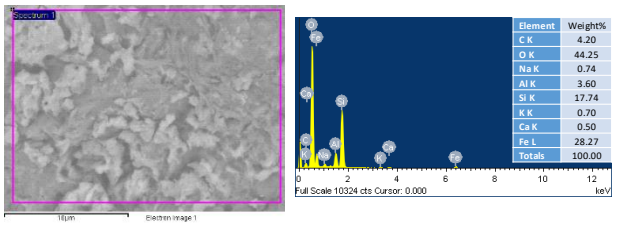


Figura 4. Espectros FTIR de la zeolita natural ZN y la zeolita acondicionada con hierro y plata Fe-Ag/ZN.

SEM/EDS

En la figura 5, se presenta el análisis de SEM/EDS del material adsorbente Fe/ZN, en la Figura 5a se muestra la zona de análisis elemental, en donde se observa una morfología irregular característica de una zeolita natural, en la Figura 5b, se presenta el espectro del análisis EDS y se muestra el porcentaje en peso de todos los elementos que constituyen a la zeolita natural, junto con la presencia de Fe en un porcentaje mayor al 28 %, tras el acondicionamiento.



A B

Figura 5. Análisis SEM/EDS de la zeolita acondicionada con hierro Fe/ZN. A) micrografía de la zona de análisis, B) Espectro y tabla de porcentajes del análisis elemental.

La figura 6 muestra el mapeo elemental del material adsorbente Fe/ZN para el Al, Si, O y Fe, es importante destacar que a pesar de tener un alto contenido de Fe, éste se encuentra distribuido homogéneamente sobre la superficie de la zeolita y no se encuentra aglomerado, por lo que, el método de impregnación-precipitación con dos agentes precipitantes, resultó ser un buen método para acondicionar la zeolita con especies de hierro.

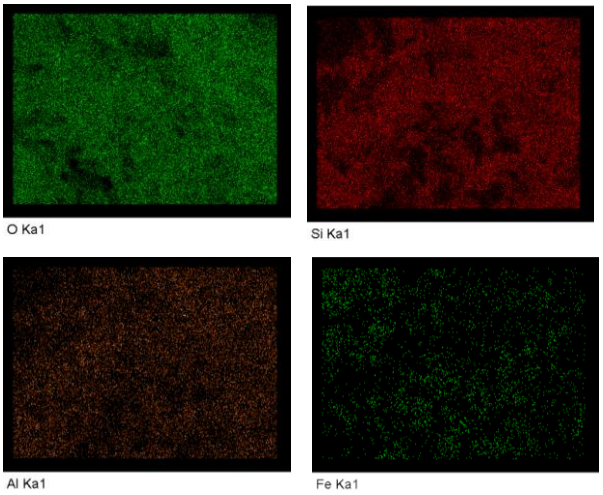
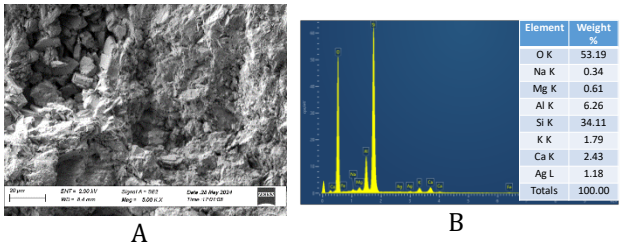


Figura 6. Mapeo elemetal por SEM de la zeolita acondicionada con hierro Fe/ZN.

El análisis del material adsorbente Ag/ZN se presenta en la figura 7, en la micrografía se observan los cristales de forma irregular de la zeolita natural (ver figura 7a), en la (Figura 7b), se presenta el espectro del análisis EDS y se muestra el porcentaje en peso de todos los elementos de la zeolita natural y se observa que, a diferencia del Fe, la Ag se encuentra en un porcentaje mucho menor, de apenas un 1.18 %, tras su impregnación.



A B

Figura 7. Análisis SEM/EDS de la zeolita acondicionada con hierro Ag/ZN. A) micrografía de la zona de análisis, B) Espectro y tabla de porcentajes del análisis elemental.

Estudios de adsorción

Los resultados de adsorción mostraron que el material más eficiente en la remoción de las especies de As fue el Fe-Ag/ZN seguido del Fe/ZN y posteriormente la zeolita natural y el material que menos removió en general fue al material Ag/ZN (Figuras 8 a, b, c, d).

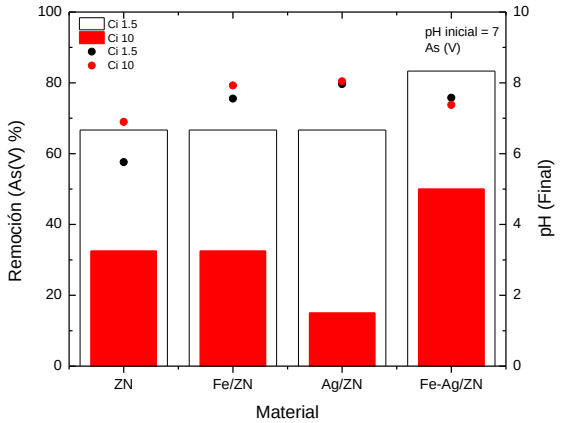
En general la especie de As (V) se removió más eficientemente que la especie de As (III) teniendo una adsorción de 0.48 mg/g con Fe/ZN (Tabla 1), mientras que para As(III) se obtuvo 0.16 mg/g con el mismo material adsorbente (Tabla 2).

Tabla 1. Resultados de adsorción para la especie As (V).

Material	pH inicial	pH final	$C_{inicial}$ As (ppm)	Remoción (%)	Ads (mg_{As}/g_{ads})
ZN	5.34	7.80	1.5	66.67	0.05
	5.53	5.05	10	50.00	0.25
Ag/ZN	5.13	6.75	1.5	66.67	0.05
	5.12	6.35	10	62.50	0.31
Fe/ZN	5.14	7.03	1.5	66.67	0.05
	5.33	7.03	10	95.00	0.48
Fe-Ag/ZN	5.38	7.38	1.5	83.33	0.06
	5.67	7.38	10	85.00	0.43
ZN	7.32	5.76	1.5	66.67	0.05
	7.65	6.97	10	32.50	0.16
Ag/ZN	7.09	7.97	1.5	66.67	0.05
	7.36	8.04	10	15.00	0.08
Fe/ZN	7.03	7.55	1.5	66.67	0.05
	7.06	7.93	10	32.50	0.16
Fe-Ag/ZN	7.55	7.58	1.5	83.33	0.06
	7.38	7.38	10	50.00	0.25

Tabla 2. Resultados de adsorción para la especie As (III).

Material	pH inicial	pH final	$C_{inicial}$ As (ppm)	Remoción (%)	Ads (mg_{As}/g_{ads})
ZN	5.05	6.32	1.5	66.67	0.05
	5.54	6.76	10	15.00	0.08
Ag/ZN	5.39	6.02	1.5	66.67	0.05
	5.57	7.75	10	15.00	0.08
Fe/ZN	5.83	8.18	1.5	66.67	0.05
	5.69	7.98	10	32.50	0.16
Fe-Ag/ZN	5.64	4.28	1.5	66.67	0.05
	5.87	8.23	10	32.50	0.16
ZN	7.21	8.25	1.5	00.00	00.0
	7.24	7.55	10	32.50	0.16
Ag/ZN	7.20	7.66	1.5	00.00	00.0
	7.24	7.76	10	15.00	0.08
Fe/ZN	7.32	8.18	1.5	00.00	00.0
	7.31	8.05	10	15.00	0.08
Fe-Ag/ZN	7.57	6.47	1.5	00.00	00.0
	7.49	7.91	10	50.00	0.25



A

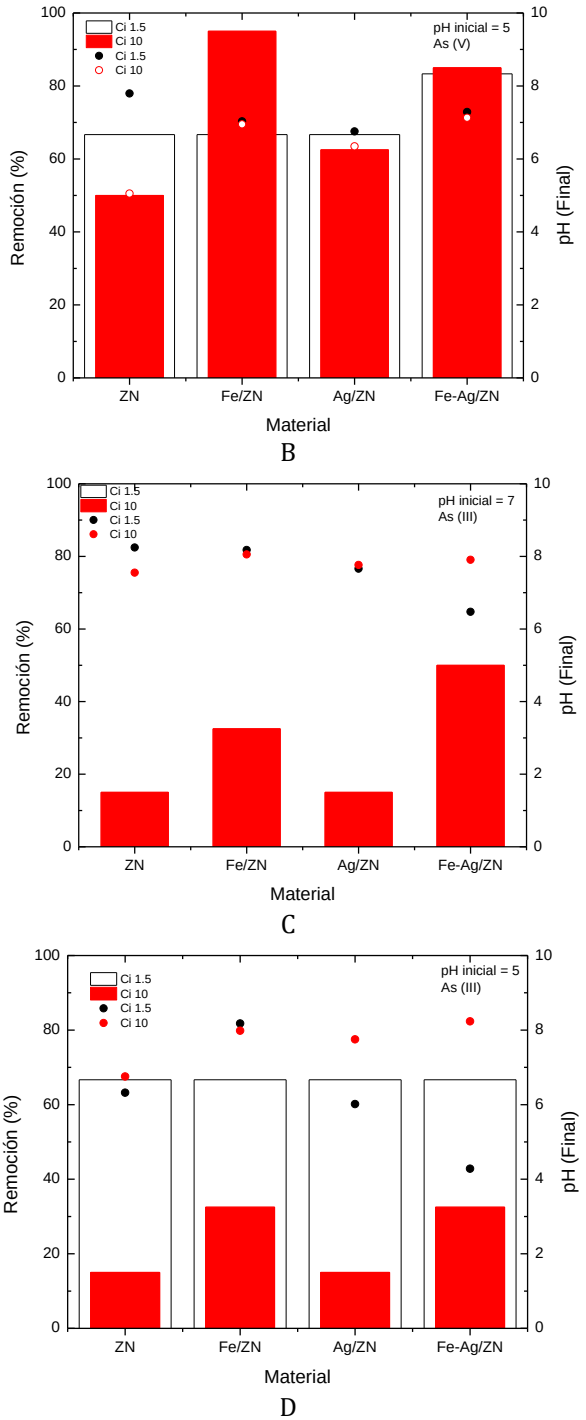


Figura 8. Remoción de especies de arsénico en sistema de columna con ZN, Fe/ZN, Ag/ZN y Fe-Ag/ZN, A) As (V) y pH 7, B) As (V) y pH 5, C) As (III) y pH 7, D) As (III) y pH 5.

Con respecto a la concentración inicial de las especies de arsénico, en general para la concentración de 1.5 ppm se presentó una mayor adsorción para ambas especies, excepto para el estudio realizado a pH inicial de 7 con la especie de As (III) (Figura 8c) en donde solo presentó remoción para la concentración de 10 ppm.

El efecto del pH inicial no presentó una tendencia muy clara en la eliminación de las especies de As. La especie de As (V) se removió eficientemente tanto a pH 7 como a pH 5 para concentraciones iniciales bajas, pero mostró una mayor adsorción a pH 5 para concentraciones inicales altas con el material Fe/ZN seguido del material Fe-Ag/ZN (Figura 8b). La remoción de la especie de As (III) se favoreció a pH inicial ácido y con concentración inicial baja y no presentó adsorción con pH neutro con esta concentración inicial (Figura 8c). Sin embargo, para concentración inicial alta, la especie de As (III) se removió tanto a pH neutro como ácido, alcanzando el mayor porcentaje de adsorción con el material bimetálico Fe-Ag/ZN seguido del material Fe/ZN. Después del proceso de adsorción el pH del agua tratada fue diferente en todos los casos.

El material bimetálico Fe-Ag/ZN fue caracterizado por FTIR y SEM/EDS después de los ensayos de adsorción, a manera de ejemplo se presentan algunos resultados en donde se evidencia la presencia del arsénico adsorbido sobre la superficie de la zeolita acondicionada con Fe-Ag. En la figura 9 se presentan los espectros FTIR del material adsorbente antes y después de ser probado en el proceso de adsorción tanto para el ensayo con la especie As (III), como para el ensayo con la especie As (V). Para este material se observa que las bandas alrededor de 3600, 3400 y 1630 cm^{-1} (grupo OH) tienen una mayor intensidad con respecto al material antes de la adsorción, lo que demuestra la adsorción de agua. Pero además aparecen dos bandas muy marcadas en los dos materiales adsorbentes, la primera es un pequeño hombro entrono a 912 cm^{-1} correspondiente a la vibración stretching del enlace As-O (Khamkure, 2021) y otras bandas que no se ha logrado identificar a qué tipo de enlace pertenecen en 1444 cm^{-1}, 517 y 442 cm^{-1}, pero que están relacionadas con enlaces metal-oxígeno, marcando probablemente otro tipo de enlace en la adsorción del As para el material bimetálico.

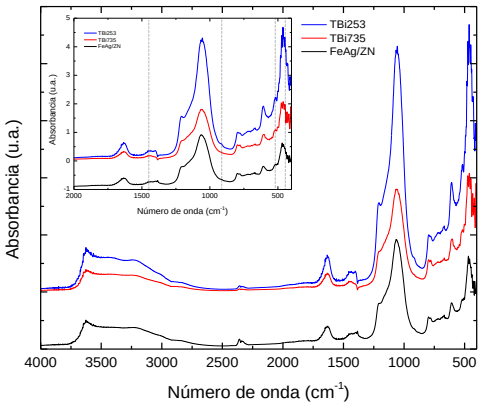


Figura 9. Espectros FTIR del material adsorbente FeAg/ZN antes y después del proceso de adsorción.

La figura 10, presenta el análisis SEM/EDS del material adsorbente FeAg/ZN residual del ensayo probado con la especie As (V), la micrografía muestra que la superficie de la zeolita no sufrió ningún daño tras el proceso de adsorción (Figura 10a) y el análisis EDS mostró en la zona de análisis un 0.81% en peso de presencia de arsénico (Figura 10b), este material fue el que mostró mayor presencia de arsénico.

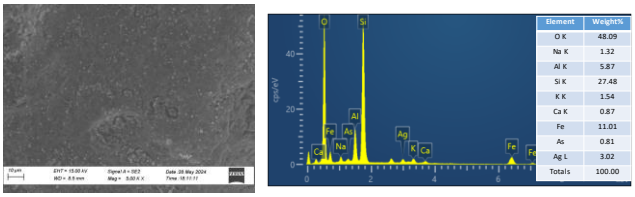


Figura 10. Análisis SEM/EDS después del proceso de adsorción del material adsorbente Fe-Ag/ZN.

Conclusiones

Fue posible preparar tres materiales adsorbentes acondicionando una zeolita natural con Fe, Ag y Fe-Ag. Los resultados de caracterización por FTIR y SEM/EDS permitieron corroborar que el acondicionamiento de la zeolita resultó ser eficiente porque las especies metálicas se incorporaron correctamente sobre la superficie de la zeolita natural y que el hierro probablemente se incorporó como óxido de hierro en fase hematita.

Los resultados de adsorción mostraron que en general la especie de As (V) se removió más eficientemente que la especie de As (III) y que se presentaron mayores porcentajes de remoción para la concentración de 1.5 ppm. Además, mostraron que el material más eficiente en la remoción de las especies de arsénico fue el bimetálico Fe-Ag/ZN seguido del material Fe/ZN preferencialmente a pH ácido.

La caracterización por FTIR y SEM/EDS después de los estudios de adsorción se empleó para corroborar que los materiales no presentaron cambios en su morfología y estructura y para comprobar la presencia del contaminante adsorbido en el material.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

DOF-Diario Oficial de la Federación, Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSAI-2021: Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Ciudad de México, a 16 de marzo de 2022.

Chmielewská, E., Tylus, W., Drábik, M., Majzlan, J., Kravčak, J., Williams, C., Čaplovičová, M., & Čaplovič. (2017). Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal. *Microporous and Mesoporous Materials,* 248: 222–233.

Garay-Rodríguez, M. E., Gutiérrez-Arzaluz, M., Mejía-Saavedra, J., Carrizales-Yánez, L., Mugica-Álvarez, V., y Torres-Rodríguez, M. (2018). Natural Mexican zeolite modified with iron to remove arsenic ions from water sources. *Proceedings,* 2: 1312.

Khamkure, S.; Garrido-Hoyos, S.E.; Gamero-Melo, P.; Reyes-Rosas, A. (2021). Synthesis and Characterization of Magnetic Xerogel Monolith as an Adsorbent for As(V) Removal from Groundwater. *Processes*, 9, 386.

Li, L., Yu, S. J., Zheng, R. G., Li, Q. C., Liu, R., y Liu, J. F. (2025). Removal of arsenic from water by silver nanoparticles and Fe-Ce mixed oxide supported on polymeric anion exchanger. *Journal of Environmental Sciences*. 151: 540–549.

Litter, M.I., Armienta, M.A., Farías, S.S. (2009). Iberoarsen Metodologías analíticas para determinación y especiación de As en aguas y suelos. 1ª Ed, CYTED: Buenos Aires, pp. 20-21.

Oves, M., Khan, M.S., Zaidi, A., Ahmed, A.S., Ahmed, F., Ahmad, E., Sherwani, A., Owais, M., Azam, A. (2013). Antibacterial and Cytotoxic Efficacy of Extracellular Silver Nanoparticles Biofabricated from Chromium Reducing Novel OS4 Strain of Stenotrophomonas maltophilia. *Plos One*, 8, e59140: 1-14.

Simsek, E. B., Özdemir, E., y Beker, U. (2013). Process optimization for arsenic adsorption onto natural zeolite incorporating metal oxides by response surface methodology. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224: 1-14.

Tubert, I., y Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación química*, 8: 186-190.

Vidal-Álvarez, M. (2018). Tratamiento de aguas residuales en México: problemáticas de salud pública y oportunidad de uso de ecotecnologías sustentables. *Rinderesu*, 3: 41-58.

Vizcaíno Ramón, B. E. (1998). Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita. Tesis (Maestría en Ciencias con Especialidad en Metrología de la Radiación) U.A.N.L.

Captura de CO_2 proveniente de un proceso de postcombustión utilizando estructuras metal orgánicas (MOF´S)

Hernández Montalvo Tania Paola[1], Sánchez Fuentes Cinthia Erika[1*], Calvillo Muñoz Evelyn Yarely[2], Gómora Herrera Diana Rosa[2], Rojas García Elizabeth[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 Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Análisis Ambientales, Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CP 07730, Ciudad de México, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de ingeniería de proceso e hidráulica, área de ingeniería química, Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco, Núm. 186, Col. Leyes de Reforma 1 A Sección, Alcaldía Iztapalapa, C.P. 09310, Ciudad de México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 420, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02128, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: cesanchez@ipn.mx ORCID *: https://orcid.org/0000-0002-5634-7455

Recibido:
13/mayo/2024

Aceptado:
18/octubre/2024

Palabras clave:
Captura CO_2,
adsorción,
MOF-HKUST-1

Keywords:
CO_2 capture,
adsorption,
MOF-HKUST-1

RESUMEN

Con la finalidad de realizar la captura de CO_2, se sintetizó el MOF-HKUST-1 por medio del método solvotermal empleando como metal de coordinación al cobre (Cu). El MOF-HKUST-1 fue caracterizado a través de diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, DRX, XPS), texturales (BET), termogravimétricas (TGA) y por adsorción de gases empleando CO_2 para obtener los isotermas. Los resultados indicaron la obtención del MOF sintetizado HKUST-1 con un área superficial de 1464 m^2/g y un tamaño de poro de 3.59 nm, capaz de adsorber 99.55 cm^3/g de CO_2. Se utilizó como medio de comparación MOF-HKUST-COMERCIAL, el cual se obtuvo un área superficial de 671 m^2/g y un tamaño de poro de 3.62 nm capaz de adsorber 65.9058 cm^3/g cantidad de CO_2. Así, el MOF propuesto en este trabajo posee una mayor capacidad de adsorción de CO_2, lo cual confirma la viabilidad para utilizar el MOF HKUST-1 para adsorber CO_2.

ABSTRACT

In order to capture CO_2, MOF-HKUST-1 was synthesized through the solvothermal method using copper (Cu) as the coordination metal. The MOF-HKUST-1 was characterized through different spectroscopic techniques (FTIR, XRD, XPS), textural (BET), thermogravimetric (TGA) and gas adsorption using CO_2 to obtain isotherms. The results indicate the obtaining of the synthesized MOF HKUST-1 with a surface area of 1464 m2/g and a pore size of 3.59 nm, capable of adsorbing 99.55 cm^3/g of CO_2. MOF-HKUST-COMERCIAL was used as a comparison medium, which obtained a surface area of 671 m^2/g and a pore size of 3.62 nm capable of adsorbing 65.9058 cm^3/g amount of CO_2. Thus, the MOF proposed in this work has a greater CO_2 adsorption capacity, which confirms the feasibility of using the HKUST-1 MOF to adsorb CO_2.

Introducción

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI) y su control mediante tecnologías de captura y almacenamiento es prioritario. Por ello, países de todo el mundo se han puesto en marcha colaborando a su reducción en la atmósfera a través de tratados y leyes impuestas. Debido a la sobrepoblación actual, la demanda de combustible y energía ha aumentado, por lo que las industrias y fábricas se ven obligadas a incrementar su producción y su capacidad instalada para la generación de energía. En el caso de la agricultura, con el fin de cumplir con la demanda de alimentos, existe un incremento en la tala de árboles para dar lugar a siembras y cosechas y, consecuentemente al uso de abonos y fertilizantes perjudiciales para el ambiente. Dichas actividades humanas se han convertido en la principal fuente de emisión de los GEI que conlleva a una alta concentración y acumulación de ellos en la atmósfera, existiendo un desequilibrio en el balance general de carbono; entre lo que se fija en sumideros naturales y entre lo que se emite, principalmente por actividades antropogénicas, lo cual se refleja en un excedente de carbono en la atmósfera, como CO_2 y, por lo tanto como calentamiento global (Adamu et al., 2023; Mhatre y Muley, 2023).

El proceso de postcombustión se refiere a que la captura del CO_2 ocurre una vez que el combustible se ha quemado con el aire, y los productos de combustión, que contiene principalmente nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y pequeñas cantidades de muchos otros gases. Según el contenido de carbono del combustible y la cantidad de aire utilizado para la combustión del combustible, la corriente de gas de combustión puede contener hasta un 14% de CO_2 para ser capturado mediante tecnologías emergentes como materiales adsorbentes Por lo general, dependiendo de la fuente, la temperatura de los gases de combustión ronda los 40–90°C y la presión es cercana a la presión atmosférica (1 bar) (Metz et al., 2005).

Una de las alternativas viables, consiste en los materiales metal orgánicos (MOF´s), ya que al ser compuestos de coordinación y tener una amplia área superficial, un buen tamaño de poro y una distribución estructural homogénea presentan una alta capacidad de adsorción de gases (Jiao et al., 2019). Con el MOF sintetizado se obtuvieron resultados favorables en función de la adsorción y capacidad de captura de CO_2. Como ejemplo de la utilización de las propiedades de los MOF en la sorción de CO_2.

Se puede destacar el estudio de Yaghi et al. en 2005, en el que se preparó MOF-177 con una área superficial alta (4500 m^2/g) y una destacable absorción de CO_2 de 33.5 mmol g 1 (a 35 bar y 25 ◦C) correspondiente a una capacidad de captura de CO_2 aproximadamente dos veces mejor a altas presiones que en comparación con las zeolitas; aunque en condiciones atmosféricas (1 bar y 25 ◦C) solo se observó una capacidad de adsorción de 0.8 mmol g^{-1}. Como lo sugieren Li et al. en su trabajo, a presiones más altas, las áreas superficiales grandes parecen conducir a una mejor adsorción en contraste con presiones más bajas, en donde las propiedades químicas del adsorbente tienen un papel más dominante en el rendimiento de adsorción de CO_2 (Dong et al., 2020).

Se requiere de mayor investigación para impulsar a el uso de los MOF como materiales emergentes para la captura de dióxido de carbono, este progreso es posible, ya que existen diversas posibilidades para formular, sintetizar y modificar adsorbentes basados en MOF para cumplir con las altas expectativas de un adsorbente efectivo y energéticamente eficiente, adecuado específicamente para diferentes áreas de captura de carbono de la atmósfera así como para emisiones de gases de combustión.

En el presente trabajo de investigación, se realizó la síntesis del material metal orgánico MOF-HKUST-1 por medio del método solvotermal, posteriormente se caracterizó por medio de diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, DRX, XPS), texturales (BET), termogravimétricas (TGA) y evaluación de adsorción de gases empleando (CO_2) a través del equipo BELSORP-MAX. Finalmente se realizó un análisis teórico de la cantidad necesaria del MOF-HKUST-1 sintetizado para realizar la captura de una corriente gaseosa con una concentración de 14% v/v de CO_2.

Metodología

Síntesis de MOF-HKUST 1

La síntesis del MOF- HKUST 1 se llevó a cabo por el método solvotermal y siguiendo la metodología establecida por Castañeda et al., 2016 y planteada previamente en la parte experimental, la cual consiste en la disolución de una sal metálica en este caso nitrato de cobre trihidratado y es incorporado al ligando orgánico (ácido trimésico), en un medio de reacción que consiste en: dimetilformamida, etanol y agua en una relación 1:1:1 respectivamente. La reacción se llevó a cabo a 80 °C a 350 rpm durante 24 h. Una vez sintetizado, el MOF es purificado a través de lavados con dimetilformamida y metanol.

Posteriormente el material es secado en una estufa de vacío a 80 °C por 24 horas. La representación esquemática del proceso de síntesis se pude apreciar en la figura 1 (Castañeda et al., 2016).

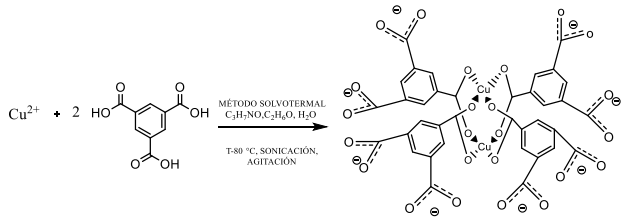


Figura 1. Esquema de la reacción para la obtención de MOF H-KUST-1.

Caracterización de MOF-HKUST 1

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales que conforman la molécula se realizó la caracterización por espectroscopia infrarroja en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} por el método de pastilla usando como soporte bromuro de potasio (KBr). La caracterización por FTIR se llevó a cabo con un espectrómetro de infrarrojo ThermoScientific modelo Nicolet 8700, con resolución espectral de 4 cm^{-1}, 50 barridos y detector DTGS. Utilizando la técnica de pastilla para sólidos, diluidos con bromuro de potasio (KBr).

Análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido acoplado a infrarrojo (TGA-DSC-FTIR)TGA-DSC

El análisis TGA-DSC-FTIR se llevó a cabo utilizando un equipo Netzsch STA 409, en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5 °C / min.

Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas fueron obtenidos en las siguientes condiciones: paso de 0.020° a un tiempo de paso de 0.1s y a temperatura ambiente. El rango de espectro fue de 4 (2 theta) a 80 (2 theta).

Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno se utilizó para determinar el área específica del del MOF- HKUST a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). Previo al análisis, las muestras se desgasificaron durante 2 h a 250 °C.

Captura de CO_2

Las isotermas de adsorción de CO_2 se realizaron a 25 °C y baja presión cercana a la presión atmosférica.

Estas mismas condiciones se utilizaron en la post-combustión. Previo al análisis se realizó un pre-tratamiento en flujo de N_2 a 90 °C por 21 h, en un equipo BELSORP-Max (BEL JAPAN Inc.).

Resultados y discusión

Caracterización por Espectroscopia por Transformada de Fourier

Los espectros para el ligante orgánico seleccionado, la sal metálica y el material sintetizado por el método solvotermal MOF-HKUST-1 se observan en la figura 2.

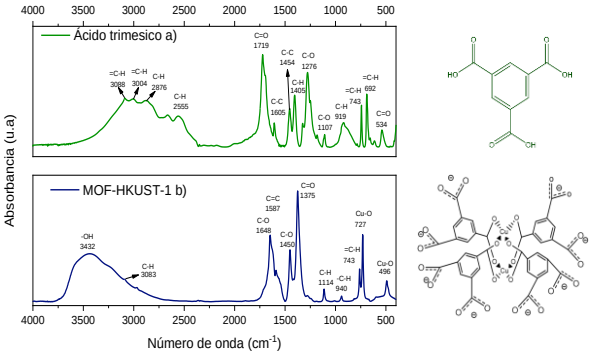


Figura 2. Espectro FT-IR (**a)** ácido trimésico y (**b)** MOF-HKUST-1

En los espectros identificados en la figura 2, para a) Ácido trimésico y b) MOF-HKUST-1, en donde en la figura 2.a, se observa el espectro de infrarrojo del ácido trimésico, en donde aparece una banda de absorción ancha por la vibración O-H en 3004 cm^{-1}. Debido a que los ácidos carboxílicos existen como dímeros por la presencia de puentes de hidrógeno presentan señales de estiramiento O-H en un intervalo de 3300 a 2500 cm^{-1}, usualmente centradas alrededor de 3000 cm^{-1}. En 3088 cm^{-1} se observa la vibración de estiramiento =C-H del anillo aromático, mientras que la banda de absorción de estiramiento del grupo carbonilo C=O se observa centrada a 1719 cm^{-1}, la banda atribuida a la vibración C-O se encuentra en 1276 cm^{-1} y dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes del anillo observamos la vibración C=C en 1587 y 1454 cm^{-1}. Por último, la vibración de flexión del anillo C-H dentro del plano se encuentra centrada en 938 cm^{-1}, mientras que la vibración de flexión fuera del plano se encuentra entre los 743 y 692 cm^{-1}. Por otro lado, en la figura 2.b., se observan las vibraciones de los diferentes grupos funcionales. A 3432 cm^{-1} se observa en el MOF-HKUST-1 la banda característica para el enlace O-H, que se caracteriza por ser una banda ancha, la cual podría estar relacionado al grupo carboxílico, es decir, la posible presencia de agua en la estructura del MOF.

En 3083 cm^{-1} se observa la vibración de estiramiento =C-H del anillo aromático en el MOF, las bandas centradas en 1648 y 1375 cm^{-1} corresponde a la vibración de absorción del enlace C=O y C-O del ion carboxilato respectivamente, debido a la estructura en resonancia (Silverstein et al., 2010).

La vibración del enlace C-O que no está en resonancia la observamos a 1114 cm^{-1}. Frecuentemente aparecen dos bandas de vibración de absorción del anillo C=C, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los cuales los observamos en 1587 y 1450 cm^{-1}, la vibración de flexión o doblamiento del anillo C-H dentro del plano se encuentra a 940 cm^{-1} y la vibración de flexión fuera del plano las observamos en 761 y 727 cm^{-1}.

Análisis termogravimétrico para MOF-HKUST

Antes de realizar un proceso de adsorción fue importante realizar un análisis termogravimétrico debido a que con esta se puede determinar las temperaturas a la cual ocurre la descomposición de la estructura (Torres Figueredo, 2023). Por ello, los termogramas para el MOF-HKUST-1 sintetizado y el MOF-HKUST COMERCIAL se observan en la figura 3.

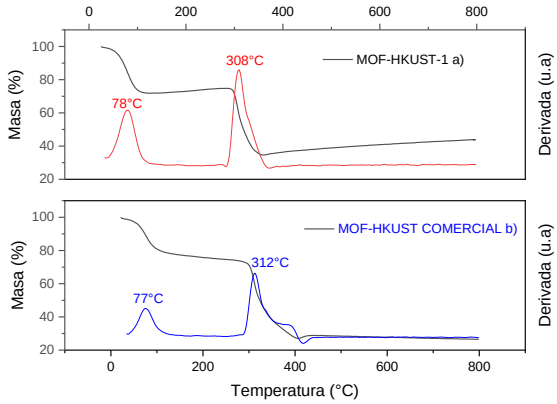


Figura 3. Termogramas para: a) MOF-HKUST-1 y b) MOF-HKUST COMERCIAL.

En la figura 3 se puede observar que la descomposición térmica de los materiales ocurre en 2 etapas. La primera pérdida de peso ocurre entre los 34-165 °C con un máximo a 78 °C para el MOF-HKUST-1 y a 77 °C para el MOF-HKUST COMERCIAL. En esta primera etapa del análisis se observa un 28 % de pérdida de masa para a) y un 22.5 % para b) que corresponde a la evaporación del metanol, como disolvente residual de la muestra. Dicho comportamiento térmico, coincide con las pérdidas planteadas en la literatura, en donde varios autores como Hossain et al., 2023; Karimi et al., 2021; Sale et. al., 2019 reportan alrededor de 100 °C una primera pérdida atribuida al agua adsorbida y solvente dentro de la red estructural.

Una pérdida de peso en el intervalo de 120 y 283 °C, la cual es mencionada por estos mismos autores y que coinciden en su atribución a pequeñas moléculas o fragmentos en la estructura, así como solventes empleados como medio de reacción con un punto de ebullición superior al agua (Hossain et al., 2023; Karimi et al., 2021; Sule et. al., 2019).

Finalmente, la pérdida de masa más significativa en el MOF se encontró entre los 300 y 500 °C y es atribuida a la desintegración térmica de la estructura probablemente por la descomposición del ácido trimésico o especies de óxido de cobre de acuerdo con Ediati et al., 2021 y Sun et al., 2019. Como puede observarse en la Figura 3, se presentó una pérdida de 35.5% de masa en el intervalo de 249-410 °C y con un máximo a 308 °C para el MOF-HKUST-1, mientras que, para el MOF-HKUST COMERCIAL, la pérdida fue de 49 % y ocurrió en un intervalo más amplio; entre los 247-460°C con un máximo a 312 °C (Ediati et al., 2021; Sun et al., 2019).

Difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de determinar la estructura y las fases que conforman la estructura del material sintetizado y compararlo con el MOF comercial, se realizó la caracterización por la técnica de difracción de rayos X, para lo cual, la muestra fue depositada sobre un portamuestras a manera que se cumpla la Ley de Bragg.

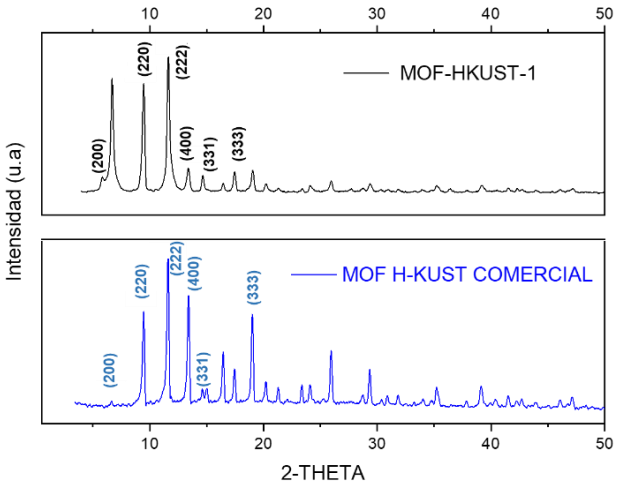


Figura 4. Difractogramas para a) MOF-HKUST-1, b) MOF-HKUST COMERCIAL.

En la figura 4, se presentan los difractogramas para el MOF-HKUST-1 sintetizado (a) y para el MOF-HKUST COMERCIAL (b). Los difractogramas presentan 4 principales señales características las cuales se identifican de la siguiente manera:

Respecto al MOF-HKUST-1 la primera reflexión se encuentra en 6.79° (2 theta), la segunda difracción se puede observar a 9.37° (2 theta). La reflexión principal se localiza a 11.57° (2 theta) y finalmente la última reflexión corresponde al valor de 13.44 (2 theta). Los valores para el MOF-HKUST COMERCIAL se encuentran a 6.60° (2 theta) para la primera señal, en 9.39° (2 theta) se asigna la segunda señal, mientras que la reflexión principal aparece a 11.69° (2 theta), finalmente a 13.51° (2 theta) se encuentra la última difracción y es más intensa que la del MOF- HKUST-1.

Los picos intensos que aparecen en la figura 4 en ángulos 2 theta, antes descritos, son característicos de los materiales microporosos, que poseen numerosos poros o cavidades diminutos que coinciden con los datos publicados (Panella et al., 2006). Por medio de la técnica de DRX se demuestra que el MOF HKUST-1 sintetizado era altamente cristalino y ultrapuro.

Fisisorción de nitrógeno

Para el material sintetizado MOF-HKUST-1 el área superficial es de 1464 m^2/g, al respecto autores como Seo et al., Lin et al., y Sule et al., reportan áreas superficiales inferiores a la obtenida en el presente trabajo, esto se atribuye presencia del disolvente utilizado como medio de reacción en la red estructural (Lin et al., 2012; Seo et al., 2009).

Captura de CO_2

En la figura 5 se muestra la isoterma de adsorción de CO_2 para el MOF sintetizado HKUST-1; en el eje de las ordenadas se presenta la cantidad de CO_2 adsorbido en centímetros cúbicos (cm^3) en condiciones estándar de presión y temperatura (STP, 0 °C y 1 atm) por cada gramo de material adsorbente (HKUST-1) y en el eje de las abscisas se muestra la presión parcial de CO_2, en (kPa). Se puede apreciar que la adsorción del CO_2 presenta un comportamiento casi constante hasta aproximadamente una presión de 97.47 kPa adsorbiendo alrededor de 99.55 cm^3/g de CO_2 para el MOF-HKUST-1, mientas que para MOF-HKUST-COMERCIAL se obtuvieron valores aproximados de 65.90 cm^3/g de CO_2 a una presión de 100.04 kPa.

El fenómeno de adsorción suscita de manera heterogénea en la superficie del material, logrando una adsorción mayor de CO_2 para el MOF-HKUST-1, mientras que para el MOF-HKUST-COMERCIAL fue menor. Así, el MOF-HKUST-1 demuestra una captura mayor debido a su mayor área superficial.

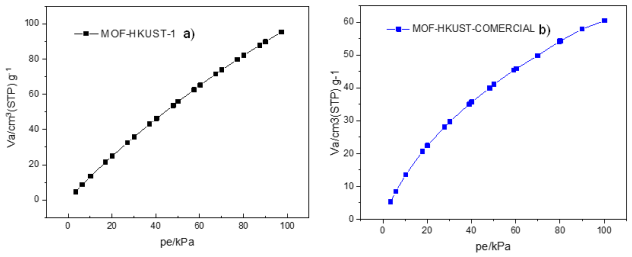


Figura 5. Isoterma de adsorción de CO_2 (a) MOF-HKUST-1 (b) MOF-HKUST-Comercial.

Conclusiones

El presente estudio propone al MOF HKUST-1 sintetizado frente a uno comercial como un material prometedor para la captura de carbono en la atmósfera. Por su área superficial de 1464 m^2/g, que favorece a la red estructural del MOF, el HKUST-1 logró una adsorción de 99.55 cm^3 de CO_2 por gramo de material, a diferencia del área de 671 m^2/g obtenida para el MOF-HKUST-COMERCIAL, resultando menos favorecida la capacidad de adsorción en el MOF comercial (65.90 cm^3/g por cada gramo).

Se analizaron las variables de síntesis como parámetros útiles para comprender las características adecuados del MOF HKUST-1. La caracterización y confirmación de la estructura obtenida se realizó usando técnicas como FTIR, DRX y fisisorción de nitrógeno.

El material poroso HKUST-1 puede desempeñar un papel importante como candidato prometedor para la adsorción de CO_2, que podría representar una alternativa viable para disminuir la presencia de este gas de efecto invernadero en la atmósfera.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo en las técnicas de caracterización al Instituto Mexicano del Petróleo bajo la asesoría de la Dra. Diana Rosa Gómora Herrera y de la Dra. Calvillo Muñoz Evelyn Yarely. A la Dra. Evelyn Rojas García de la UAM-Iztapalapa por el apoyo en la evaluación de captura de CO_2 mediante el equipo BELSOR-MAX.

Referencias

Adamu Suleiman, K., Christopher, E., Aliyu, S., Salihu, A., Sheriff, H., Arowosaye, Y., & Shaibu, R. (2023). An Assessment of Climate Smart Approaches to Reduce Emission of Greenhouse Gasses. *International Journal of Research and Innovation in Applied Science,* VIII. https://doi.org/10.51584/IJRIAS.2023.8912.

A.R. Millward, O.M. Yaghi. (2005). Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 17998–17999, https://doi.org/10.1021/ja 0570032.

B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer. (2005). Intergovernmental Panel on Climate Change. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge. http://www.ipcc.ch/.

Castañeda Ramírez, A. A., Rojas García, E., & Maubert Franco, A. M. (2016). Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química. Año 2, número 2 (enero-diciembre de 2016). ISSN: 2448-6663. http://zaloamati.azc.uam.mx//handle/11191/8519.

Ediati, R., Laharto, P. B. F., Safitri, R., Mahfudhah, H., Oktavia Sulistiono, D., Denisa Syukrie, T., & Nadjib, M. (2021). Synthesis of HKUST-1 with addition of Al-MCM-41 as adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution. Materials Today: Proceedings, 46, 1799-1806. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.361.

Hossain, M. M., Austin, C., & Novosselov, I. V. (2023). Sub-second HKUST-1 Synthesis in Continuous Flow Supercritical CO2 Reactor. ChemRxiv. https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-zxbfn.

Jiao, L., Seow, J. Y. R., Skinner, W. S., Wang, Z. U., & Jiang, H.-L. (2019). Metal–organic frameworks: Structures and functional applications. Materials Today, 27, 43-68. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038.

Karimi, M., Sadeghi, S., Mohebali, H., Azarkhosh, Z., Safarifard, V., Mahjoub, A., & Heydari, A. (2021). Fluorinated solvent-assisted photocatalytic aerobic oxidative amidation of alcohols via visible-light-mediated HKUST-1/Cs-POMoW catalysis. New Journal of Chemistry, 45(31), 14024-14035. https://doi.org/10.1039/D1NJ02401A.

Lin, K.-S., dhikari, A. K., Ku, C.-N., Chiang, C.-L., & Kuo, H. (2012). Sythesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy, 37(18), 13865-13871. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012 2012.04.105

Panella B, Hirscher M, Pütter H, Müller U. Hydrogen adsorption in metaleorganic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. (2006). Adv Funct Mater;16(4):520-524 https://doi.org/10.1002/adfm.200500561

Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C.-H., & Chang, J.-S. (2009). Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous Cu3(BTC)2 from Cu(II)-trimesate mixture. Microporous and Mesoporous Materials, 119(1), 331-337. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.035.

Sun, X., Gu, X., Xu, W., Chen, W.-J., Xia, Q., Pan, X., Zhao, X., Li, Y., & Wu, Q.-H. (2019). Novel Hierarchical Fe(III)-Doped Cu-MOFs With Enhanced Adsorption of Benzene Vapor. Frontiers in Chemistry, 7. https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00652.

Z. Li, P. Liu, C. Ou, X. Dong. (2020). Porous metal-organic frameworks for carbon dioxide adsorption and separation at low pressure, ACS Sustain. Chem. Eng. 8 15378–15404. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05155.

Acondicionamiento de una zeolita natural con nanohematita

Reyes Aguilar Angélica[1,2], González Torres Julio César[2], Domínguez Soria Víctor Daniel[1], Mugica-Álvarez Violeta[1], Torres-Rodríguez Miguel[1], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[1]*

[1]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.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Física Atómica Molecular 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:
14/mayo/2024

Aceptado:
25/octubre/2024

Palabras clave:
Zeolita Clinoptilolita, impregnación-precipitación, Hematita

Keywords:
Zeolite Clinoptilolite, impregnation-precipitation, Hematite

RESUMEN

En este trabajo se presenta el acondicionamiento de una zeolita natural mexicana tipo clinoptilolita con especies de hierro por el método de impregnación-precipitación usando dos agentes precipitantes, con el fin de obtener nanopartículas del óxido de hierro en fase hematita. Los resultados de caracterización permitieron, corroborar que la zeolita natural empleada en este estudio está constituida principalmente por la fase cristalina tipo clinoptilolita, además, muestran que el método de acondicionamiento esta zeolita no modifica la estructura cristalina de la misma. Se identificó que las especies de óxido de hierro impregnado en la zeolita son principalmente óxido de hierro en fase hematita de tamaño nanométrico. Además, como una prueba para una posible aplicación del material se realizó un estudio de adsorción de iones flúor en sistema de tanque agitado a 24 y 72 h, donde el porcentaje de remoción no fue superior al 20%.

ABSTRACT

The conditioning of a natural Mexican zeolite type clinoptilolite with iron species is presented by the impregnation-precipitation method using two precipitating agents, in order to obtain iron oxide nanoparticles in the hematite phase. The characterization results allowed, first, to corroborate that the natural zeolite used in this study is mainly constituted by the clinoptilolite-type crystalline phase, and have shown that the conditioning method of the natural zeolite used does not modify the crystalline structure of the zeolite, and in addition, it was possible to identify that the iron oxide species impregnated in the zeolite are mainly iron oxide in the nanometer-sized hematite phase. Furthermore, as a test for a possible application of the material, an adsorption study of fluorine ions was carried out in a stirred tank system at 24 and 72 h, but the removal percentage was not greater than 20%.

Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos pertenecientes a los minerales de tipo tectosilicato. Gracias a sus propiedades, han sido ampliamente utilizadas como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores de iones (Pérez-Botella et al., 2022). La mayoría presenta una alta área específica lo cual aumenta el rendimiento de adsorción. Gómez-Hortigüela et al., (2013) llevaron a cabo un estudio donde comparó el porcentaje de remoción de flúor en distintas zeolitas naturales originarias de Etiopia. La zeolita natural que mostró la adsorción máxima (80%) de iones flúor fue la compuesta por mordenita y analcima.

A pesar de que las zeolitas naturales son ampliamente utilizadas para el proceso de adsorción, se ha reportado que las zeolitas modificadas tienen un mayor porcentaje de adsorción (Wagner et al., 2013). Aunque cabe resaltar que esta experimentación se lleva a cabo con ambientes controlados, principalmente en medios donde el pH oscila entre 4 y 10. La variación del pH provoca el porcentaje de adsorción mejore o empeore. Wagner et al., (2013) realizaron una investigación en donde obtuvieron un porcentaje de adsorción del 92% con respecto a la concentración inicial de los iones flúor de las muestras analizadas. En este caso se utilizó hidróxido de aluminio para el recubrimiento de la zeolita, manteniendo una ventana pequeña de pH de 5.5-6, esto resalta de nueva vez la importancia de la regulación del pH en las distintas muestras para tener un buen porcentaje de efectividad en la adsorción.

El hierro tiene la capacidad de formar diversos óxidos (Castaño y Arroyave, 1998), los cuales se componen de Fe, O e H. Se han descubierto usos potenciales para estos óxidos, como es el caso de la adsorción de especies contaminantes, principalmente de especies químicas altamente disueltas en los cuerpos de agua, como son iones As (V) o As (III), iones flúor, iones metálicos, entre otros (Liu et al., 2017).

En México se encuentran distintos depósitos de minerales zeolíticos como son los Estados de Sonora, Guanajuato, San Luis Potosí, Tlaxcala, Veracruz, Guerrero, Michoacán, entre otros. En estos estados la clinoptilolita también se encuentra en abundancia (Pavón-Silva et al., 2000), haciéndola una zeolita fácil de conseguir y comúnmente utilizada en México para el proceso de adsorción de diversos contaminantes.

Montiel et al., (2013), estudiaron la adsorción del flúor utilizando la zeolita natural cliniptilolita originaria del norte de China, lo cual resultó un proceso exitoso en la disminución de la concentración inicial del ion. Reportó una adsorción del 92% con una clinoptilolita cristalina, la cual alcanzó el equilibrio en 2 horas de exposición con una agitación constante a una temperatura ambiente y pH de 3-11.

En este trabajo se planea utilizar óxidos de hierro para modificar una zeolita natural tipo clinoptilolita y estudiar los efectos en la adsorción de iones flúor en dos distintas concentraciones y obtener el porcentaje de adsorción a 24 y 72 horas.

Metodología

Acondicionamiento de la zeolita natural

Se ha acondicionado una zeolita natural proveniente de la Mina San Francisco en el estado de San Luis Potosí por el método de impregnación-precipitación. La zeolita natural es mayoritariamente tipo Clinoptilolita, la cual fue tamizada a una malla #40 y recibió dos ciclos de lavado con agua desionizada a 135°C y secada en el horno Thermolyne Oven Series 9000 a 80°C. El acondicionamiento se realizó en un matraz de bola, en el cual se añadió 2.01 g de zeolita natural y 12.09 g de urea como primer agente precipitante, el matraz se colocó en un evaporador rotativo (rota-vapor) por 60 minutos a 85°C tanto para homogenizar la solución y que la urea se descomponga para actuar como agente precipitante. Enseguida se añadió 4.82 g de solución de $Fe(NO_3)_3$ 0.36 M y 5.10 g de NaOH como segundo agente precipitante. Posteriormente, se colocó nuevamente en el evaporador rotativo a 85°C por 5 h. Finalmente, la muestra se lavó con agua desionizada, se secó en estufa a 80°C por 20 h y se calcinó en una mufla a 250°C por 3 h.

Caracterización de la zeolita acondicionada

Para explicar las propiedades estructurales y morfológicas de la zeolita acondicionada se realizaron análisis por las técnicas de: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), en un microscopio modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss y el microanálisis de rayos X con un detector EDS marca Oxfort. Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro modelo X'pert de la marca Philips y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)en un espectrómetro marca Thermo Fisher Scientific con el accesorio de reflectancia difusa marca Pike.

Proceso de adsorción de iones flúor

Para comprobar la adsorción de los iones flúor se preparó una solución de NaF a 100 ppm para después realizar alícuotas de 10 y 1 ppm, a las cuales se les agregó la zeolita natural modificada con óxidos de hierro.

La masa del adsorbente fue de 0.25 g y 25 ml de solución, para hacer la adsorción en un agitador orbital por 24 y 72 horas. Después se comprobó la adsorción del ion por medio de un electrodo selectivo de ion flúor.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

SEM/EDS

En la Figura 1 se presentan los resultados del análisis SEM/EDS de la muestra ZnFe. La Figura 1a muestra la micrografía a 3000 aumentos y podemos observar la morfología irregular característica de la superficie de una zeolita natural.

En las Figuras 1b y 1c, se presenta el análisis por EDS, en donde se muestra el porcentaje en peso de todos los elementos presentes en la zeolita y tras el acondicionamiento con Fe, este elemento aparece en un porcentaje cercano al 8.0 %, el cual es un porcentaje mayor al encontrado para los otros cationes de compensación (Mg, Ca y K).

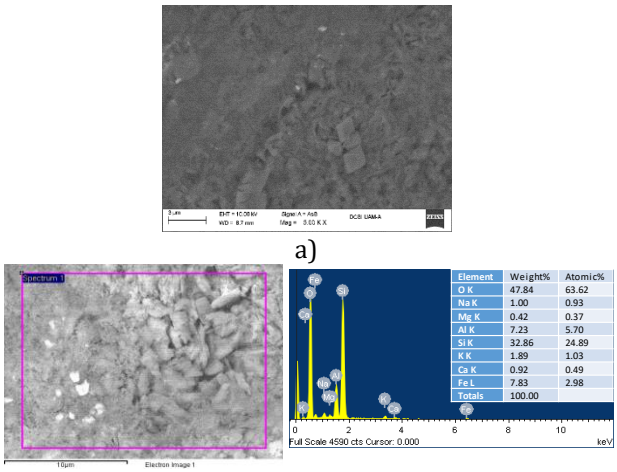


Figura 1. Análisis SEM/EDS de la muestra ZnFe. a) Micrografía a 3000 X. Análisis elemental por EDS b) zona de análisis, c) espectro y composición elemental.

El mapeo elemental se presenta en la Figura 2, el cual permitió comprobar la buena distribución de la especie de óxido de hierro de tamaño nanométrico (Figura 2a y 2d) sobre la zeolita natural compuesta por silicoaluminatos (Figura 2a, 2b, y 2c).

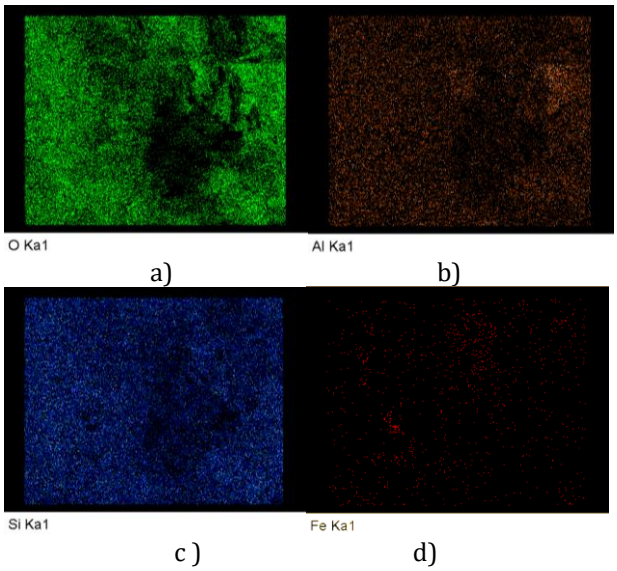


Figura 2. Mapeo elemental SEM de la muestra ZnFe. a) oxígeno, b) aluminio, c) silicio, d) hierro.

XRD

Los resultados de XRD permitieron comprobar la cristalinidad de la zeolita natural. El primer patrón de difracción de la Figura 3, correspondiente a la zeolita natural (ZNC) las fases cristalinas que se han logrado identificar en la zeolita es la clinoptilolita cálcica y la heulandita principalmente (Nuñez et al., 2019). El difractograma de la muestra acondicionada no modificó la estructura cristalina de la zeolita y solo se comprobó la presencia de algunas señales débiles correspondientes a la fase cristalina del óxido de hierro tipo magnetita (Fe_3O_4) en los ángulos 2θ = 30.0°, 35.4°, 43.1°, 54.6°, 56.99° y 62.6°(Orooji et al., 2020).

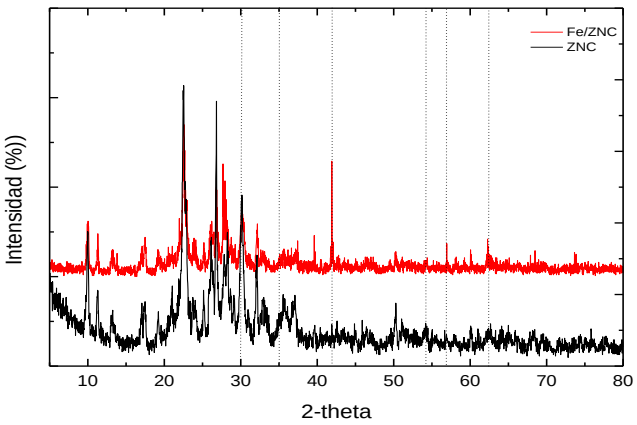


Figura 3. Difractogramas XRD de la zeolita natural (ZnC) y la acondicionada (Fe/ZNC).

FTIR

En la Figura 4, se presenta el espectro FTIR tanto de la ZNC como de la zeolita Fe/ZnC, en donde se observa que las muestras calcinadas están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas alrededor de 3600, 3400 y 1635 cm^{-1}, las cuales están relacionadas a la vibración de flexión fuera del plano del enlace H-O. Para la zeolita hay una vibración interna relacionada con la banda a 1200 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico del tetraedro TO_4 (T = Si, Al), la banda ubicada a 1095 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétricos de los tetraedros internos TO_4 (T = Si, Al), la banda a 790 cm^{-1} se asigna a vibraciones de estiramientos simétricos entre tetraedros, a 548 y 452 cm^{-1} se asignan a la presencia de dobles anillos de tetraedros presentes en la estructura y a una vibración interna de los tetraedros T-O. Esto corrobora que la estructura de la zeolita no se modifica con los diferentes acondicionamientos (Quintero et al., 2012, De Velasco-Maldonado, et al., 2018). En vibraciones de 3438-3443 cm^{-1}, 1624-1637 cm^{-1} y 467-470 cm^{-1} (inserto de la Figura 4) se encuentran bandas correspondientes a enlaces Fe-O, probablemente de la fase hematita del óxido de hierro (Fe_2O_3) (Chmielewská et al., 2017).

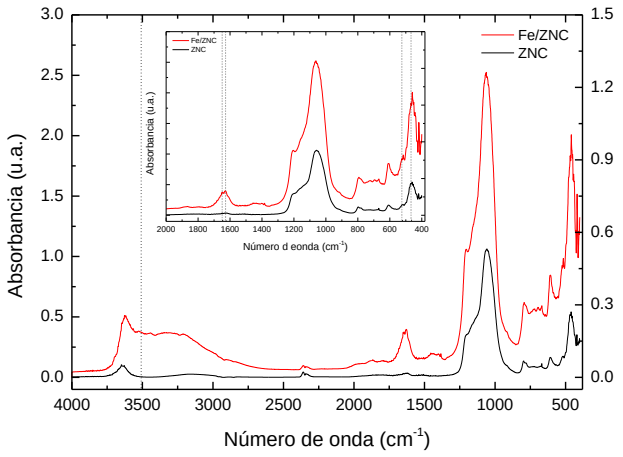


Figura 4. Espectros de FTIR de la zeolita natural ZnC y la zeolita acondicionada Fe/ZnC.

Resultados de adsorción

En la tabla 1, se presentan los resultados de las pruebas de adsorción en sistema de tanque agitado para dos diferentes concentraciones iniciales de iones flúor con la zeolita acondicionada y se observó que en general la adsorción no se da eficientemente con este adsorbente. Solo se observó un porcentaje de adsorción a concentraciones iniciales altas. Los resultados muestran que al cabo de 24 h aún no se alcanza el equilibrio dado que los resultados para la concentración inicial de 1 y 10 ppm si cambiaron ligeramente después de 72 h.

Los bajos resultados del porcentaje de adsorción sugieren que el material no es eficiente para remover el ion flúor del agua.

Tabla 1. Resultados del estudio de adsorción de flúor utilizando zeolita modificada con óxido de hierro.

Tiempo (h)	Ci (ppm)	Cf (ppm)	%Adsorción
24	1	1	0
	10	8.81	11.9
72	1	0.94	6
	10	8.35	16.5

Conclusiones

Los resultados de SEM/EDS, XRD y FTIR, permitieron corroborar que la zeolita natural empleada en este estudio está constituida principalmente por la fase cristalina tipo clinoptilolita, y que el método de acondicionamiento de la zeolita natural no modifica su estructura cristalina. Por otra parte, se pudo identificar que las especies de óxido de hierro impregnado en la zeolita son principalmente óxidos de hierro en fase hematita.

Los estudios de adsorción permitieron identificar que la zeolita tratada con el método de impregnación-precipitación con dos agentes precipitantes no obtuvo un buen porcentaje de adsorción de iones flúor, en sistema de tanque agitado y solo se obtuvo un porcentaje de remoción menor al 20% para concentración de 10 ppm.
por lo cual este material no es apto para futuros procesos en donde se desee realizar la adsorción de este ion, pero si podría usarse en alguna otra aplicación, como por ejemplo la adsorción de otras especies químicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Castaño, J. G. & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34: 274–280.

Chmielewská, E., Tylus, W., Drábik, M., Majzlan, J., Kravčak, J., Williams, C., Čaplovičová, M., & Čaplovič. (2017). Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal. *Microporous and Mesoporous Materials,* 248: 222–233.

De Velasco-Maldonado, P.S., Hernández-Montoya, V., Montes-Morán, M.A., Rangel-Vázquez, N.A., Pérez-Cruz, M.A. (2018). Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment. *Applied Surface Science*, 434: 1193-1199.

Gómez-Hortigüela, L., Pérez-Pariente, J., García, R., Chebude, Y., & Díaz, I. (2013). Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. *Separation and Purification Technology*, 120: 224–229.

Liu, T., Wang, H., Zhang, Z., & Zhao, D. (2017). Application of synthetic iron-oxide coated zeolite for the pollution control of river sediments. *Chemosphere*, 180: 160–168.

Montiel Cota, A., Balcázar Meza, M., Fernández Ramírez, M.V., Morales Munguía, J.C., & Varela Salazar, J. (2012). Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (clinoptilolita). *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud,* 15: 10-14.

Nuñez, I. L., Perez, M. V., & Alvarez Dosamante, K. G. (2019). Clinoptilolite modified by calcium and hydroxyl ions for removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 1221(1).

Orooji, N., Takdastan, A., Jalilzadeh Yengejeh, R., Jorfi, S., & Davami, A. H. (2020). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using $Fe3O_4$@TiO_2/Cu_2O magnetic nanocomposite stabilized on granular activated carbon from aqueous solution. *Research on Chemical Intermediates,* 46: 2833–2857.

Pavón-Silva, T.B., Campos, E., Olguín-Gutiérrez, M.T. (2000) Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum, Sistema de Información Científica*. 7: 251-258.

Pérez-Botella, E., Valencia, S., & Rey, F. (2022). Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 122: 17647–17695.

Quintero, M., Perez, M., Meléndez, H., Rondon, J., & Imbert, F. (2012). Síntesis y caracterización de la zeolita Beta. *Avances en Química*, 7: 223-226.

Wagner, A., Raue, B., Brauch, H. J., Worch, E., & Lange, F. T. (2013). Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography A*., 1295: 82–89.

Química Teórica

Estudio *in silico* de análogos de monastrol como agentes anticancerígenos inhibidores del receptor Eg5

Nolasco Fidencio Juan Jesús[1*], Cuevas Hernández Roberto Isaac[2], Penieres Carrillo José Guillermo[1], Jiménez Ortega Fernando,[1], Gómez Pliego Raquel[1], Ríos Guerra Hulme[1]

[1]Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo-1. UNAM. Av. 1º de Mayo S/N, Santa María las Torres, C.P.54740 Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., México.
[2]Departamento de Bioquímica, Laboratorio de Modelado molecular y Bioinformática, Escuela Superior de Medicina. IPN, C.P. 11340 CDMX, México.

*Autor para correspondencia: jesusprestige@hotmail.com ORCID *: 0000-0002-2968-8924

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
20/septiembre/2024

Palabras clave:
Dihidropirimidinas,
cáncer,
monastrol

Keywords:
Dihydropyrimidines,
cancer,
monastrol

RESÚMEN

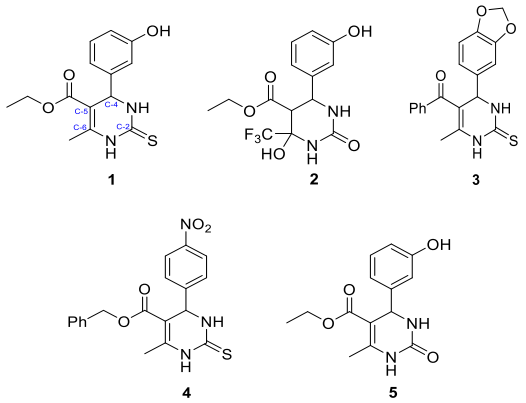
Mediante el diseño de fármacos asistido por computadora DiFAC y herramientas de acoplamiento molecular se evaluó la energía de unión mediante el parámetro de energía libre de Gibbs, así como su modo de acoplamiento molecular *in silico* de una serie de Dihidropirimidinas **6-18** sustituidas en las posiciones C-2, C-5 y C-6, como inhibidores del receptor Eg5 (código PDB:1Q0B) comparándolos respecto a los fármacos de referencia monastrol **1**, oxomonastrol **5** y enastron **3.** Los valores de afinidad obtenidos en este estudio resultaron superiores para los ligandos diseñados en comparación a los fármacos de referencia. Además, la analogía estructural entre ambos grupos les permitió interaccionar en una región en común sobre el receptor formado por los residuos E116, E118, R119, W127, N130, I136, P137, Y211 y L214. Por último, mediante el análisis de la relación *estructura-actividad* se lograron establecer los rangos de los parámetros lipofílicos de los sustituyentes en las posiciones C-2, C-5 y C-6 requeridos para lograr las interacciones y actividad inhibitoria deseadas.

ABSTRACT

Computer-aided drug design and molecular docking was use to evaluate energy binding by Gibbs free-energy value as well as molecular interactions trough *in silico* assay of Dihydropyrimidines **6-18** series, substituted on C-2, C-5 and C-6 positions, as inhibitors of the Eg5 receptor (PDB code:1Q0B) comparing them with drugs references monastrol **1**, oxomonastrol **5** and enastron **3**. Affinity values obtained through this assay were higher for designed ligands compared to reference drugs. Furthermore, structural analogy between both groups allowed them to interact with a common region on the receptor formed by residues E116, E118, R119, W127, N130, I136, P137, Y211 and L214. Finally, through *structure-activity* relationship analysis, it was possible to establish lipophilic parameters ranges required for substituents on C-2, C-5 and C-6 positions to achieve the desired interactions and inhibitory activity.

Introducción

La farmacomodulación de dihidropirimidinas DHPMs ha generado agentes antihipertensivos (Zorkun et. al, 2006), antitumorales (Christine, 2008), antiinflamatorios (Bahekar, 2004), y antifúngicos (Maharramov, 2017). Mientras que la modulación de dos sustituyentes reactivos en la reacción de Biginelli generó el fármaco en fase de investigación monastrol **1**, el cual mostró actividad como inhibidor del receptor Eg5, involucrado en la segunda etapa de mitosis celular (Mayer et. al, 1999). Este descubrimiento propició la farmacomodulación de las posiciones C-2 a C-6 del compuesto líder **1**, derivando en la generación de los análogos **2** (Wazalwar & Perdih, 2024), **3** (Haytham et. al., 2019), **4** (Sahand et. al, 2020) y **5** (Russowsky et. al, 2006) obtenidos a través de reacciones multicomponentes de tipo Biginelli, mostradas a continuación.



A pesar de las diversas farmacomodulaciones realizadas a los análogos de Biginelli, en las posiciones C-4 a C-6, el alcance de esta reacción se ve limitada por el uso de urea/tiourea en la posición C-2 para generar las correspondientes dihidropirimidin-onas/tionas **1**-**5**.

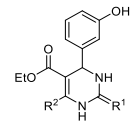
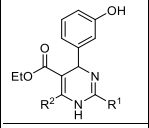
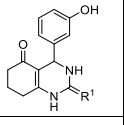
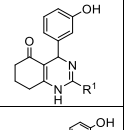
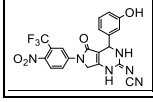
Por lo anterior, en este trabajo se presenta un estudio *in silico* de libre acoplamiento molecular para una serie de análogos de Biginelli **6-18** (Tabla 1) con el objetivo de explorar la energía de unión y modo de acoplamiento *ligando-receptor* al modular las posiciones C-2, C-5 y C-6 en comparación con los fármacos de referencia **1**, **5** y **13** (Hung et. al.,2010) como inhibidores de la cinasa mitótica Eg5.

Metodologías

El diseño 2D y optimización en 3D de los ligandos de referencia y las moléculas propuestas se realizaron con el programa ChemSketch versión 2022 v1.0. Mientras que los cálculos para la optimización de geometrías moleculares se realizaron en el programa GaussView v5.0.8 integrando el método semiempírico Hamiltoniano AM1.

La caja virtual para el receptor (código PDB:1Q0B) se amplió hasta las coordenadas x=25.86, y=5.50, z=102.38 y, se añadieron los parámetros de torsión, cargas de Kollman y algoritmos genéticos mediante el programa AutoDockTools v1.5.6 (ADT). Los cálculos de acoplamiento y energía de unión con sus correspondientes archivos de entrada se realizaron en el sistema operativo Linux-Ubuntu v20.04. La interpretación de los archivos de salida para el acoplamiento molecular se analizó en ADT. Por último, las interacciones encontradas y sus imágenes se visualizaron en DiscoveryStudio v21.1.0.20298.

Tabla 1. Ligandos diseñados para el estudio *in silico* de acoplamiento molecular no-dirigido sobre el receptor Eg5.

	LIGANDO	R^1	R^2
	6	=N-CN	-Br
	7	=N-CN	$-CH_3$
	8	=N-CN	-N-metil-4-nitro-3-(trifluorometil)anilina
	9	$-NH-C=NH-NH_2$	$-CH_3$
	10	$-NH-C=O-NH_2$	$-CH_3$
	11	-NH-HN=C-OC-OH	$-CH_3$
	12	=N-CN	- -
	13	=S	- -
	14	=O	- -
	15	$-NH-C=O-NH_2$	- -
	16	-NH-HN=C-OC-OH	- -
	17	$-NH-C=NH-NH_2$	- -
	18	- -	- -

Resultados y discusión

El análisis de la energía de unión para el ligando **7**, con fragmento *N*-cianoimino en la posición C-2, mostró una mejor afinidad (-8.0 Kcal/mol) en comparación con los fármacos de referencia monastrol **1** y oxomonastrol **5** (-7.61 y -7.27 Kcal/mol, respectivamente) ver, Tabla 2. A pesar de que el ligando **7** mostró tres interacciones por puentes de Hidrógeno, además de cinco cortas interacciones de tipo lipofílicas con el receptor (Fig. 1-c), éstas fueron suficientes para lograr una mejor afinidad en comparación con las distantes interacciones lipofílicas encontradas para los referentes **1** y **5** (Figs. 1-a y 1-b). Por su parte, el reemplazo del sustituyente *N*-cianoimino en la posición C-2 del ligando **7**, por *N*-guanidina en C-2 condujo al diseño del análogo **9**, el cual mostró cuatro interacciones por puentes de Hidrógeno y cuatro interacciones lipofílicas, pero una región alterna al sitio activo del receptor (Fig. 1-d) además, mostró una afinidad semejante (-8.0 *vs* -7.92 Kcal/mol, respectivamente).

Tabla 2. Energía de unión e interacciones ligando-receptor encontradas por acoplamiento libre *in silico* sobre el receptor Eg5.

LIGANDO	$DG_{(Kcal/mol)}$	Interacciones
1	-7.61	E116, G117*, E118*, R119, W127, N130, A133, I136, P137, Y211, L214
5	-7.27	E116*, E118*, R119, W127, N130, A133, P137, Y211*, L214
6	-8.36	E116, G117*, E118*, R119, W127, N130, A133, I136, P137, Y211*, E215
7	-8.00	E116*, G117, E118, R119, W127*, A133, P137, Y211*, L214
8	-7.95	E116, G117, E118*, R119, W127, D130, A133, P137, Y211, L214*, E215, A218
9	-7.92	L161, V194, I196, L199, I319*, S240, K260*
10	-7.89	E116, G117*, E118, I136, Y211, L214*, E215
11	-7.47	E116*, E118, R119, W127*, A133, I136, P137, Y211*, L214, E215
12	-8.98	E116*, R119, W127*, A133, I136, P137, Y211, L214, E215
13	-8.09	E116*, E118*, R119, W127, N130, I136, P137, Y211, L214
14	-7.78	E116*, E118*, R119, W127, N130, A133, P137, Y211, L214
15	-8.70	E116*, G117*, E118, I136, P137, Y211, L214*
16	-8.37	E116*, G117*, E118, A133, G134, I136, P137, Y211, L214*, R221*, F239
17	-8.09	N165, E166, R234, A267, I288, N289, Q290, S291, L292
18	-8.30	E116*, R119, W127*, A133, I136, P137, Y211*, E215, A218, A219

*Interacciones por puentes de Hidrógeno

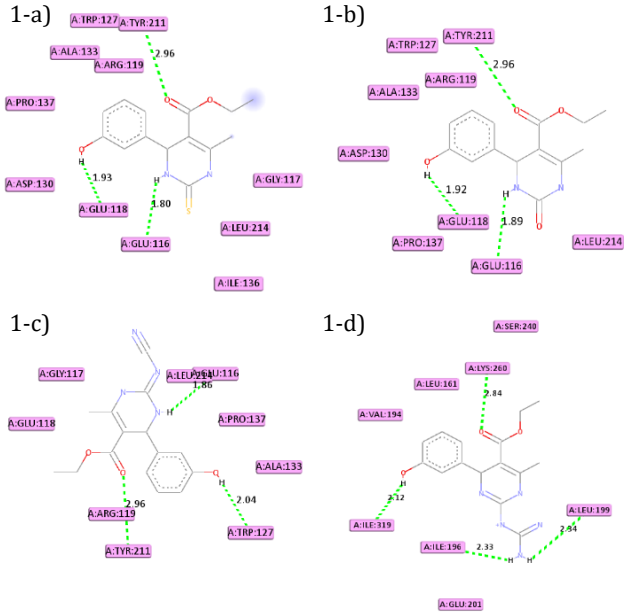


Figura 1. Interacciones encontradas para los ligandos **1** (1-a), **5** (1-b), **7** (1-c) y **9** (1-d) por acoplamiento no-dirigido *in silico* sobre el receptor 1Q0B.

La afinidad por el receptor se vio incrementada al incorporar un átomo de Bromo en la posición C-6 del ligando **6** (-8.36 Kcal/mol y CLogP: 2.34); sin embargo, el intento por aumentar al doble el parámetro lipofílico al integrar el sustituyente *N*-metil-4-nitro-3-(trifluorometil)-anilina en la posición C-6 para el ligando **8** (Fig. 3-a) provocó la disminución de la afinidad (-7.95 Kcal/mol y CLogP:4.48) debido al efecto estérico del sustituyente, ver tabla 2.

Por otro lado, la similitud estructural de los ligandos **12-17** respecto al fármaco líder Enastron **13**, permitió confirmar que el sustituyente *N*-cianoimino de la posición C-2 del ligando **12**, genera siete estrechas interacciones de tipo lipofílicas y dos puentes de Hidrógeno con el receptor, resultando en una afinidad de -8.98 Kcal/mol y CLogP: 0.58 (Fig. 2-a). Mientras que el referente **13**, con sustituyente Azufre en C-2, también exhibió siete interacciones débiles de tipo lipofílicas y dos puentes de Hidrógeno con el receptor para generar -8.09 Kcal/mol de energía de unión y CLogP:0.57 (Fig. 2-b). Por su parte, la presencia del átomo de Oxígeno en C-2 en el ligando **14**, disminuye su parámetro lipofílico (CLogP:0.40) y, por lo tanto, genera siete interacciones débiles de tipo lipofílico y dos puentes de Hidrógeno para obtener un valor de -7.78 Kcal/mol de energía libre de Gibbs (Fig. 2-c).

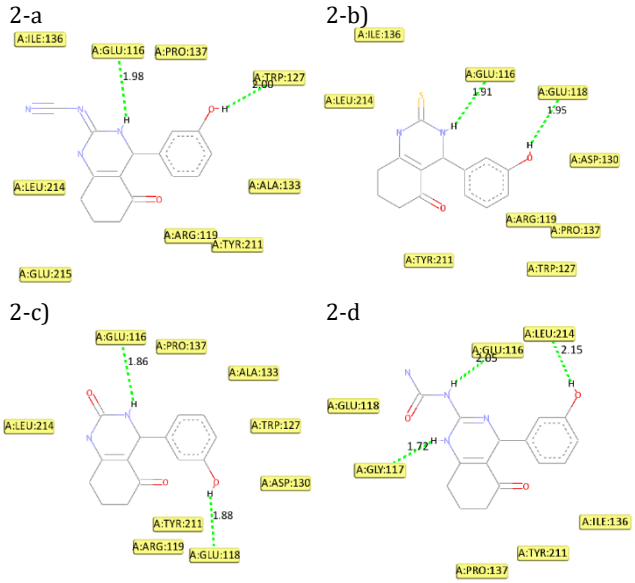


Figura 2. Interacciones encontradas para los ligandos **12** (2-a), **13** (2-b), **14** (2-c) y **15** (2-d) por acoplamiento no-dirigido *in silico* sobre el receptor 1Q0B.

A pesar de que la presencia del sustituyente *4-nitro-3-(trifluorometil)fenil)-pirrolidona* entre las posiciones C-5 y C-6 contribuyó a incrementar el parámetro lipofílico del ligando **18** (CLogP: 2.64), este obtuvo una energía de acoplamiento de -8.30 Kcal/mol, atribuida a siete interacciones lipofílicas y tres interacciones por puente de Hidrógeno, (ver Tabla 2 y Fig. 3-b). Mientras que la presencia del sustituyente *ciclohexenona,* formada entre las posiciones C-5 y C-6 del ligando **15**, decrementó la lipofilicidad a 0.79, pero fue suficiente para lograr cuatro fuertes interacciones lipofílicas y tres por puente de Hidrógeno (Fig. 2-d) logrando una energía de acoplamiento de -8.70 Kcal/mol.

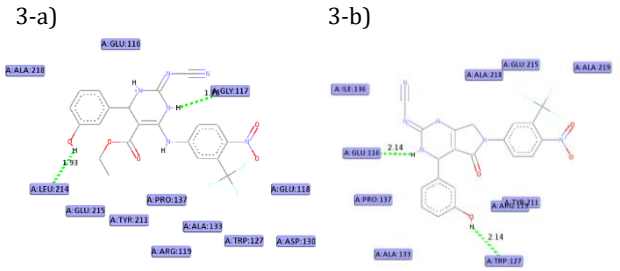


Figura 3. Interacciones encontradas para los ligandos **8** (3-a) y **18** (3-b) por acoplamiento no-dirigido *in silico* sobre el receptor 1Q0B.

Conclusiones

Los mayores valores de afinidad con el receptor Eg5 correspondieron a los ligandos **12**, **15** y **16**, modulados en la posición C-2 (-8.98, -8.70 y -8.37 Kcal/mol, respectivamente). Por lo tanto, el análisis de la relación *CLogP/Afinidad* permitió proponer el rango del parámetro CLogP entre 0.47- 0.58 para los sustituyentes en posición C-2. Mientras que la modulación del parámetro CLogP para las posiciones C-5 y C6 se estableció en un rango de 0.40 – 0.78.

Por último, la relación entre el número de interacciones encontradas y el valor de afinidad sobre el receptor, proponen a los ligandos **12**, **15** y **16** como candidatos a sintetizar debido a su semejanza farmacoquímica con el fármaco líder enastron **13**. Por su parte, la relación *CLogP/energía de unión* encontrada para el fármaco de referencia monastrol **1** (-7.61 Kcal/mol y CLogP:2.08), sugieren a los ligandos **6** (-8.36 Kcal/mol y CLogP:2.34) y **7** (-8.00 Kcal/mol y CLogP:1.99) como los mejores candidatos para ser sintetizados.

Referencias

Bahekar Sushilkumar S. & Shinde Devanand B. (2004). Synthesis and anti-inflammatory activity of some [4, 6-(4-substituted aryl)-2-thioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-pyrimidin-5-yl]-acetic acid derivatives. *Bioorg. & med. chem. Let,* 14(7),1733-1736. doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.01.039

Christine M. Wright, Raj J. Chovatiya, Nora E. Jameson, David M. Turner, Guangyu Zhu, Stefan Werner, Donna M. Huryn, James M. Pipas, Billy W. Day, Peter Wipfb, & Jeffrey L. Brodskya. (2008). Pyrimidinone-peptoid hybrid molecules with distinct effects on molecular chaperone function and cell proliferation. *Bioorg. & med. chem,* 16(6),3291-3301. doi.org/10.1016/j.bmc.2007.12.014

Haytham O. Tawfik, Mervat H. El-Hamamsy, Nabaweya A. Sharafeldin & Tarek F. El-Moselhy. (2019). Design, synthesis, and bioactivity of dihydropyrimidine derivatives as kinesin spindle protein inhibitors. *Bioorg. & Med. Chem*, 27(23),115126. doi.org/10.1016/j.bmc.2019.115126

Hung Yi K. K, Venkatasubramanian U, Oliver R, et. al. (2010). Structural Basis for Inhibition of Eg5 by Dihydropyrimidines: Stereoselectivity of Antimitotic Inhibitors Enastron, Dimethylenastron and Fluorastrol. *J. Med. Chem,* 53(15), 5676–5683

doi.org/10.1021/jm100421n

Maharramov A.M, Ramazanov M.A, Guliyeva G.A. et. al. (2017) Synthesis, investigation of the new derivatives of dihydropyrimidines and determination of their biological activity. *J. Mol. Struct*, 1141,39-43. doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.084

Mayer Thomas U, Tarun M. Kapoor, Stephen J. Haggarty, Randall W. King, Stuart L. Schreiber & Timothy J. Mitchison. (1999) Small Molecule Inhibitor of Mitotic Spindle Bipolarity Identified in a Phenotype-Based Screen. *Science*, 286(5441),971-974. doi: 10.1126/science.286.5441.971

Russowsky Dennis, Romulo F.S. Canto, Sergio A.A. Sanches, Marcelo G.M. D'Oca, Angelo de Fatima, Ronaldo A. Pilli, Luciana K. Kohn, Ma´rcia A. Antonio & Joao Ernesto de Carvalho. (2006). Synthesis and differential antiproliferative activity of Biginelli compounds against cancer cell lines: Monastrol, oxo-monastrol and oxygenated analogues. *Bioorg. Chem,* 34(4), 173–182. doi.org/10.1016/j.bioorg.2006.04.003

Safari S, Ghavimi R, Razzaghi-Asl N & Sepehri S. (2020). Synthesis, biological evaluation and molecular docking study of dihydropyrimidine derivatives as potential anticancer agents. *J. Heterocyclic. Chem*, 57(3),1023-1033. doi.org/10.1002/jhet.3822

Wazalwar Sachin S, & Perdih Franc. (2024). New Biginelli derivatives with trifluoro extension as inhibitors of epidermal growth factor receptor tyrosine kinase: molecular docking study in comparison with monastrol. *Struct. Chem,* 35(1),191–208. https://doi.org/10.1007/s11224-023-02174-4

Zorkun Inci Selin, Selma Sarac, Semra C elebib & Kevser Erol. (2006). Synthesis of 4-aryl-3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-thione derivatives as potential calcium channel blockers. *Bioorg. & med. chem*, 14(24),8582-8589. doi.org/10.1016/j.bmc.2006.08.031

Cálculo de la energía de adsorción del sulfuro de hidrógeno sobre la estructura Metal-Orgánica MFM-300(Sc)

González Sánchez Miguel Ángel[1,2], Domínguez Soria Víctor Daniel[2], García Cruz Raúl[1], García Cruz Luz María[1], Poulain García Enrique Gabriel, González Torres Julio César[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Física Atómica y Molecular Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

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

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
08/octubre/2024

Palabras clave:
Sulfuro de hidrógeno,
adsorción,
optimización de geometría

Keywords:
Hydrogen sulfide,
adsorption,
geometry optimization

RESUMEN

Los problemas ambientales causados por el sulfuro de hidrógeno (H_2S) contribuyen a la contaminación atmosférica, daños a la salud, pérdida de biodiversidad y daños al patrimonio. Por lo anterior, es de gran interés eliminar, almacenar o degradar este gas tóxico. En este trabajo se estudiaron las propiedades adsorbentes de la Estructura Metal Orgánica (MOF) MFM-300(Sc) para la remoción del H_2S utilizando cálculos de química cuántica, a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Se consideraron tres sitios de adsorción en la MFM-300(Sc), todos en la intersección entre el nodo y el ligando. Con lo anterior se obtuvo la energía de adsorción para cada sitio considerado, lo que concluyó en que la naturaleza del fenómeno corresponde a una fisisorción.

ABSTRACT

The environmental problems caused by hydrogen sulfide (H_2S) contribute to atmospheric pollution, damage to health, loss of biodiversity and damage to heritage. In addition to generating, under certain circumstances, a primary atmospheric pollutant. Therefore, the interest of eliminating, storing or degrading this toxic gas. The MOF MFM-300(Sc) was studied as an adsorption medium on H_2S by means of theoretical calculations, using Density Functional Theory (DFT). Three H_2S adsorption sites on the MFM-300(Sc) structure were considered based on previous investigations. The adsorption energy for each site considered was obtained, which concluded that the nature of the phenomenon corresponds to a physisorption.

Introducción

Sin duda todos hemos escuchado hablar de la difícil situación que enfrentan urbes como la Ciudad de México, Hong Kong o Londres, donde la contaminación del aire causa miles de muertes de manera indirecta y alteraciones graves en los ecosistemas (Calderón-Garcidueñas et al., 2015; Cheung et al., 2020; Walton et al., 2015). Por lo tanto, resulta importante el desarrollo de nuevas técnicas y materiales —o la optimización de los ya existentes— que permitan el control y la eliminación de los contaminantes atmosféricos.

La contaminación atmosférica generada por gases nocivos presenta un peculiar reto debido a la alta dilución que presentan y al tamaño tan pequeño de muchos de estos compuestos. La remoción y la detección de estos compuestos son procesos muy complicados. A pesar de su dilución, su inhalación genera grandes problemas en el tracto respiratorio (Glencross et al., 2020).

El sulfuro de hidrógeno (H_2S), es un gas tóxico y altamente irritante, generado tanto de forma natural como antropogénica. En presencia de agua tiende a formar lluvia ácida, lo que potencia el problema ambiental (El-Melih et al., 2017; Pudi et al., 2022). La lluvia ácida genera: *i)* la acidificación del agua y del suelo, *ii)* la reducción de la flora, *iii)* la pérdida de biodiversidad, *iv)* la degradación del suelo, y *v)* daños estructurales en las construcciones (Long et al., 2022).

Se tiene reportado que la lluvia ácida también da origen a la lixiviación de metales pesados en el suelo (Guo et al., 2003; J. Li et al., 2015). Los daños a la salud debido a la exposición del H_2S pueden variar según el nivel, la ruta y la duración de la exposición (Guidotti, 2010). La inhalación es la vía de exposición principal y la que ocasiona daños más inmediatos. Guidotti (2010) enlistó los efectos de la exposición al H_2S en la salud, como se muestra en la tabla 1.

Una alternativa para la remoción del H_2S, es a través de la adsorción en materiales con gran área superficial (Pudi et al., 2022). El uso de las Estructuras Metal-Orgánicas (MOF's) ha tenido un papel destacado debido a su gran tamaño de poro y a la gran versatilidad que muestran al ser sintetizados.

Los MOFs son redes de coordinación poliméricas cristalinas, constituidas por dos componentes: los ligantes, los cuales son la parte orgánica de la molécula y los nodos inorgánicos, la parte metálica (M), la cual puede ser átomos únicos (iones) o cúmulos (agregados metálicos) (Zuno-Cruz et al., 2021). Considerando la unión ligando-nodo, se han reportado alrededor de 20,000 combinaciones posibles (Hu et al., 2014).

Tabla 1. Efectos sobre la salud por el sulfuro de hidrógeno a diferentes niveles de exposición.

Concentración (ppm)	Efectos
1-5	Olor ofensivo moderado, náuseas, ojos llorosos, dolores de cabeza o pérdida de sueño con una exposición prolongada.
20	Olor muy fuerte; puede ocurrir conjuntivitis (irritación ocular)
20-50	Conjuntivitis e irritación pulmonar. Posible daño ocular después de varios días de exposición; malestar digestivo y pérdida de apetito
100	Irritación de ojos y pulmones; parálisis olfativa.
150-200	Parálisis del sentido del olfato, inflamación severa de ojos y pulmones.
250-500	Posible edema pulmonar, especialmente si es prolongado.
500	Daño grave a los ojos en los primeros 30 minutos. Irritación pulmonar severa. Desmayo y muerte en exposiciones altas.
1000	La respiración puede detenerse en 1 o 2 respiraciones; colapso inmediato.

Dentro de toda la gama de MOF's que pueden presentarse, la familia MFM-300(M), donde M se refiere al metal que se encuentra en el nodo, ha demostrado una gran eficacia en la adsorción de gases nocivos (Eze et al., 2014; Flores et al., 2020). Li *et al.,* (2016), utilizó el MFM-300(Sc) como adsorbente del H_2S y encontró una buena eficiencia en la adsorción. Otros investigadores han propuesto que además de adsorber el contaminante, el MFM-300(Sc) puede actuar como catalizador para la formación de polisulfuros a partir del H_2S, (Flores Aguilar, 2022). Se han estudiado estos materiales utilizando cálculos de dinámica molecular, sin embargo, debido a que la creación de polisulfuros involucra la creación y ruptura de enlaces, se necesita hacer uso de la teoría cuántica.

Una herramienta que brinda la información necesaria en estos sistemas son los cálculos computacionales basados en la DFT. Debido a su rapidez, estos pueden emplearse en sistemas con muchos átomos sin sacrificar la precisión de los resultados.

En este trabajo se estudiaron los sitios del H_2S en el material MFM-300(Sc) utilizando la DFT para determinar la energía de enlace entre el contaminante y la estructura y así determinar la naturaleza de la adsorción.

Metodología

Para estudiar la adsorción del H_2S sobre un modelo del material adsorbente MFM-300(Sc), se utilizó el software Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) (Kresse, n.d.; Kresse & Furthmüller, 1996), el cual incorpora la Teoría de Funcionales de la Densidad y hace uso extensivo de las propiedades periódicas de los cristales. Para el cálculo de las energías electrónicas se utilizó el funcional propuesto por Perdew Burke y Ernzerhoff (1997), tomando en cuenta los efectos de dispersión de Grimme, utilizando una malla de 3x3x3 puntos K y los criterios de convergencia de $1x10^{-3}$ eV tanto en la energía total como en las fuerzas.

Con el software de visualización VESTA (Momma & Izumi, 2011) se construyeron los modelos estructurales del MFM-300(Sc), y se agregó la molécula de H_2S en diferentes posiciones. Con estos modelos estructurales —utilizando VASP—, se realizaron las optimizaciones sin restricciones tanto de las posiciones atómicas como de la densidad electrónica de los diferentes sistemas.

Los sitios de adsorción más probables se encuentran cerca del nodo, en los hidrógenos que pertenecen a los oxígenos que puentean los átomos de Sc, como se muestra en la figura 1.

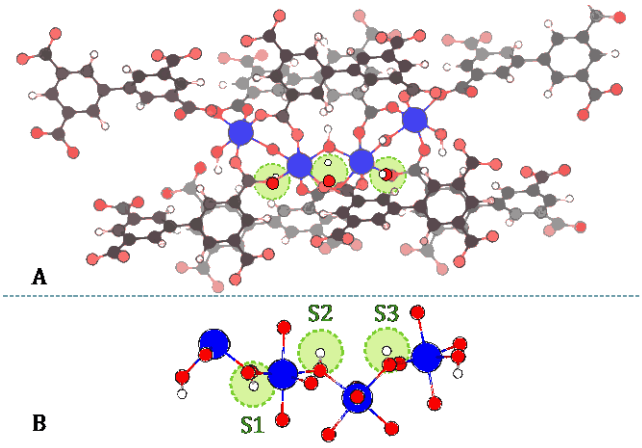


Figura 1. A Sitios de adsorción en la MFM-300, **B** Acercamiento de los sitios (Flores Aguilar, 2022). Los círculos azules representan los átomos de Sc, los grises el C, rojos O y los blancos H.

Finalmente, con las geometrías optimizadas del sistema del MOF y el contaminante en conjunto, se procedió a determinar la energía del proceso de adsorción:

$$MFM - 300(Sc) + H_2S \rightarrow H_2S - MFM300(Sc) \quad (1)$$

Para tal efecto se construyeron los modelos de adsorbato-adsorbente (H_2S-MFM-300(Sc)) y luego de optimizar la geometría de los nuevos sistemas se realizó el cálculo de la energía de adsorción, mediante la ecuación:

$$E_{ad} = E_{H_2S-MOF} - (E_{MOF} + E_{H_2S}) \quad (2)$$

donde E_{H_2S-MOF}, E_{MOF} y E_{H_2S} indican, respectivamente, la energía de los sistemas optimizados MFM-300(Sc) con el H_2S adsorbido, el modelo del MFM-300(Sc) y la molécula de H_2S libre.

Resultados y discusión

Optimización de geometría del MFM300 (Sc)

Para comprender el comportamiento fisicoquímico del MFM-300(Sc) se realizaron cálculos periódicos con base en la DFT. El primer paso fue la optimización del modelo, donde a partir de este procedimiento la energía del sistema estudiado se redujo hasta llevarla a su estado de mínima energía, como se muestra en la figura 2. A pesar del gran tamaño de la celda unitaria, la relajación se llevó a cabo en un tiempo que permite diferentes propuestas de adsorción. Esto también se debe a la alta cristalinidad y estabilidad del MFM-300(Sc).

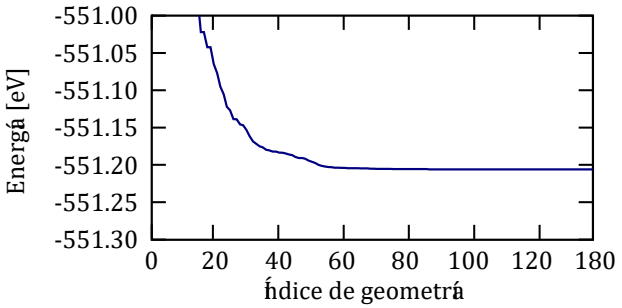


Figura 2. Gráfica del valor de la energía total del MFM-300(Sc) respecto al ciclo de optimización.

La figura 3 muestra la unidad de construcción de la estructura (SBU) (3A), el ligando orgánico (3B) y la geometría optimizada de la estructura MFM-300(Sc) (3C). La optimización geométrica del material se obtuvo después 180 pasos, en el modelo del MFM-300(Sc) se consideraron 72 átomos en la celda unitaria, y un criterio de convergencia en la energía de 1×10^{-3} eV. Los parámetros de red del modelo MFM-300(Sc) fueron: a = 12.396 Å, b = 12.506 Å, c = 12.506 Å, con α = 75.783°, β = 60.292° y γ = 60.292°.

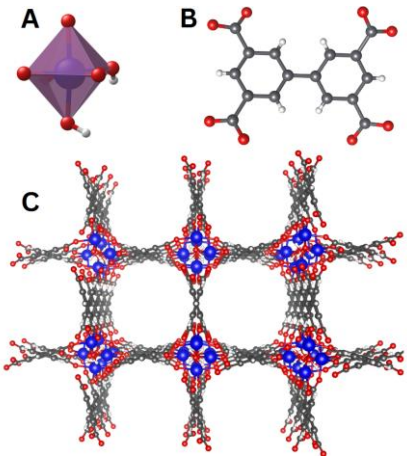


Figura 3. A. SBU, **B.** Ligando, **C.** Geometría optimizada en una supercelda de 2×2×2 de MFM-300(Sc).

Adsorción del H_2S sobre el MF-300(Sc)

Se construyeron tres sistemas para calcular la energía de adsorción. En cada uno de ellos se agregó una molécula de sulfuro de hidrógeno, las cuales se posicionaron a una distancia de 2.6 Å para todos los sitios (S1, S2 y S3) que se muestran en la figura 1. El H_2S se encuentra en el volumen de los poros del material, por lo que también siente la atracción y repulsión de los diferentes átomos que componen al material. A pesar de que el sistema es cristalino, estos sitios son diferentes ya que los poros forman diferentes morfologías debido a la interacción ligando-nodo.

Cabe señalar que en este trabajo no se tuvieron en cuenta ni la influencia de otras especies disueltas ni los defectos estructurales que se presentan en todas las estructuras cristalinas. En el primer modelo que se construyó para considerar la adsorción, el azufre del H_2S se encuentra a 2.60 Å del hidrógeno del sitio 1, a 3.03 Å del hidrógeno del sitio 2 y a solo 2.0 Å de un hidrógeno enlazado a un carbono del ligando. El ángulo diedro formado por estos cuatro átomos es de 32.22°. La figura 4 muestra la posición final, tras la relajación geométrica, del H_2S en la estructura.

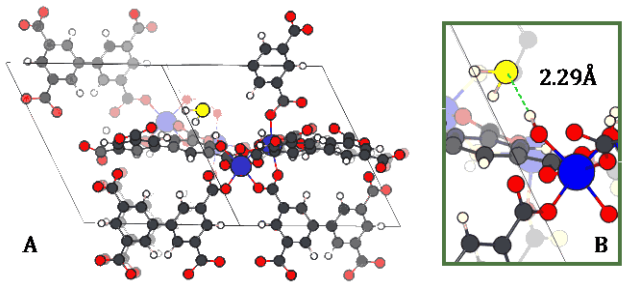


Figura 4. Adsorción del H_2S al MFM-300(Sc) al sitio 1. **A.** Vista de la adsorción en la celda. **B.** Acercamiento hacia el sitio 1. La esfera amarilla representa el átomo de S.

El H_2S mostró una interacción hacia el hidrógeno del sitio 1, y la repulsión de los otros dos, ocasionó que se alejara de ellos, a 3.34 Å del primero y 4.38 Å, del hidrógeno del ligando. El resultado de lo anterior fue la formación de una estructura piramidal, con un ángulo diedro de 77.57°, como se muestra en la figura 4 B.

En el segundo modelo, el sitio 2 de adsorción se encuentra a la mitad de la celda unitaria, lo que resulta en que no hay átomos de ligandos cercanos. El átomo más cercano al átomo de S es el hidrógeno unido al oxígeno que enlaza los átomos de Sc, los hidrógenos de los ligantes se encuentran a 3.4 Å del ligante. En la geometría inicial, el ángulo diedro entre los hidrógenos del H_2S y el hidrógeno del OH es de 136°.

La figura 5, muestra las posiciones atómicas después de la relajación geométrica. El átomo de S se encuentra a 2.31 Å del hidrógeno de la estructura. El ángulo diedro resultante entre los mismos cuatro átomos es de 96°, lo que resulta en una estructura de pirámide trigonal como se observa en la figura 5B.

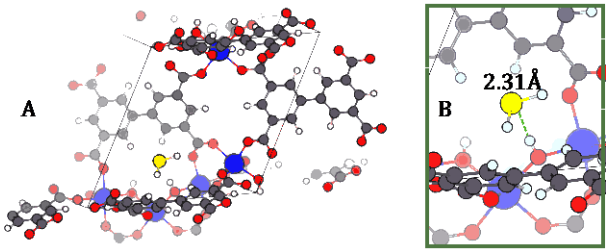


Figura 5. Adsorción del H_2S al MFM-300(Sc) al sitio 2. **A.** Vista de la adsorción en la celda, **B.** Acercamiento hacia el sitio 1.

Por último, la posición inicial de la molécula de H_2S en el tercer modelo se encuentra a 2.6 Å del hidrógeno del sitio 3 y a 3.2 Å del hidrógeno estructural más cercano. El ángulo diedro formado entre los átomos de la molécula H_2S y el hidrógeno del sitio es de 170°. La figura 6 muestra la geometría relajada de esta adsorción.

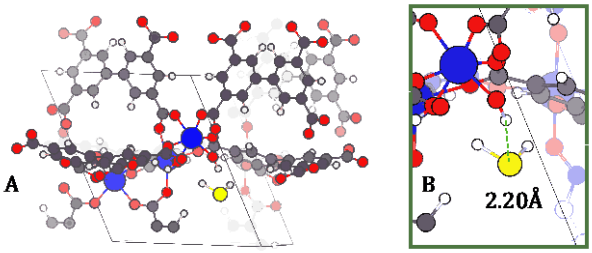


Figura 6. Adsorción del H_2S al MFM-300(Sc) al sitio 3. **A.** Vista de la adsorción en la celda, **B.** Acercamiento hacia el sitio 1.

El átomo de S interactúa con el hidrógeno del OH del sitio que se encuentra a 2.20 Å, como se muestra en la figura 6B.

Igual que en los sitios anteriores, la estructura formada por estos átomos es una pirámide trigonal con un ángulo diedro de 71.80°.

En la tabla 2 se observan las energías de adsorción de los diferentes modelos estudiados. En todos los casos existe una atracción entre el hidrógeno del OH que puentea los Sc de la estructura. Las energías reportadas son bajas —considerando que la energía mínima de un enlace covalente es de alrededor de 20kcal/mol—, por lo que podemos considerar que para estos modelos solo existe fisisorción.

El sitio 3 muestra ligeramente una mayor energía de atracción, lo que resulta en una distancia más corta entre el H-S, y un ángulo diedro más cerrado. En los tres casos la geometría resulta en una pirámide trigonal, esto se debe al par de electrones desapareados del S.

Tabla 2. Distancia inicial (Di) y final (Df) en (Å) entre el átomo de S y el átomo de H del grupo OH más cercano. Energía de adsorción en (kcal/mol) del H_2S en la estructura MF-300(Sc).

Sitio	Di [Å]	Df [Å]	E_{ads} [kcal/mol]
1	2.60	2.29	-6.31556
2	2.60	2.31	-6.33493
3	2.60	2.20	-6.47652

Las distancias de enlace H-S en la molécula H_2S no se vieron afectadas, se mantuvieron en 1. 36 Å, esto indica que la estructura sin defectos MFM-300(Sc) no basta para activar la reacción de polisulfuros.

La energía de enlace entre el hidrógeno y el azufre es de alrededor de 88 kcal/mol (Mackle, 1963) , la energía de adsorción calculada para los tres sitios es de un orden de magnitud inferior, por lo que a partir de este estudio se puede considerar que la adsorción del H_2S sobre el MFM-300(Sc) es una fisisorción.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la adsorción del H_2S en el MFM-300(Sc) utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad. Los parámetros de red de la estructura cristalina son semejantes a los de la estructura obtenida por Rayos X.

Se estudiaron los tres posibles sitios de adsorción más probables de la estructura. Estos se encuentran en el nodo de la MOF y en los OH que unen los Sc.

Los resultados muestran que solo existe fisisorción del H_2S a los sitios de la estructura. Esto descarta la posibilidad de que la MFM-300(Sc) cristalina sirva como catalizador para una reacción de polisulfuros.

Debido a la baja energía de adsorción (~6kcal/mol), este material no se contamina, por lo que puede lavarse para extraer los H_2S adsorbidos y reutilizarse. Además, los enlaces H-S de H_2S tampoco se ven modificados, dificultando una reacción de este compuesto.

Esto, sin embargo, no descarta que se puedan llevar a cabo reacciones dentro del material, ya que en las MOF's los sitios más reactivos se pueden generar por defectos estructurales. Se necesitan estudios donde se incorporen las vacancias metálicas para descartar completamente el rol de la MFM-300(Sc) como catalizador para la polisulfuración.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Física Atómica Molecular y Aplicada (FamaLab) de la UAM Azcapotzalco por el uso de los servidores de Molphys y Pople.

Referencias

Calderón-Garcidueñas, L., Kulesza, R. J., Doty, R. L., D'Angiulli, A., & Torres-Jardón, R. (2015). Megacities air pollution problems: Mexico City Metropolitan Area critical issues on the central nervous system pediatric impact. *Environmental Research*, 137, 157–169.

Cheung, C. W., He, G., & Pan, Y. (2020). Mitigating the air pollution effect? The remarkable decline in the pollution-mortality relationship in Hong Kong, *JEEM*, 101, 102316.

El-Melih, A. M., Iovine, L., Al Shoaibi, A., & Gupta, A. K. (2017). Production of hydrogen from hydrogen sulfide in presence of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(8)., 4764–4773.

Eze, I. C., Schaffner, E., Fischer, E., Schikowski, T., Adam, M., Imboden, M., Tsai, M., Carballo, D., von Eckardstein, A., Künzli, N., Schindler, C., & Probst-Hensch, N. (2014). Long-term air pollution exposure and diabetes in a populationbased Swiss cohort. *Environment International*, 70, 95–105.

Flores Aguilar, J. G. (2022). Catálisis heterogénea y adsorción de gases nocivos para el medioambiente con materiales MOF-74 y MFM-300. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México.

Flores, J. G., Zárate-Colín, J. A., Sánchez-González, E., Valenzuela, J. R., Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Jancik, V., Aguilar-Pliego, J., Zorrilla, M. C., Lara-García, H. A., González-Zamora, E., Guzmán-González, G., González, I., Maurin, G., & Ibarra, I. A. (2020). Partially Reversible H2S Adsorption by MFM-300(Sc): Formation of Polysulfides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(16), 18885–18892.

Glencross, D. A., Ho, T. R., Camiña, N., Hawrylowicz, C. M., & Pfeffer, P. E. (2020). Air pollution and its effects on the immune system. *Free Radical Biology and Medicine*, 151, 56–68.

Stefan Grimme, Jens Antony, & Stephan Ehrlich. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132, 154104 (2010).

Helge Krieg Guidotti, T. L. (2010). Hydrogen Sulfide: Advances in Understanding Human Toxicity. *International Journal of Toxicology*, 569–581.

Guo, Z., Huang, C., & Liao, B. (2003). Effects of simulated acid rains on Cd, Cu and Zn release and their form transformation in polluted soils]. Ying Yong Sheng Tai Xue Bao. *The Journal of Applied Ecology*, 14(9), 1547–1550.

Hu, Z., Deibert, B. J., & Li, J. (2014). Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5815.

Kresse, G. (n.d.). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev.*, 8, 15–1994.

Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50.

Li, B., Wen, H. M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G., & Chen, B. (2016). Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework *Materials. Advanced Materials*, 28(40), 8819–8860.

Li, J., Jia, C., Lu, Y., Tang, S., & Shim, H. (2015). Multivariate analysis of heavy metal leaching from urban soils following simulated acid rain. *Microchemical Journal*, 122, 89–95.

Long, J., Tan, D., Zhou, Y., Zhou, D., Luo, Y., Bin, D., Wang, Z., Wang, J., & Lei, M. (2022). The leaching of antimony and arsenic by simulated acid rain in three soil types from the world's largest antimony mine area. *Environmental Geochemistry and Health*, 44(12), 4253–4268.

Mackle, H. (1963). The thermochemistry of sulphur-containing molecules and radicals—II : The dissociation energies of bonds involving sulphur: the heats of formation of sulphur-containing radicals. *Tetrahedron*, 19(7), 1159–1170.

Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *International. Union of Crystallography*, 44(6), 1272–1276.

John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1396.Pudi, A., Rezaei, M., Signorini, V., Andersson, M. P., Baschetti, M. G., & Mansouri, S. S. (2022). Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends. *Separation and Purification Technology*, 298, 121448.

Walton, H., Dajnak, D., Beevers, S., Williams, M., Watkiss, P., & Hunt, A. (2015). Understanding the Health Impacts of Air Pollution in London For: Transport for London and the Greater London Authority *Kings College of London*. https://www.london.gov.uk/sites/default/files/hiainlondon_kingsreport_14072015_final.pdf.

Zuno-Cruz, F. J., Villegas-Fernández, M. H., Carpio-Granillo, M., Vargas-Hernández, E., Zuno-Cruz, F. J., & Sánchez-Cabrera, G. (2021). Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías Del ICBI, 8(16), 18–29. https://doi.org/10.29057/ICBI.V8I16.5775

Degradación de la Avermectina B_{1a} mediante la abstracción de hidrógeno a través del radical hidroxilo

Cervantes Cruz Evelin Teresa, Ocaña Bravo Karen Alejandra, Rojas Zamora Ulises, Navarrete López Alejandra Montserrat

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México

*Autor para correspondencia: amnl@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-2219-1739

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
20/septiembre/2024

Palabras clave:
Ivermectina, abstracción de hidrógeno, degradación

Keywords:
Ivermectin, H-abstraction, degradation

RESUMEN

Presentamos el estudio teórico del mecanismo de degradación de la Avermectina B_{1a}, componente principal de la Ivermectina, mediante la abstracción de hidrógeno mediada por el radical hidroxilo. La Ivermectina es un contaminante de suelos y aguas, que puede ser degradado a partir de procesos de oxidación avanzada. Para comprender la degradación de este fármaco, estudiamos los índices de reactividad como el potencial químico (μ), la dureza química (η), y la electrofilicidad (ω); además de las funciones de Fukui. A partir de la información generada se realizó la simulación del mecanismo de degradación de abstracción de hidrógeno en la Avermectina B_{1a} por el radical hidroxilo en algunos de los sitios identificados como más reactivos, evaluando las energías del pre-reactivo y del producto final, Avermectina B_{1a} (radical) y agua. La degradación vía abstracción de hidrógeno es posible para la Avermectina B_{1a}.

ABSTRACT

We present the theoretical study of the degradation mechanism of Avermectin B_{1a}, the main component of Ivermectin, by hydrogen abstraction mediated by the hydroxyl radical. Ivermectin is a soil and water pollutant, which can be degraded from advanced oxidation processes. To understand the degradation of this drug, we studied reactivity indices such as chemical potential (μ), chemical hardness (η), and electrophilicity index (ω); in addition to Fukui function. Based on the information generated, the simulation of the degradation mechanism of hydrogen abstraction in Avermectin B_{1a} by the hydroxyl radical was carried out in some of the sites identified as more reactive, evaluating the energies of the pre-reactant and the final product, Avermectin B_{1a} (radical) and water. Degradation via hydrogen abstraction is possible for Avermectin B_{1a}.

Introducción

La Ivermectina, figura 1, ha tenido un papel relevante en el ámbito de la medicina veterinaria, siendo empleada para tratar diversas enfermedades infecciosas en animales (Victoria Ch, 2010). Sin embargo, con la irrupción de la pandemia de COVID-19 este fármaco surgió como un candidato prometedor para el tratamiento del virus SARS-CoV-2, gracias a sus propiedades antivirales (Perlis et al., 2023). Por lo que se le han realizado muchos estudios para determinar su capacidad para mitigar el SARS-CoV-2. No obstante, las evidencias de su eficacia fueron débiles y poco confiables, con estudios pequeños y de baja calidad que no respaldaron su uso generalizado (Castañeda Marín et al., 2020). Pese a la falta de evidencia, el uso del medicamento incrementó en estos últimos años, lo que trajo efectos de relevancia. Uno de ellos es el impacto ambiental de este fármaco, identificado como un contaminante emergente en el agua y suelos. La falta de una degradación adecuada de la Ivermectina podría contribuir a la contaminación del agua, generando efectos adversos en los ecosistemas acuáticos (González Holc et al., 2023).

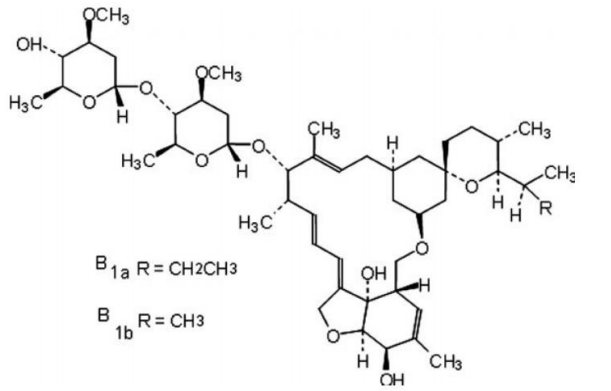


Figura 1. Estructura de la Ivermectina: Avermectina B_{1a} y B_{1b}

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son métodos comunes para degradar contaminantes en el ambiente. Estos procesos implican la generación de especies altamente reactivas, como radicales libres, que se adicionan o promueven la remoción de átomos de hidrógeno o electrones de una molécula (Domènech et al., 2016). Por lo que el proceso de degradación de la Avermectina B_{1a}, el principal componente de la Ivermectina, a partir de mecanismo de abstracción de hidrógeno mediado por el radical hidroxilo, ha sido estudiado haciendo uso de las herramientas de la química computacional.

El estudio se llevó a cabo utilizando el código de estructura electrónica Gaussian 09. Este software permite analizar y calcular la estructura electrónica de moléculas utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), lo que nos permite estudiar y comprender el comportamiento químico de las especies. Para identificar los sitios reactivos en la molécula realizamos el cálculo y análisis de los orbitales frontera HOMO y LUMO, de los parámetros de reactividad locales, como las funciones de Fukui, y globales, como el potencial químico, la dureza química y la electrofilicidad. Con esta información, se lleva a cabo la simulación de la abstracción de hidrógeno por parte del radical hidroxilo. Se analizaron las energías relativas y las propiedades termodinámicas del mecanismo, como la energía de reacción y energía libre de Gibbs.

Metodología

Estudio de la estructura geométrica y estabilidad

Se optimizó completamente la estructura geométrica de la Avermectina B_{1a}, se permitió relajar las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. Los cálculos de frecuencias se ejecutaron simultáneamente a la optimización geométrica, para asegurar que las estructuras se encuentran en un mínimo de energía. El nivel de cálculo que se empleó fue con el funcional híbrido B3LYP (A. D. Becke A., 1993) y el conjunto de base cc-pVTZ (Dunning, 1989) para la optimización de la geometría. Sobre la geometría optimizada se llevó a cabo el cálculo de las frecuencias con la base 6-311G (Dunning, 1989). Se empleó el código de estructura electrónica Gaussian 09 (Frisch, 2009) para llevar a cabo todos los cálculos.

Cálculo de los parámetros de reactividad globales y locales

La energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) pueden ser aproximadas a partir de las energías de los orbitales frontera, HOMO (por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molécular Orbital) y LUMO (por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), respectivamente (Domingo et al., 2016).
Potencial químico (μ):

$$\mu \approx \frac{(E_{HOMO}+E_{LUMO})}{2}.$$

Mide la energía disponible para reacciones químicas. Un alto potencial significa que se requiere de más energía para reaccionar.
Dureza química (η):

$$\eta \approx E_{LUMO} - E_{HOMO}.$$

Indica la resistencia de una molécula a los cambios químicos. Las moléculas duras son altamente estables, mientras que las blandas son más reactivas.

Índice de electrofilicidad (ω):

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Este índice muestra la tendencia de una molécula a aceptar electrones en reacciones. Cuanto mayor sea, mayor será la tendencia a participar en reacciones químicas (Moncada & Morán, 2008).

La función de Fukui, $f(r)$ se define partir de la aproximación core congelado con las siguientes ecuaciones (Popa, 2007).

$$f^{-}(r) = \rho_{HOMO}(r)\ para\ ataques\ electrofílicos.$$

$$f^{+}(r) = \rho_{LUMO}(r)\ para\ ataques\ nucleofílicos.$$

$$f^{0}(r) = \frac{1}{2}[f^{+}(r) + f^{-}(r)]\ \ para\ ataques\ radicalarios.$$

Las funciones de Fukui sirven como un indicador de la reactividad en diferentes sitios dentro de una molécula, revela la preferencia de ataque de un reactivo hacia los sitios donde las funciones de Fukui presentan los valores más altos.

Análisis de la abstracción de hidrógeno por medio del radical •OH

Los sitios reactivos encontrados por las funciones de Fukui y de los orbitales frontera HOMO y LUMO fueron considerados para llevar a cabo la abstracción de hidrógeno mediante el radical •OH a la Avermectina B_{1a}. Se determinaron las estructuras de equilibrio en la superficie de energía potencial.

Análisis vibracional para el sistema Avermectina B_{1a} • + H_2O

Para caracterizar adecuadamente las estructuras como mínimos locales se analizaron las frecuencias vibracionales positivas. Se consideraron las correcciones en la energía de punto cero y de temperatura a 298.15 K.

Cálculo de energías relativas de reacción y energía libre de Gibbs

Las energías relativas de reacción y energía libre de Gibbs se calcularon a partir de R1 que corresponde a la energía de la Avermectina B_{1a} (electrónica corregida con la energía del punto cero y la de Gibbs con corrección de la energía térmica) y R2 a la del radical •OH. La energía de formación y de Gibbs del complejo pre reactivo, Avermectina B_{1a} + •OH, para obtener ΔE1 y ΔG1, correspondientes al primer paso de reacción, llamada *P1'*.

La energía de formación del complejo final corresponde a la Avermectina B_{1a}(-H)•, *P1* y *P2* a la correspondiente energía del H_2O. Las ecuaciones que se emplearon son las siguientes: Energía del complejo pre- reactivo:

$$\Delta E1 = (P1') - (R1 + R2);\ \ \Delta E = (P1 + P2) - (R1 + R2)$$

Donde ΔE es el cambio neto en la energía electrónica durante la reacción. De manera similar, la energía libre de Gibbs: $\Delta G = (P1 + P2) - (R1 + R2)$
Donde ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs. (Bocco y Peretti, 2014).

Resultados y discusión

Estudio de la estructura geométrica y estabilidad

La estructura geométrica de la Avermectina B_{1a} fue optimizada mediante el empleo del funcional híbrido B3LYP y el conjunto de base cc-pVTZ. Los cálculos de frecuencias se hicieron con la base 6-311G tras la optimización para asegurar la estabilidad de las estructuras. La figura 2 ilustra la geometría optimizada de la Avermectina B_{1a}, una molécula compuesta por ciento treinta y cuatro átomos. No es una molécula plana, posee numerosos centros quirales lo que le confiere una gran complejidad estereoquímica, se destaca la presencia de una lactona macrocíclica, que es un anillo grande formado por ésteres y éteres cíclicos, además contiene varios grupos alquilo que contribuyen a su estabilización global.

Orbitales frontera HOMO y LUMO

Los orbitales moleculares de frontera de la Avermectina B_{1a} se calcularon mediante la optimización con el funcional B3LYP y el conjunto de base cc-PVTZ. La figura 3 muestra el orbital HOMO (Orbital Molecular más Alto Ocupado) y la figura 4 el orbital LUMO (Orbital Molecular más Bajo Desocupado). El orbital HOMO puede donar densidad electrónica, mientras que el LUMO participa en los procesos de aceptación de densidad electrónica. Es decir, muestran las regiones en una molécula que participan en el carácter nucleofílico o electrofílico respectivamente durante una reacción química.

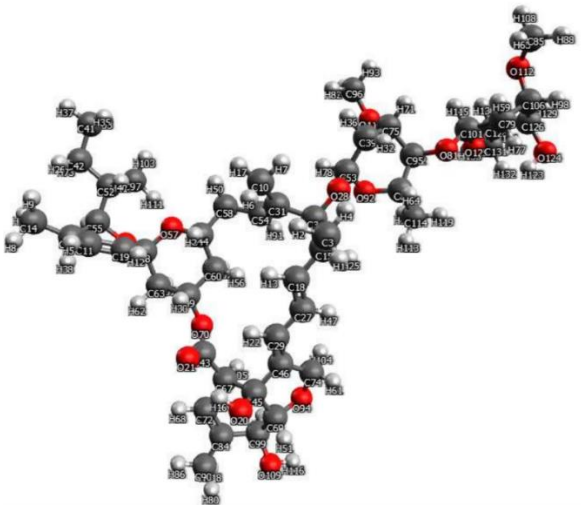


Figura 2. Estructura optimizada de la Avermectina B_{1a} con el funcional B3LYP y el conjunto de base cc-pVTZ.

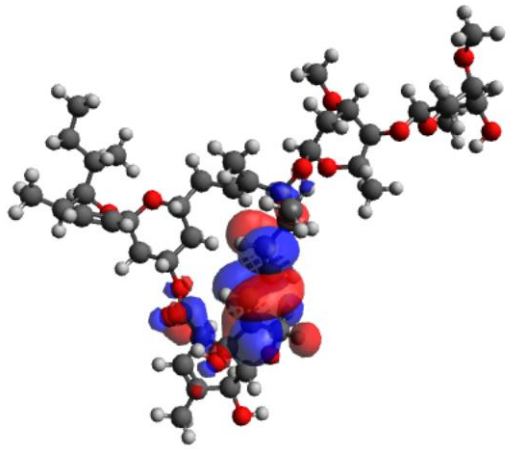


Figura 3. Orbital HOMO de la Avermectina B_{1a} optimizada con el funcional B3LYP y el conjunto de base cc-pVTZ.

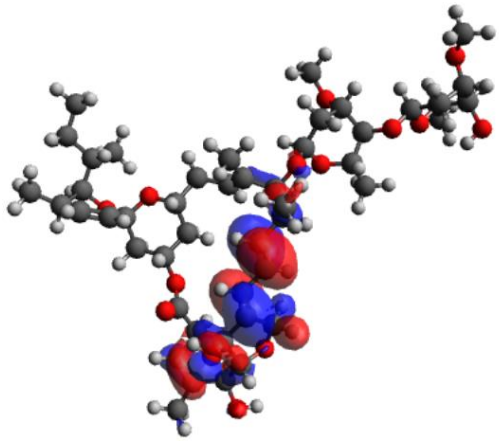


Figura 4. Orbital LUMO de la Avermectina B_{1a} optimizada con el funcional B3LYP y el conjunto de base cc-pVTZ.

Índices de reactividad globales

La tabla 1, muestra los resultados del cálculo de los índices de reactividad para la Avermectina B_{1a}.

Tabla 1. Parámetros de reactividad de la Avermectina B_{1a}: Potencial químico, Dureza química e Índice de electrofilicidad en [eV].

Molécula	Potencial químico (μ)	Dureza química (η)	Índice de electrofilicidad (ω)
Avermectina B_{1a}	-3.61	4.95	1.31

A partir de los valores de potencial químico electrónico (μ) de algunos alquenos que participan en reacciones de cicloadición reportados por Domingo et al. (2016) muestran que el reactivo tetracianoetileno, con μ = -7.04 eV, actúa como un fuerte aceptor de electrones, siendo éste el reactivo que presenta el valor más negativo.

Mientras que para el dimetilvinil amina; μ = -1.85 eV, por lo que es el agente donador de electrones más fuerte, presentando el valor menos negativo. Comparando con la escala anterior, el valor obtenido de μ = -3.61 eV para la Avermectina B_{1a} indica un carácter polar intermedio. La dureza química (η), tiene un valor de 4.95 eV, lo cual indica la resistencia de la molécula a la transferencia de electrones. Un valor más alto indica una menor reactividad en términos de compartir electrones con el ambiente. El índice de electrofilicidad (ω), obtenido con un valor de 1.31 eV, indica la capacidad de la molécula para estabilizarse al adquirir electrones adicionales. Un índice más alto sugiere una mayor propensión a actuar como un electrófilo. Comparamos nuestro resultado con la escala de electrofilicidad ω. Según esta escala, las moléculas se clasifican como electrófilos fuertes con $\omega > 1.5$ eV, electrófilos moderados con $0.8 < \omega < 1.5$ eV y electrófilos marginales con $\omega < 0.8$ eV. (Domingo et al., 2016). En nuestro caso, el valor de ω es de 1.31 eV lo que sitúa a la Avermectina B_{1a} dentro de la categoría de electrófilos moderados.

Funciones de Fukui

Las funciones de Fukui (f^0) nos proporcionan información acerca de los sitios o átomos en los que la Avermectina B_{1a} puede reaccionar con radicales libres. La tabla 2 presenta estos átomos, siendo los de mayor susceptibilidad a experimentar ataques radicalarios aquellos con los valores más altos. Están señalizados por colores los hidrógenos con sus respectivos carbonos u oxígenos.

Tabla 2. Valores más altos de las funciones de Fukui, f^0 de los átomos en la Avermectina B_{1a}.

Átomo		f^0
46	C	0.2378
18	C	0.2402
13	H	0.0045
27	C	0.1168
47	H	0.0024
29	C	0.1503
22	H	0.0027
20	O	0.0295
16	H	0.0019

Los átomos de carbonos que presentan mayor valor de la función de Fukui corresponden con las regiones, cadena de carbonos, donde se localizan los orbitales moleculares HOMO y LUMO, ver figuras 3, 4 y 5. Por otro lado, se observa que el átomo C-46 no cuenta con hidrógenos disponibles para participar en la abstracción de hidrógeno, por lo que podría interactuar con el radical a través de un mecanismo de adición.

A partir de la información generada por los orbitales HOMO, LUMO y las funciones de Fukui f^0 probamos la abstracción de hidrógeno sobre algunos de estos átomos. no obstante, en algunos de ellos, no se logró la abstracción de hidrógeno.

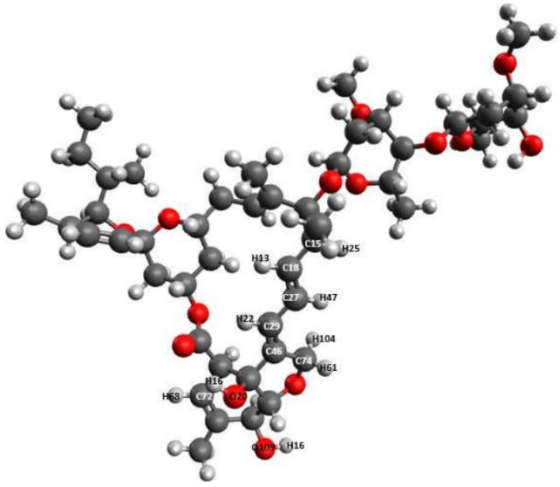


Figura 5. Representación de la estructura optimizada de la Avermectina B_{1a}, resaltando los átomos con mayor valor de reactividad de acuerdo con las funciones de Fukui.

Puentes de Hidrógeno intramoleculares

Las funciones de Fukui nos indican que el par de átomos C-27 y H-47 constituyen un sitio propicio para llevar a cabo un ataque radicalario a partir de la abstracción de hidrógeno. Sin embargo, otra interacción toma relevancia, específicamente se observa la formación de puentes de hidrógeno con el oxígeno del radical hidroxilo y de este con el O-92 de la Avermectina B_{1a}, ver figura 6.

Abstracción de hidrógeno: Avermectina B_{1a}+•OH

Para iniciar el estudio de la reactividad de la Avermectina B_{1a} hacia el radical •OH, se consideró la abstracción de hidrógeno de los sitios con carbonos insaturados y grupos hidroxilos con los valores más altos de las funciones de Fukui, f^0, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\text{Avermectina } B_{1a} + \bullet OH \rightarrow \text{Avermectina } B_{1a}(\text{-H})\bullet + H_2O$$

En los sitios más reactivos se posicionó el radical •OH para formar el pre-reactivo que es cuando las dos especies se encuentran cerca para iniciar o no la abstracción, para posteriormente obtener las especies de Avermectina B_{1a}(-H)• y la molécula de agua, H_2O resultado de la abstracción de hidrógeno, estabilizando al radical hidroxilo y comenzando una serie de reacciones de degradación oxidativa sobre la Avermectina B_{1a}(-H)•.

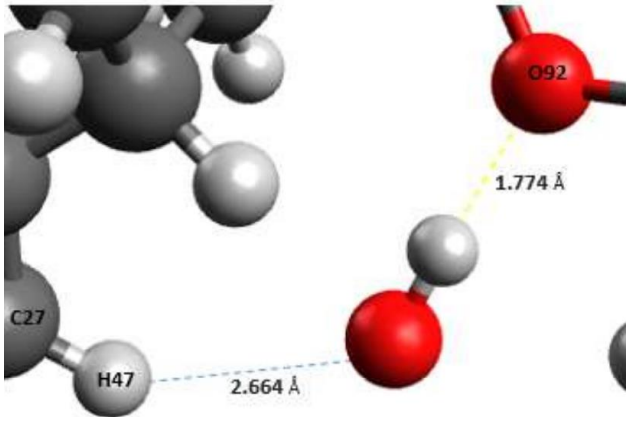


Figura 6. Formación de puente de hidrógeno intermolecular con el radical •OH y el átomo O-92.

Complejo 1. Grupo Hidroxilo, O20 - H16

En el complejo 1, se posicionó el radical •OH en frente del grupo hidroxilo formado por el oxígeno 20. Resultando en una exitosa optimización del pre-reactivo, es decir, la formación de un complejo débilmente unido, entre la Avermectina B_{1a} y el radical •OH que precede a la barrera de activación. En la figura 7 se muestra el pre-reactivo.

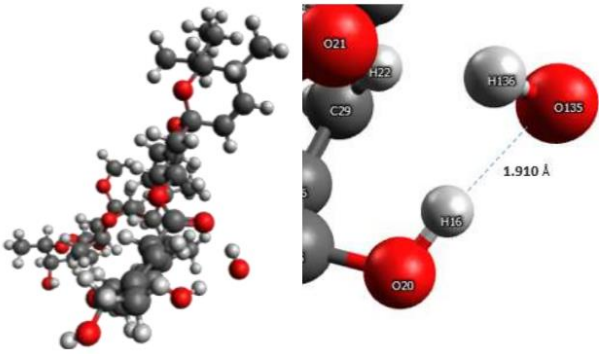


Figura 7. Pre-reactivo formado con el radical •OH (O135, H136) y el hidroxilo (O20, H16).

Posteriormente, se relajó esta geometría, logrando así la abstracción de hidrógeno como se puede observar en la figura 8, obteniendo la molécula de agua y la especie Avermectina B_{1a}(-H)•.

El O20 y su H16 correspondiente muestran altos valores de la función de Fukui, confirmando que es posible realizar el ataque radicalario por abstracción de hidrógeno.

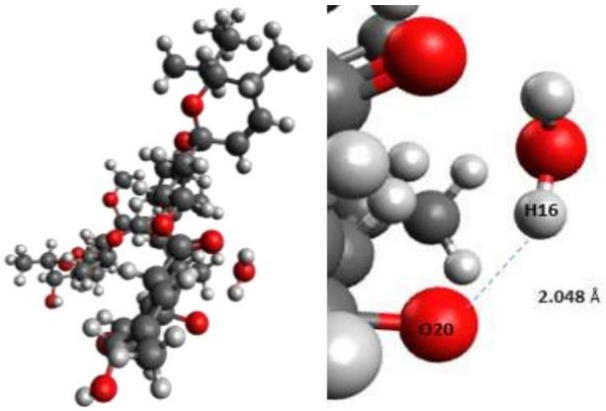


Figura 8. Formación de H_2O y Avermectina B_{1a}(-H)• mediante la abstracción del hidrógeno 16 con el radical •OH

Energías relativas de reacción y energía libre de Gibbs

En la tabla 3 están registrados los valores de las energías electrónicas relativas y energías libres de Gibbs en kcal/mol, para el Complejo 1 a 298 K.

Tabla 3. Energías electrónicas relativas y energías libres de Gibbs en kcal/mol, para el Complejo 1 a 298 K.

	ΔE_1	ΔE	ΔG_1	ΔG
Complejo 1	-5.964	-37.260	-13.344	-45.125

La formación del pre-reactivo representa la primera barrera para llevar a cabo el mecanismo de reacción, ΔE_1. De manera similar, tenemos ΔG_1 que es la estabilización del pre-reactivo. Los términos, ΔE y ΔG son la energía de reacción y la energía libre de Gibbs de reacción, respectivamente.

La figura 9 muestra la coordenada de reacción para la abstracción de hidrógeno del Complejo 1 a partir de la energía libre de Gibbs. La energía libre de Gibbs (ΔG) proporciona información sobre la espontaneidad de la reacción de degradación de la Avermectina B_{1a} con la abstracción de hidrógeno.

Cuando ΔG es negativa, indica que la reacción es termodinámicamente favorable y que la formación del producto, Avermectina B_{1a} - hidrógeno abstraído, Avermectina B_{1a}, está energéticamente favorecida. Es un proceso termodinámicamente espontáneo y exergónico.

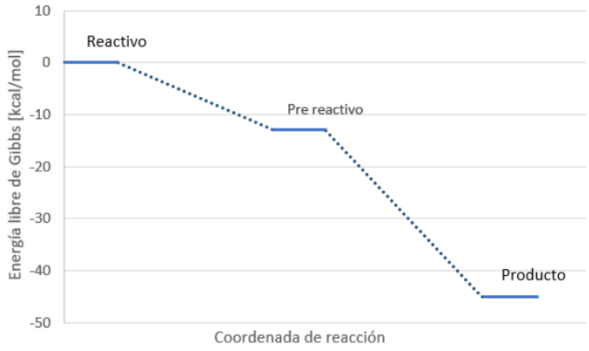


Figura 9. Perfil de energía libre de Gibbs relativa del Complejo 1.

El pre-reactivo y el producto, Complejo 1, con sus respectivos valores de energía libre de Gibbs se muestran en la figura 10.

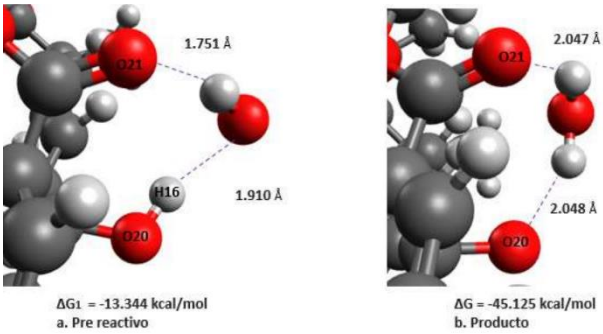


Figura 10. Pre-reactivo y Producto del Complejo 1 con las respectivas energías de Gibbs.

Conclusiones

Se realizó un estudio sobre la reactividad de la molécula de Avermectina B_{1a} hacia el radical •OH mediante el mecanismo de abstracción de hidrógeno. Se desarrolló la caracterización de la estructura geométrica de la Avermectina B_{1a}, se calcularon los índices de reactividad locales como el potencial químico, la dureza y la electrofilicidad.

A partir de los datos obtenidos, se determinó que el fármaco de estudio tiende a actuar como un electrófilo moderado, mostrando preferencia a aceptar electrones y resistencia a transferirlos, ganando estabilidad al adquirir electrones adicionales.

Por otro lado, con los índices de Fukui se identificaron los átomos más reactivos de la molécula hacia el radical. Esta información fue reforzada con el cálculo de los orbitales frontera HOMO y LUMO.

Se encontró que no todos los sitios reactivos indicados por los índices de Fukui y los orbitales frontera resultaron propicios para la abstracción de hidrógeno, ya que, en algunos casos, los radicales tienden a formar puentes de hidrógeno intermoleculares, que aunados a puentes de hidrógeno intramoleculares favorecen la estabilidad de la molécula con el radical. El hidroxilo O20-H16 de la Avermectina B_{1a} se ha identificado como un sitio especialmente vulnerable a ataques radicalarios.

Al ser esta una reacción exergónica, la extracción de hidrógeno en este punto inicia un proceso de oxidación que acelera la degradación de la molécula. Esta degradación acorta su vida útil en el medio ambiente, en suelo y agua. Comprender estos mecanismos de degradación es crucial para desarrollar estrategias que minimicen el impacto ambiental de este fármaco. Además, permite evaluar si los productos resultantes de esta oxidación son más o menos tóxicos que la molécula original.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por las facilidades para el uso del software y el tiempo de computo.

Referencias

Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics,* 98(7), 5648–5652. https://doi.org/10.1063/1.464913

Bocco, M. I., y Peretti, L. E. (2014). Segundo principio de la Termodinámica. Energía libre. Equilibrio químico, Universidad Nacional del Litoral; 2014; 1-163

Castañeda-Marín, E., González-González, A., Grau-Bocanegra, R., Caballero-Alvarado, J. (2020). Use of ivermectin in patients with covid-19: A narrative review. *Revista Del Cuerpo Médico Hospital Nacional Almanzor Aguinaga Asenjo,* 13(4), 440–445. https://doi.org/10.35434/RCMHNAAA.2020.134.780

Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2016). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Pág. 3–26.

Domingo, L., Ríos-Gutiérrez, M., & Pérez, P. (2016). Applications of the Conceptual Density Functional Theory Indices to Organic Chemistry Reactivity. *Molecules*, 21(6),748. https://doi.org/10.3390/molecules21060748

Dunning, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*,90(2),1007–1023. https://doi.org/10.1063/1.456153

Frisch, M. J. E. (2009). Gaussian 09, Revisión d. 01, Gaussian.

González Holc, V. G., Small, M. A., Benimeli, C. S., Aparicio, J. D., & Polti, M. A. (2023). Impacto ecotoxicológico de contaminantes emergentes sobre plantas comestibles. Libro de Resúmenes Del 1° Congreso Nacional de Alimentos, Salud y Ambiente.

Moncada, J. L., y Morán, G. S. (2008). Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). *Química Nova*, 31(5), 1255– 1258. https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500057

Perlis, R. H., Lunz Trujillo, K., Green, J., Safarpour, A., Druckman, J. N., Santillana, M., Ognyanova, K., Lazer, D. (2023). Misinformation, Trust, and Use of Ivermectin and Hydroxychloroquine for COVID-19. *JAMA Health Forum,* 4(9), e233257–e233257. https://doi.org/10.1001/JAMAHEALTHFORUM.2023.3257

Popa, V. M. (2007). La cuantificación de los sitios activos en las bases de DNA y RNA utilizando las funciones Fukui condensadas. *Revista Mexicana de Física*, 53(4), 241–253.

Victoria Ch, J. (2010). Educación Médica Continua. *Rev. Chilena Dermatol*, 26(4), 358–368.

Estudio teórico de las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$, $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$

Montoya Moreno Arnulfo, Castillo Sánchez Jean Luis, García Cruz Raúl, Poulain García Enrique Gabriel, García Cruz Luz María, Olvera Neria Óscar

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

*Autor para correspondencia: al2181800057@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-5286-751X

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
25/octubre/2024

Palabras clave:
Perovskita, optoelectrónicas, polarón

Keywords:
Perovskite, optoelectronic, polaron

RESUMEN

La energía solar, como fuente limpia y sostenible, tiene un gran potencial para satisfacer la creciente demanda energética. Este estudio utiliza cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) para comparar las propiedades electrónicas y excitónicas de tres perovskitas: $CH_3NH_3PbI_3$, $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$. Se analizaron las estructuras de bandas, los excitones, las constantes dieléctricas y las masas efectivas de los portadores de carga y polarones, revelando que la masa de polarones reduce la movilidad. El $CH_3NH_3PbI_3$ destaca por su capacidad de generar corriente eléctrica debido a su menor masa de polarón electrón. El $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$ surgen como alternativas menos tóxicas a las perovskitas de plomo. Este trabajo destaca la necesidad de optimizar las interacciones electrón-fonón para mejorar la eficiencia de las celdas solares de perovskita (PSC) y continuar el desarrollo de materiales solares avanzados.

ABSTRACT

Solar energy, as a clean and sustainable source, has great potential to meet growing energy demands. This study uses calculations based on density functional theory (DFT) to compare the electronic and excitonic properties of three perovskites: $CH_3NH_3PbI_3$, $CsSnI_3$, and $CsSnCl_3$. The band structures, excitons, dielectric constants, and effective masses of charge carriers and polarons were analyzed, revealing that a higher mass of polarons reduces mobility. $CH_3NH_3PbI_3$ stands out for its ability to generate electric current due to its lower electron polaron mass. $CsSnI_3$ and $CsSnCl_3$ emerge as less toxic alternatives to lead perovskites. This work underscores the importance of optimizing electron-phonon interactions to improve the efficiency of perovskite solar cells (PSCs) and advance the development of advanced solar materials.

Introducción

Uno de los principales retos actuales es satisfacer de forma sostenible la creciente demanda de energía. La energía solar, como fuente de energía limpia y renovable, tiene un gran potencial para contribuir a este objetivo. Entre las tecnologías disponibles, las celdas fotovoltaicas (CFV) han marcado un avance significativo, destacando las celdas solares de perovskita (CSP) por su alta eficiencia y facilidad de fabricación en condiciones ambientales, sin requerir tecnologías complejas (Grätzel, 2014). Sin embargo, aún quedan por superar dos retos fundamentales: aumentar la estabilidad de estos materiales y reducir la toxicidad asociada a los compuestos de plomo.

México, con un promedio diario de 5.6 horas de sol y una irradiancia de 1000 W/m^2, presenta condiciones óptimas para el aprovechamiento de la energía solar (Matsumoto, Y., et al., 2014). Las CSP se destacan por su capacidad de ajustar la brecha energética (E_g) para adaptarse a diferentes longitudes de onda, particularmente en la región visible, lo que las hace altamente eficientes en la conversión de energía solar a electricidad (Niu et al., 2014; Wang, 2016). Este estudio aborda los retos relacionados con la toxicidad del plomo y la estabilidad de las perovskitas, especialmente bajo condiciones de humedad.

Con el fin de reducir la toxicidad del $CH_3NH_3PbI_3$, se han explorado materiales alternativos mediante la sustitución del plomo, ver la Fig. 1 (Snaith, 2018; Lee, 2018; Correa 2017). Este trabajo propone un análisis teórico de las propiedades optoelectrónicas de tres perovskitas: $CH_3NH_3PbI_3$, $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$, utilizando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se investigan parámetros clave como la brecha energética, las masas efectivas de electrones y huecos, la masa reducida de los excitones, la energía de enlace excitónica y el radio de Bohr (Kuno, 2012). Estos resultados son cruciales para optimizar el transporte de carga y la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos.

Las perovskitas han emergido como materiales de gran interés en el ámbito de las energías renovables, gracias a sus excepcionales propiedades electrónicas y ópticas, como su alta absorción de luz y eficiente transporte de carga. Sin embargo, la preocupación por la estabilidad y el impacto ambiental del plomo ha impulsado la búsqueda de alternativas como las perovskitas basadas en estaño. Los cálculos presentados en este estudio proporcionan una base sólida para el desarrollo de materiales más sostenibles y estables, que podrían reemplazar a las perovskitas convencionales en las tecnologías fotovoltaicas y optoelectrónicas.

Metodología

En este estudio, la optimización estructural de las perovskitas se realizó utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT (D.S., 2009; Fiolhais et al., 2003), el formalismo llamado proyector de onda aumentada (PAW) y la función de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzernhof para sólidos, PBEsol.

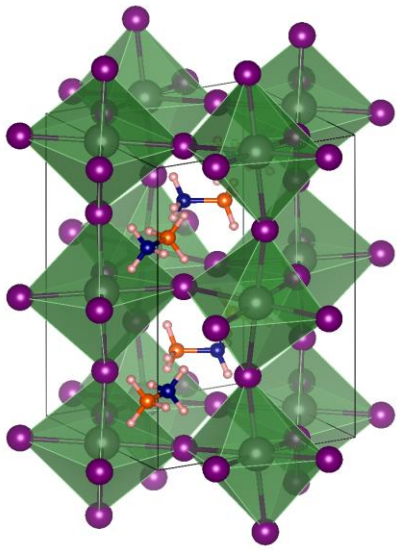


Figura 1. Modelo de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$.

Los cálculos de espín polarizado se implementaron en el programa VASP (Sun, 2003), con una energía de corte de 500 eV y una malla de puntos k de 6 × 6 × 6 en el espacio recíproco. Los criterios de convergencia se fijaron en 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas y 1×10^{-5} eV para la energía total. Esta metodología garantiza una descripción precisa de las propiedades electrónicas y estructurales de las perovskitas, permitiéndonos obtener datos relevantes para sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Resultados y discusión

Se presentan los diagramas de estructura de bandas de las tres perovskitas después de la optimización estructural. La ruta utilizada para las bandas fue Γ—X—S—Y—Γ—Z—U—R—T—Z, adaptada de $CH_3NH_3PbI_3$, que exhibe un E_g de 1.58 eV (Hutter, 2016). Cabe destacar las perovskitas $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$, en las que se observa que el mínimo de la banda de conducción (mBC) coincide con dos bandas electrónicas: una con masa efectiva pesada y otra con masa efectiva ligera. En particular, el $CsSnI_3$ muestra un mayor número de estados debido al solapamiento en el intervalo de la banda de valencia (Δ_{MBV}), siendo el más alto de 4.63 eV, ver la figura 2.

Las estructuras de bandas se analizaron mediante la ruta (Y—Γ—Z) que favorece la promoción de electrones hacia una E_g directa (Tabla 1). En el caso del $CH_3NH_3PbI_3$, E_g es de 1.58 eV y con una brecha de estados permitidos en el intervalo de la banda de valencia (Δ_{MBV}) de 3.58 eV, influido por la hibridación de los orbitales I *5p*, Pb *6p* y Pb *6s*, mientras que el intervalo de la banda de conducción oscila entre 1.03 eV y 5.55 eV, principalmente determinada por los orbitales Pb *6p* y I *5p*.

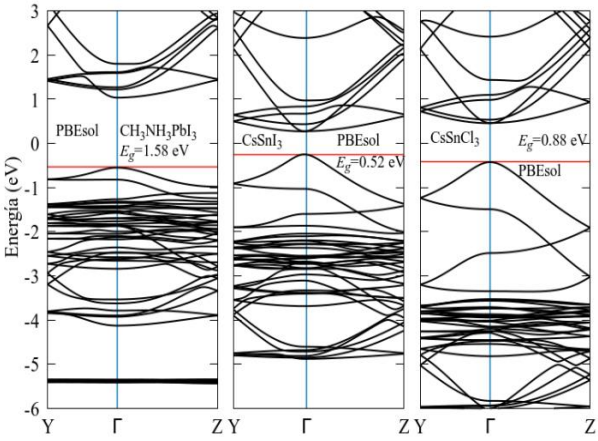


Figura 2. Estructuras de bandas electrónicas en la ruta Y—Γ—Z.

En $CsSnI_3$, con E_g de 0.52 eV y una Δ_{MBV} de 4.63 eV, la banda de conducción oscila entre 0.27 eV y 4.84 eV, dominado por los orbitales Sn 5p. En $CsSnCl_3$, E_g es 0.88 eV, con una Δ_{MBV} de 2.94 eV principalmente influenciada por los orbitales Cl *3p* y Sn *5s*, y una banda de conducción que oscila entre 0.46 eV y 5.31 eV, véase la figura 3.

Tabla 1. Parámetros electrónicos de las tres perovskitas: brecha de energía (E_g), energías del mínimo de la banda de conducción (E_{mBC}) y del máximo de la banda de valencia (E_{MBV}) e intervalo de la banda de valencia (Δ_{MBV}). Los valores fueron obtenidos mediante cálculos con el funcional PBEsol y están expresados en electronvoltios (eV).

Perovskita	$CH_3NH_3PbI_3$	$CsSnI_3$	$CsSnCl_3$
E_g(eV)	1.58	0.52	0.88
E_{mBC}	1.03	0.27	0.46
E_{MBV}	-0.55	-0.25	-0.42
Δ_{MBV}	3.58	4.63	2.94

La tabla 2 presenta los tensores de masa efectiva para el mBC y el máximo de la banda de valencia (MBV) en diferentes direcciones Γ-X, Γ-Y, Γ-Z.

Tabla 2. Masas efectivas (en unidades de la masa del electrón libre) de las tres perovskitas.

Parámetro	$CH_3NH_3PbI_3$	$CsSnI_3$	$CsSnCl_3$
m_{xx}	0.28	0.29 – 0.060	0.31 – 0.77
m_{yy}	0.088	0.26 – 0.092	0.27 – 0.37
m_{zz}	0.26	0.33 – 0.50	0.31 – 0.18
$\langle m_c \rangle$	0.16	0.29 – 0.10	0.30 – 0.14
Δ_c(eV)	0.20	0.01	0.01
$-m_{xx}$	0.19	0.15	0.089
$-m_{yy}$	1.63	0.48	0.14
$-m_{zz}$	0.19	0.17	0.087
$\langle m_v \rangle$	0.27	0.21	0.10
Δ_v(eV)	0.26	0.66	0.82
μ	0.100	0.122 – 0.068	0.075 – 0.058

Δ_v y Δ_c son las diferencias entre el MBV o el mBC al próximo solapamiento entre la banda electrónica.

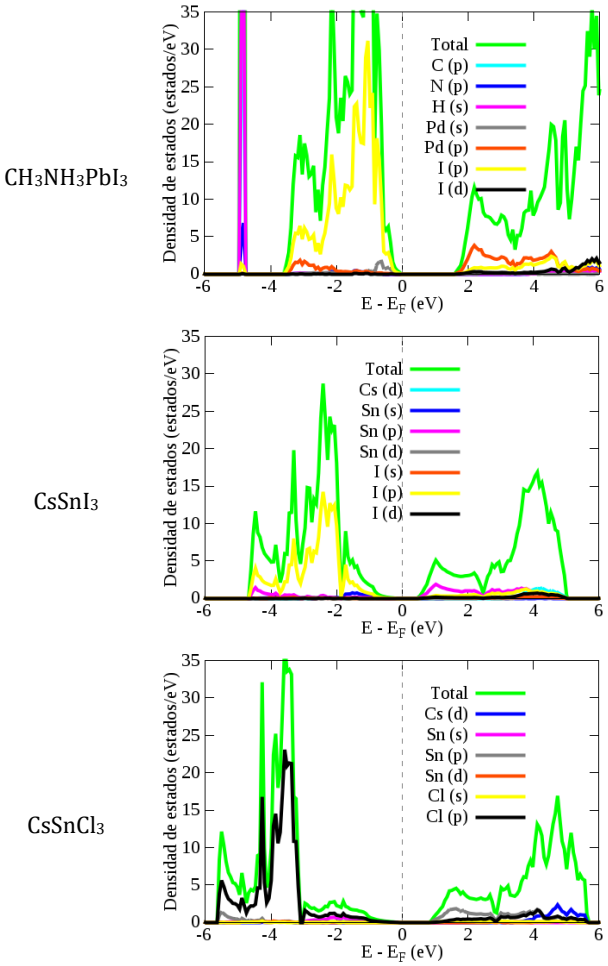


Figura 3. Densidad de estados de la estructura ortorrómbica con distorsión de las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$, $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$, calculados con el funcional PBEsol.

En $CsSnI_3$ se observa un notable aumento de la masa efectiva del electrón pesado (0.29 m_o), siendo aproximadamente tres veces mayor que la del electrón ligero (0.10 m_o). En $CsSnCl_3$, la masa efectiva del electrón pesado es de 0.30 m_o que es casi el doble de la de un electrón ligero (0.14 m_o).

Este cambio de masa influye en la masa reducida del excitón ($\mu = m_c \bullet m_v/(m_c+m_v)$), lo que facilita el transporte eficiente de electrones entre el MBV y el mBC, optimizando su conversión en energía eléctrica.

Las masas efectivas de los portadores de carga tuvieron el siguiente comportamiento. Para el electrón fotogenerado, el más pesado fue en el sistema $CsSnCl_3$ (0.30 m_o), mientras que el más ligero fue $CsSnI_3$ (0.10 m_o). Además, para los huecos creados durante la excitación, la masa m_v del hueco más pesado se presentó en $CH_3NH_3PbI_3$ (0.27 m_o) y el más ligero en $CsSnCl_3$ (0.10 m_o).

Los valores de μ oscilaron entre 0.10 m_o y 0.058 m_o, siendo el más alto el de $CH_3NH_3PbI_3$ y el más bajo el de $CsSnI_3$ (0.058m_o). Los resultados de μ en $CH_3NH_3PbI_3$ concuerdan con estudios anteriores, 0.099 m_o (Menéndez et al., 2014), 0.104 m_o (Galkowski et al., 2016; Miyata et al., 2015); 0.09 m_o (Koutselas et al., 1996); 0.12 m_o (Hirasawa et al., 1994); 0.15 m_o (Tanaka et al., 2003) and 0.11 m_o (Ishihara, 1994) (Giacomo, 2013; Filip, 2018).

Los valores de las constantes dieléctricas y la energía de enlace del excitón (E_b) se calcularon utilizando las etiquetas IBRION 8 y LEPSILON en el programa VASP. Para $CH_3NH_3PbI_3$, con la constante dieléctrica estática (ϵ_∞) se obtuvo (41.5 meV) y el radio de Bohr del excitón (a_B) de 30 Å, comparables con 48 meV y 28 Å (Menéndez et al., 2014) y el valor experimental de 50 meV (Tanaka et al., 2003).

Para las perovskitas inorgánicas ($CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$), se presentan dos casos basados en la masa efectiva del electrón: pesada y ligera. En $CsSnI_3$ con 25.84 meV y 14.83 meV, además, 35 Å y 61 Å, respectivamente. En $CsSnCl_3$ con valores de 37.50 meV y 30 meV, y 37 Å y 46 Å, respectivamente.

Para ampliar el tiempo de vida del excitón, es necesario incluir el estado de equilibrio y las vibraciones atómicas de recombinación siguiendo el modelo de Wannier-Mott (Knox, 1963) combinando las constantes dieléctricas, estática y óptica (ϵ_0). Los valores de ϵ_0 (21.87), a_B (116 Å) y E_b (2.85 meV) para $CH_3NH_3PbI_3$ son similares a los valores reportados (Menéndez et al., 2014) de 25.7, 137 Å y 2 meV, respectivamente.

Esto sugiere que el excitón se disocia a temperaturas superiores a 30 K. Por otro lado, en las perovskitas inorgánicas como $CsSnI_3$ se alcanzó el valor de ϵ_0 (41.67) para los dos valores de masas de E_b (0.96 meV, 0.55 meV), y a_B (181 Å, 315 Å). En $CsSnCl_3$, los valores fueron: ϵ_0 (464.62), E_b (0.005 meV, 0.004 meV) y a_B (3248 Å, 4098 Å).

Las perovskitas tienen constantes dieléctricas elevadas y masas efectivas bajas con excitones débilmente ligados que favorecen la movilidad de los portadores de carga, esencial para la eficiencia de las celdas solares. Los excitones de Wannier-Mott pueden deslocalizarse a través de múltiples celdas unitarias con constantes dieléctricas altas y un bandgap estrecho, mejorando así sus propiedades optoelectrónicas.

Por otro lado, el acoplamiento portador de carga-fonón, descrito por la constante de acoplamiento de Fröhlich (α_p) se define como $\alpha_p = \sqrt{me^4/2h^2 \in_*^2 E_{LO}}$, que depende de la energía del fonón óptico (E_{LO}) (38.4meV) (Quarti et al., 2014) y de la constante dieléctrica efectiva (ε_*) que es crucial para determinar la masa de los polarones ($m_p/m = 1 + \alpha_p/6$).

El análisis de las masas de los polarones también sugiere que el $CH_3NH_3PbI_3$ posee una mayor capacidad para promover electrones desde el MBV al mBC, facilitando el transporte de carga para aplicaciones en celdas solares, ver tabla 3.

Tabla 3. Valores de las constantes de acoplamiento del electrón y hueco (α_{p_c} y α_{p_v}), las masas de polarones del electrón y hueco (m_{p_c} y m_{p_v}), y los desplazamientos de energía del polarón del electrón y hueco (ΔE_{p_c} y ΔE_{p_v}).

Perovskita	$CH_3NH_3PbI_3$	$CsSnI_3$	$CsSnCl_3$
$\langle \epsilon_* \rangle$	7.76	9.93	5.28
α_{p_c}	0.970	1.022 – 0.600	1.954 – 1.335
α_{p_v}	1.261	0.870	1.128
m_{p_c}	0.19	0.34 – 0.11	0.40 – 0.17
m_{p_v}	0.33	0.24	0.12
ΔE_{p_c}	-37	-39 – -23	-75 – -51
ΔE_{p_v}	-48	-33	-43

En $CH_3NH_3PbI_3$, las masas de los polarones (m_{p_c}, m_{p_v}) son 0.19 m_o y 0.33 m_o, además, los desplazamientos de energía de estos polarones (ΔE_{p_c}, ΔE_{p_v}) son -37 meV y -48 meV. En comparación con los valores (Menéndez et al., 2014) de (0.21 m_o, 0.27 m_o) y (-44 meV, -49 meV).

El acoplamiento portador de carga-fonón, descrito por la constante de acoplamiento de Fröhlich, juega un papel crítico en la movilidad de los polarones, afectando directamente la eficiencia de los dispositivos.

Por último, los espectros de absorción óptica mostrados en la Figura 4 reflejan transiciones electrónicas (Wang, 2014). El $CH_3NH_3PbI_3$ absorbe tanto en la región UV como en la visible, mientras que $CsSnI_3$ y $CsSnCl_3$ extienden su absorción a la región infrarroja, lo que las posiciona como alternativas atractivas para mejorar la captación de luz. La posibilidad de sustituir el plomo por estaño en estas perovskitas inorgánicos reduce el impacto ambiental y mejora la estabilidad del material, lo que las convierte en candidatas viables para futuras generaciones de dispositivos fotovoltaicos más eficientes y sostenibles.

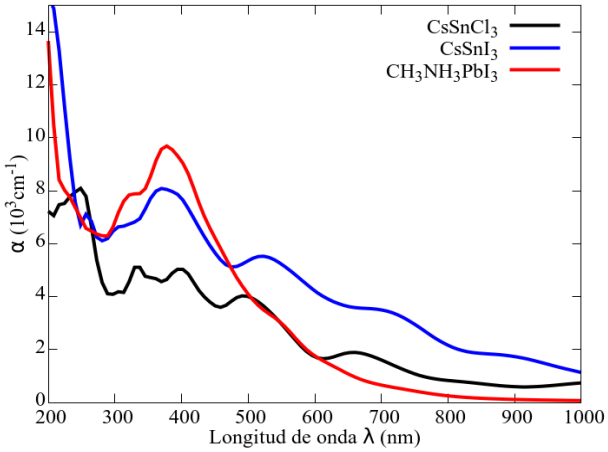


Figura 4. Espectro UV-Vis de las perovskitas tipo ABX_3.

Optimizar la composición química y reducir defectos estructurales en estos materiales será clave para mejorar su desempeño en celdas solares basadas en perovskitas, ofreciendo un camino hacia alternativas más estables y eficientes que las perovskitas de plomo tradicionales.

Conclusiones

Los cálculos basados en DFT con PBEsol reprodujeron con precisión la E_g experimental del $CH_3NH_3PbI_3$, así como la masa reducida y la energía de enlace del excitón, ofreciendo una solución rentable y precisa a los enfoques híbridos para sistemas complejos.

Las perovskitas con constantes dieléctricas elevadas, brechas y radios de Bohr reducidos, y masas efectivas bajas presentan excitones débilmente ligados que favorecen la movilidad de los portadores de carga, esencial para la eficiencia de las celdas solares.

El $CH_3NH_3PbI_3$ presenta una brecha energética de 1.58 eV, óptima para aplicaciones optoelectrónicas, mientras que el $CsSnI_3$ y el $CsSnCl_3$, con brechas menores, ofrecen ventajas en el transporte de electrones y excitones, lo que los sitúa como alternativas prometedoras para celdas solares sin plomo. La sustitución del plomo por estaño en el $CsSnI_3$ mejora su estabilidad y reduce su impacto ambiental, lo que lo convierte en una opción atractiva para futuros desarrollos en dispositivos fotovoltaicos.

Las interacciones entre excitones, fonones y polarones, moduladas por el acoplamiento de Fröhlich, desempeñan un papel crucial en el comportamiento de estos materiales. Sin embargo, aún quedan importantes retos por resolver, como una mejor comprensión de los mecanismos de transporte de carga y la reducción de los defectos estructurales.

Las perovskitas ofrecen un gran potencial para aplicaciones avanzadas porque su brecha energética puede sintonizarse mediante la sustitución de elementos, lo que mejora sus propiedades optoelectrónicas. La masa de los polarones es mayor que la de los portadores de carga, afectando directamente a la movilidad. Sin embargo, las complejas interacciones electrón-fonón siguen siendo un reto crucial para mejorar la movilidad y la conductividad térmica y optimizar la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos.

Agradecimientos

Agradecemos al CONAHCYT por su apoyo en este estudio, al Laboratorio de Supercómputo y Visualización Paralela, Yoltla, y a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por las herramientas computacionales. También reconocemos la colaboración del Área de Física Atómica Molecular Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Referencias

Correa J. (2017). Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science,* 358, 739-744.

D.S. (2009). Density functional theory: A practical introduction, Georgia Institute of Technology National , Energy Technology Laboratory Wiley.

Filip M., Volonakis G. and Giustino F. (2018). Hybrid Halide Perovskites: Fundamental Theory and Materials Design. Handbook of Materials Modeling, 1-30.

Fiolhais C., Nogueira F. and Marques M. (2003). A Primer in Density Functional Theory. 620.

Galkowski K., Mitioglu A. and Miyata A. (2016). *Energy Environ. Sci.* 3, 962.

Giacomo G., Jun F., Hiroshi S. and Koichi Y. (2013). Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. *Journal of Physical Chemistry, Letters,* 4213-4216.

Grätzel, M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 838-842.

Hirasawa M., Ishihara T., Goto T., Uchida K. and Miura N., (1994). *Phys*. B 201, 427.

Hutter E. (2016). Direct–indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. *Nature Materials*, 16.

Ishihara T. (1994). J. Lumin. 60–61, 269.

Knox R. (1963). Theory of Excitons, Solid State Physics: Supplement 5 (Academic Press, New York, 1963).

Koutselas I.B., Ducasse L., Papavassiliou G.C. (1996). *J. Phys*.: *Condens. Matter* 8, 1217.

Kuno M. (2012). Introductory nanoscience: Physical and chemical concepts. Cambridge University Press, 37, 7- 8.

Lee Y. (2018). Comprehensive Understanding and Controlling the Defect Structures: An Effective Approach for Organic-Inorganic Hybrid Perovskite-Based Solar-Cell. *Application Frontiers in Energy Research*, 6, 128.

Matsumoto, Y., et al. (2014). Global Solar Irradiation in North Mexico City and Some Comparisons with the South. *Energy Procedia*, 57,179-1188.

Menéndez Proupin E., Palacios P., Wahnon P. and Conesa J. C. (2014). Self-consistent relativistic band structure of the CH3NH3PbI3 perovskite. *Physical review* B 90, 045207.

Miyata A., Mitioglu A., Plochocka P., Portugall O., Wang J.T., Stranks S.D., Snaith H.J. and Nicholas R.J. (2015). *Nat. Phys*. 11, 582.

Niu G., Guo X. and Wang L. (2014). Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J Mater Chem,* A, 3.

Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M. M., Snaith H. J., Petrozza A. and De Angelis F. (2014). *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 279.

Snaith H. (2018). Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nature Materials*, 17(5), 372-376.

Sun G. (2003). Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *Journal of Molecular Structure*, 624, 37-45.

Tanaka K., Takahashi T., Ban T., Kondo T., Uchida K. and Miura N. (2003). *Solid State Commun.* 127, 619.

Wang D. (2016). Stability of perovskite solar cells Solar. *Energy Materials and Solar Cells*, 147, 255-275.

Wang V. (2014). VASPKIT, postprocessing tool for VASP code. vaspkit.sourceforge.net

Estudio teórico empleando DFT de la adición de radicales hidroxilo, como evidencia de la degradación del colorante reactivo Black 5

Iuga Silvia Cristina[1]*, Escárcega Ramírez Clara Guadalupe[2], May Lozano Marcos[2], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[2], Alonzo-García Alejandro[3], Lombardero Goldaracena Germán[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos, Calz. Del Hueso No. 1100, Coyoacan, Ciudad de México, C.P. 04960. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[3]CONACyT-Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Nuevo León - Centro de Investigación e Innovación Tecnológica. Av. de la Alianza No. 507, Nuevo León, C.P. 66629. México.

*Autor para correspondencia: siuga@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0001-6751-9163

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
18/octubre/2024

Palabras clave:
Colorante Reactivo Black 5, procesos de oxidación avanzada, radicales OH

Keywords:
Reactive Black 5 dye, advanced oxidation processes, OH radicals

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio teórico exhaustivo utilizando métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para dilucidar los mecanismos de degradación del colorante recalcitrante Reactive Black 5 (RB5) por radicales hidroxilo (•OH) en medio acuoso. Se consideraron todas las posibles rutas de reacción, incluyendo la adición de •OH y la abstracción de hidrógeno. Los cálculos termodinámicos revelaron que las rutas más favorecidas son la adición de •OH en las posiciones 7 y 1 del grupo naftaleno, y la abstracción de H de los grupos vinilsulfona (trayectoria 17A) y del grupo hidroxilo unido al naftaleno. Estos canales conducen a la formación de aductos radicales hidroxilados y radicales del RB5 altamente estables, con energías libres de Gibbs de hasta -37.61 y -33.71 kcal/mol, respectivamente. Los hallazgos brindan información valiosa sobre las etapas iniciales de degradación, allanando el camino para futuros estudios mecanísticos sobre las etapas posteriores de oxidación y la formación de subproductos.

ABSTRACT

This work presents a comprehensive theoretical study using Density Functional Theory (DFT) methods to elucidate the degradation mechanisms of the recalcitrant Reactive Black 5 (RB5) dye by hydroxyl radicals (•OH) in aqueous solution. All possible reaction pathways were considered, including •OH addition and hydrogen abstraction. Thermodynamic calculations revealed that the most favored routes are •OH addition to positions 7 and 1 of the naphthalene moiety, and H-abstraction from the vinylsulfone groups (path 17A) and the hydroxyl group attached to naphthalene. These channels yield highly stable hydroxylated radical adducts and RB5 radicals with Gibbs free energies down to -37.61 and -33.71 kcal/mol, respectively. The findings provide valuable insights into the initial degradation steps, paving the way for future mechanistic studies on subsequent oxidation stages and byproduct formation.

Introducción

Los colorantes sintéticos son ampliamente utilizados en diversas industrias, como la textil, la alimentaria, la cosmética y la papelera, debido a su capacidad para impartir color y mejorar el atractivo visual de los productos. Sin embargo, la liberación de efluentes coloreados al ambiente acuático representa un grave problema ambiental, ya que estos compuestos son altamente persistentes, tóxicos y pueden afectar la penetración de la luz, lo que perturba los procesos fotosintéticos y las cadenas tróficas acuáticas (Katheresan et al., 2018; Holkar et al., 2016).

Uno de los colorantes más utilizados es el Reactive Black 5 (RB5), un colorante aniónico perteneciente a la clase de los colorantes diazo. Este compuesto se emplea comúnmente en la industria textil para teñir lana, seda, nailon y otros materiales (Pundir et al., 2012). Se estima que entre el 10% y el 15% de los colorantes utilizados en estos procesos de teñido son descargados sin tratamiento previo en los efluentes industriales, lo que contribuye de manera significativa a la contaminación del agua (Drumond Chequer et al., 2013).

Aunque existen diversos métodos convencionales para la eliminación de colorantes en aguas residuales, como la coagulación, la adsorción y los tratamientos biológicos, estos presentan limitaciones en términos de eficiencia, costos y generación de lodos o subproductos (Holkar et al., 2016). En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAO), basados en la generación de especies reactivas de oxígeno como los radicales hidroxilo (•OH), han demostrado ser prometedores para la degradación eficiente de una amplia gama de contaminantes orgánicos recalcitrantes, incluidos los colorantes (Holkar et al., 2016; Bilińska et al., 2016).

En años recientes, varios estudios han abordado la degradación del colorante Reactivo Black 5 mediante PAO que implican la generación de radicales •OH. Por ejemplo, Pundir et al. (2012) investigaron la eficiencia del proceso Fenton, logrando una decoloración superior al 98% después de 60 minutos de reacción, aunque observaron la formación de productos de degradación potencialmente tóxicos. Muruganandham y Swaminathan (2006) evaluaron la fotocatálisis heterogénea con TiO_2, reportando una decoloración completa y una mineralización del 68% después de 300 minutos. Recientemente, Shukla et al. (2023) estudiaron un proceso Fenton heterogéneo con nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4, logrando una decoloración superior al 95% y una mineralización del 78% después de 120 minutos, aunque identificaron productos intermedios recalcitrantes.

Si bien estos estudios han proporcionado información valiosa sobre la cinética de degradación y los productos intermedios formados, aún existe una comprensión limitada de los mecanismos detallados a nivel molecular. Es en este contexto donde los estudios teóricos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) pueden proporcionar información complementaria. En estudios anteriores realizados en nuestro grupo de investigación, se ha demostrado la efectividad de la Química Cuántica Computacional como herramienta en el estudio de los mecanismos de degradación de contaminantes emergentes por medio de radicales hidroxilo (Chino Cruz et al., 2020; Hernández Alcantar et al., 2017; Iuga et al., 2014).

En este estudio, se realizó un análisis teórico utilizando métodos DFT para investigar la reacción del colorante Reactivo Black 5 con radicales •OH. Se consideraron todas las posibles rutas de reacción, y se analizó la estabilidad de los productos con base en las energías relativas de reacción. Los resultados obtenidos contribuirán a una mejor comprensión de los mecanismos de degradación de este colorante recalcitrante, lo que puede ser útil para el desarrollo de estrategias más eficientes y sostenibles para su eliminación en aguas residuales.

Metodología

Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo mediante el uso del paquete de programas Gaussian 09 (Frisch et al., 2009). Se utilizó el funcional de la densidad híbrido M06-2X en combinación con los conjuntos de funciones de base 6-31G y 6-31G*. El funcional M06-2X es un funcional diseñado específicamente para describir interacciones no enlazantes y cálculos termodinámicos con una precisión mejorada en comparación con funcionales anteriores. (Zhao et al., 2006).

Se realizaron cálculos de análisis vibracional con el objetivo de caracterizar las estructuras como mínimos locales, con todas las frecuencias vibracionales positivas. Las frecuencias vibracionales también se utilizaron para predecir las correcciones térmicas para la energía libre, calculadas a 298.15 K y 1 atm.

El efecto del disolvente se tomó en cuenta utilizando el método SMD (Solvent Model Density) (Cramer and Truhlar, 1999; Marenich et al., 2009). En este método, se asigna una densidad de disolvente continua alrededor del soluto, utilizando información experimental y/o parámetros calculados. Esta densidad del disolvente se utiliza para ajustar los potenciales electrostáticos y las energías de solvatación en el cálculo de las propiedades del sistema.

La inclusión del modelo SMD en los cálculos computacionales proporciona una representación más realista de los sistemas en solución y permite obtener resultados más precisos en comparación con los cálculos en fase gas. Esto es especialmente importante para estudiar reacciones químicas en solución, propiedades termodinámicas y fenómenos de solvatación.

En este estudio, las correcciones a la energía libre se calcularon tomando en cuenta las propuestas por Okuno (1997), basadas en la teoría de volumen libre de Benson (1982). utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^{0} - RT\{ln[n10^{(2n-2)}] - (n-1)\}$$

En la expresión anterior, el término "n" representa la molecularidad de la reacción. Según esta ecuación, 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 298.15 K. 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 que se pierde durante la reacción.

Resultados y discusión

Este trabajo de investigación se realizó en tres etapas. En la primera etapa, se realizó un estudio de la estructura molecular de la molécula del colorante RB5 en medio acuoso. En la segunda etapa, se realizó el análisis conformacional de la molécula del colorante RB5. En la tercera etapa, se calcularon las energías de reacción en la reacción del colorante RB5 con el radical $^{\bullet}OH$.

Estructura molecular azo/hidrazona

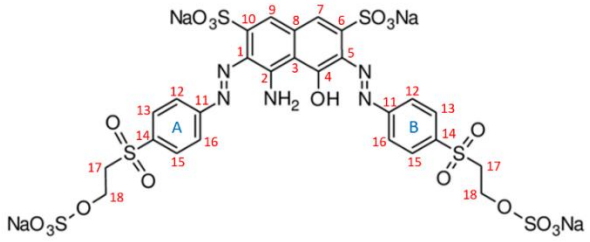
La estructura molecular del colorante Reactive Black 5 o bis(β-sulfatoetilsulfona) se caracteriza por la presencia de anillos aromáticos, grupos azo, grupos sulfonato y grupos reactivos vinilsulfona. En medio acuoso, los compuestos azo presentan deslocalización de los electrones de los anillos aromáticos a los nitrógenos que contienen el doble enlace. El colorante RB5 puede existir en dos formas tautoméricas: azo e hidrazo.

Forma azo. En esta forma, el grupo cromóforo está compuesto por dos átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace (−N=N−). Esta configuración permite una conjugación extendida a través de la molécula, lo que contribuye a su color característico. Esta es la forma predominante en disolución acuosa debido a efectos electrónicos y de estabilización por resonancia.

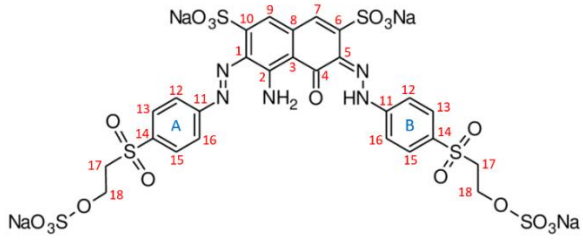
Además, en medio acuoso, los grupos hidroxilo (−OH) de la forma azo pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua circundantes, lo que podría ayudar a estabilizar aún más esta forma tautomérica.

Forma hidrazona. En esta forma, el átomo de H del grupo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo se transfiere a uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo, resultando en un enlace simple N−N y un doble enlace C=N adyacente (−NH−N=). El grupo hidroxilo está desprotonado ($-O^{-}$) y el grupo imino está protonado ($-NH^{+}-$).

Comprender el equilibrio tautomérico es crucial para elucidar el mecanismo de degradación del RB5, ya que la reactividad y las vías de degradación pueden diferir entre las formas azo e hidrazona. En la Esquema 1 se presenta la estructura química de las formas tautoméricas del colorante RB5 en medio acuoso, y se señala la numeración de los sitios reactivos de interés. Como la molécula de RB5 no es simétrica, las estructuras laterales se denotan como A y B para diferenciar los sitios reactivos.



a) Forma azo.



b) Forma hidrazona.

Esquema 1. Estructura química de las formas tautoméricas azo (a) e hidrazona (b) del colorante RB5 en medio acuoso.

En este estudio, se considera la forma azo del RB5 como la estructura resonante dominante y el punto de partida para la reacción con los radicales hidroxilo en medio acuoso.

Análisis conformacional

La molécula del colorante RB5 no es plana, y puede adoptar conformaciones *cis* y *trans* con respecto al grupo central naftaleno.

En la conformación *trans*, los grupos vinil sulfona se encuentran en lados opuestos del plano molecular central constituido por el grupo naftaleno.

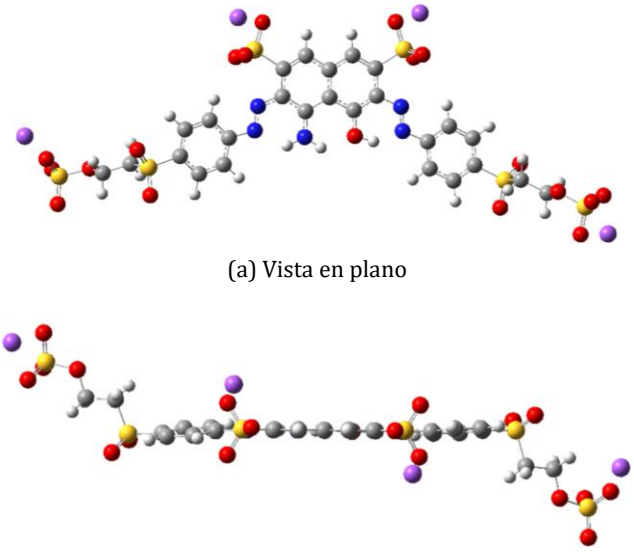
Se espera que la conformación *trans* sea la conformación más estable y predominante del colorante RB5 debido a la menor repulsión estérica. En la conformación *cis*, los grupos vinil sulfona se encuentran en el mismo lado del plano molecular del grupo naftaleno. Esta conformación se espera que sea menos estable que la conformación *trans*, debido a la mayor repulsión estérica.

Se realizó la optimización de la geometría molecular de los conformeros *trans* y *cis* del colorante RB5 en su forma azo en medio acuoso con la finalidad de encontrar las conformaciones de mínima energía. Debido a la alta flexibilidad de la cadena lateral, estas geometrías se obtuvieron después de una búsqueda conformacional sistemática para asegurar que correspondan a los mínimos globales en la Superficie de Energía Potencial (PES).

Como la estructura molecular del RB5 es una estructura bastante grande constituida por 83 átomos, intentamos primero la optimización geométrica utilizando el conjunto de funciones de base 6-31G para estimar el costo computacional. Después, estas estructuras se optimizaron utilizando el conjunto de funciones de base 6-31G*. El conjunto de funciones de base 6-31G* es una versión mejorada del conjunto 6-31G, que incluye funciones de polarización adicionales para describir mejor la estructura electrónica de sistemas moleculares. Estas funciones de polarización permiten una representación más flexible de la distribución electrónica, lo que es especialmente relevante en casos donde la polarización y los efectos de correlación electrónica son importantes. Es importante tener en cuenta que el uso de funciones de polarización aumenta el costo computacional de los cálculos, pero generalmente proporciona resultados más precisos en comparación con el conjunto de funciones de base 6-31G sin polarización.

En las figuras 1 y 2 se muestran las geometrías moleculares de las conformaciones *trans* y *cis* del colorante RB5, optimizadas a nivel M062X/6-31G* en medio acuoso. Los átomos de carbono se muestran en color gris, hidrógeno en color blanco, oxígeno en color rojo, nitrógeno en color azul, azufre en color amarillo y sodio en color morado.

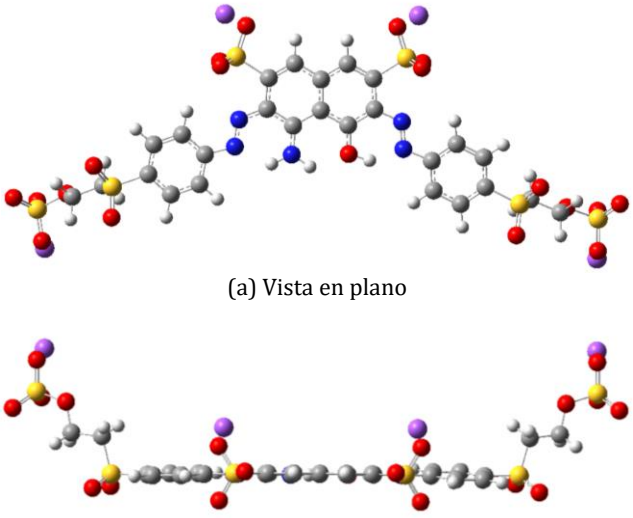
Los resultados obtenidos a nivel M062X/6-31G* muestran una estabilidad ligeramente mayor del confórmero *trans* con respecto al conformero *cis* de solo 0.39 kcal/mol. En lo que sigue, vamos a considerar el conformero *trans* para estudiar la reacción de RB5 con radicales •OH.



(a) Vista en plano

(b) Vista superior

Figura 1. Estructura molecular del conformero *trans* RB5, optimizada a nivel M062X/6-31G* en medio acuoso.



(a) Vista en plano

(b) Vista superior

Figura 2. Estructura molecular del conformero *cis* RB5, optimizada a nivel M062X/6-31G* en medio acuoso.

Energás de reacción

Se tomaron en cuenta todos los posibles mecanismos en la reacción entre el colorante RB5 y el radical •OH:

(i) adición del radical •OH:

$$RB5 + OH^{\bullet} \rightarrow [RB5 - OH]^{\bullet}$$

y

(ii) abstracción de un átomo de Hidrógeno:

$$RB5 + OH^{\bullet} \rightarrow RB5^{\bullet} + H_2O$$

En las reacciones de adición se obtiene un aducto radical hidroxilado, mientras que en las reacciones de abstracción de H se generan un radical •RB5 y una molécula de agua. Se identificaron todos los productos de reacción en medio acuoso para ambos mecanismos, y se estudió su estabilidad relativa, con la finalidad de determinar cuales son los caminos de reacción favorecidos desde una perspectiva termodinámica.

Mecanismo de reacción de adición del radical OH

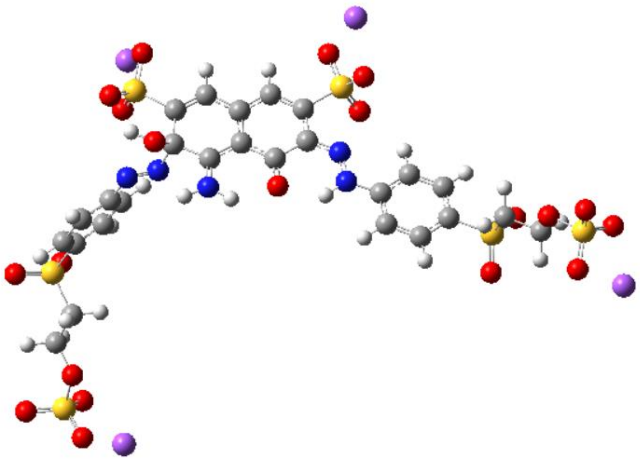
Se realizó una meticulosa optimización estructural de los aductos radicales que se forman por la adición del radical •OH a cada uno de los átomos de carbono de los anillos aromáticos presentes en la estructura molecular del colorante RB5. Para estas reacciones de adición del radical •OH, las energías relativas de reacción se calcularon con respecto a los reactivos separados, de la siguiente forma:

$$\Delta E = E_{\text{ADUCTO}^\bullet} - (E_{\text{RB5}} + E_{\text{OH}^\bullet})$$
$$\Delta H = H_{\text{ADUCTO}^\bullet} - (H_{\text{RB5}} + H_{\text{OH}^\bullet})$$
$$\Delta G = G_{\text{ADUCTO}^\bullet} - (G_{\text{RB5}} + G_{\text{OH}^\bullet})$$

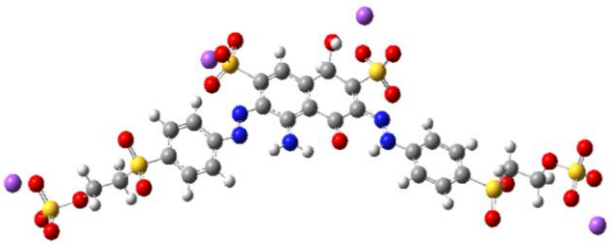
donde ΔE, ΔH y ΔG son las energías relativas de reacción en términos de la energía electrónica, la entalpía y la energía libre de Gibbs. En la tabla 1 se presentan las energías relativas para todas las trayectorias de reacción de adición del radical •OH a la molécula de RB5 en medio acuoso, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31G*. Se puede observar que todos los caminos de reacción de adición son exotérmicos y exergónicos. Las trayectorias de reacción 7 y 1 son las más favorecidas desde una perspectiva termodinámica. Para estas trayectorias, las energías de reacción, en términos de la energía libre de Gibbs, son de -37.61 kcal/mol y -34.00 kcal/mol, lo que indica obtención de productos hidroxilados altamente estables. En la figura 3 se muestrn las dos estructuras moleculares optimizadas de los aductos radicales 1 y 7. Cuando el radical •OH se adiciona en la posición 1 del grupo naftaleno, se produce una deformación notable de la estructura molecular del RB5, debido al cambio de hibridación del átomo de carbono involucrado. En cambio, cuando el radical •OH se adiciona en la posición 7 del grupo naftaleno, no se observa deformación importante en la estructura molecular del RB5. En ambos aductos radicales, el átomo de H del grupo OH conectado al grupo naftaleno migra al grupo azo vecino, para formar una hidrazona. Otros aductos radicales relativamente estables son los que se forman por la adición de radical OH al átomo de C del grupo naftaleno unido al grupo hidroxilo (aducto 4), a los átomos de C del naftaleno unidos a grupos sulfonato (aductos 6 y 10), y a los átomos de carbono de los anillos de benceno conectados a los grupos vinil sulfona (aductos 14A y 14B).

Tabla 1. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31G* en medio acuoso, para los canales de adición de •OH.

Trayectoria de adición	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
1	**-41.66**	**-42.92**	**-34.00**
2	-25.34	-26.52	-17.16
3	-22.18	-23.31	-13.99
4	-30.61	-31.41	-23.94
5	-23.66	-24.63	-17.53
6	-33.10	-34.42	-24.65
7	**-44.34**	**-45.41**	**-37.61**
8	-7.14	-8.31	-0.29
9	-25.56	-26.62	-18.21
10	-30.19	-31.25	-22.81
11A	-28.66	-29.83	-19.34
11B	-28.67	-29.97	-18.39
12A	-25.09	-26.23	-17.78
12B	-25.79	-26.88	-18.51
13A	-16.45	-17.61	-8.38
13B	-16.35	-17.28	-9.61
14A	-30.88	-31.94	-22.84
14B	-31.21	-32.25	-24.24
15A	-17.35	-18.48	-9.31
15B	-16.99	-18.07	-10.24
16A	-23.38	-24.43	-16.44
16B	-24.45	-25.52	-17.14



(a) Aducto 1



(b) Aducto 7

Figura 3. Estructuras de los aductos radicales 1 (a) y 7 (b) obtenidas en la reacción de adición del radical •OH al RB5, optimizadas a nivel M062X/6-31G* en medio acuoso.

Mecanismo de reacción de abstracción de H

Se realizó una exhaustiva optimización estructural de los radicales que se forman por la abstracción de un átomo de H de cada átomo de carbono presente en los grupos vinulsulfona, así como por la abstracción del átomo de H del grupo OH conectado al grupo naftaleno.

Para las reacciones de abstracción de H, las energías relativas de reacción se calcularon con respecto a los reactivos separados, de la siguiente forma:

$$\Delta E = E_{RB5^\bullet} + E_{agua} - (E_{RB5} + E_{OH^\bullet})$$

$$\Delta H = H_{RB5^\bullet} + H_{agua} - (H_{RB5} + H_{OH^\bullet})$$

$$\Delta G = G_{RB5^\bullet} + G_{agua} - (G_{RB5} + G_{OH^\bullet})$$

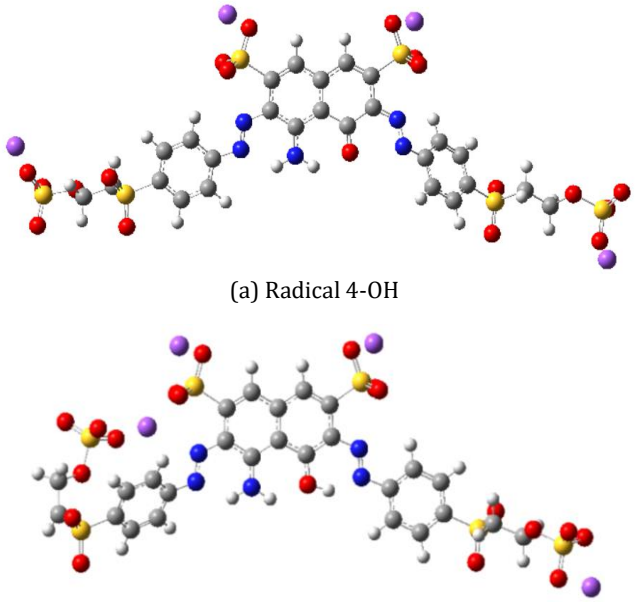
donde ΔE, ΔH y ΔG son las energías relativas de reacción en términos de la energía electrónica, la entalpía y la energía libre de Gibbs.

En la tabla 2 se presentan las energías relativas para todas las trayectorias de reacción de abstracción de H en la reacción de la molécula de RB5 con el radical •OH en medio acuoso, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31G*. En la figura 4 se muestran las estructuras moleculares de los radicales obtenidos por abstracción de H en las trayectorias 4-OH y 17A.

Tabla 2. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31G* en medio acuoso, para los canales de abstracción de H.

Trayectoria de abstracción	ΔE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
4-OH	-28.73	-28.31	-30.10
17A	-34.09	-33.83	-33.71
17B	-12.36	-11.99	-12.62
18A	-27.42	-27.40	-25.63
18B	-26.18	-25.96	-26.25

Los resultados mostrados en la tabla 2 indican que todas las trayectorias de reacción de abstracción de H son exotérmicas y exergónicas. La trayectoria más favorecida desde el punto de vista termodinámico es la de abstracción de H de un átomo de C del grupo vinilsulfona (trayectoria 17A). La energía libre de Gibbs relativa de esta reacción es de -33.71 kcal/mol. En general, cuando la abstracción de H ocurre en los grupos vinil sulfona, la estructura molecular del RB5 se deforma de forma significativa. La siguiente trayectoria favorecida es la abstracción de H del grupo –OH unido al naftaleno en la posición 4 (trayectoria 4-OH), y la energía libre de Gibbs relativa correspondiente a esta reacción es de -30.10 kcal/mol.



(a) Radical 4-OH

(b) Radical 17A

Figura 4. Estructura optimizada de los radicales obtenidos en la reacción de abstracción de H para las trayectorias 4-OH (a) y 17A (b).

Conclusiones

El presente estudio teórico basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ha permitido dilucidar los mecanismos iniciales involucrados en la degradación oxidativa del colorante Reactive Black 5 (RB5) por radicales hidroxilo (•OH) en medio acuoso.

Los resultados obtenidos muestran que la forma tautomérica azo del RB5 en la conformación *trans* es la especie predominante y el punto de partida para la reacción con radicales •OH en disolución acuosa debido a su mayor estabilidad termodinámica.

Las trayectorias de adición más favorecidas desde una perspectiva termodinámica son la adición electrofílica del radical •OH a las posiciones 7 y 1 del grupo naftaleno, con energías de reacción, en términos de la energía libre de Gibbs, de -37.61 kcal/mol y -34.00 kcal/mol, respectivamente, y conducen a la formación de aductos hidroxilados altamente estables.

La abstracción de hidrógeno del grupo vinilsulfona en la posición 17A y del grupo hidroxilo unido al naftaleno son las rutas de abstracción de H más favorecidas desde una perspectiva termodinámica, con energías de reacción, en términos de la energía libre de Gibbs, de -33.71 kcal/mol y -30.10 kcal/mol, respectivamente, y conducen a la formación de radicales •RB5 altamente estables potencialmente más tóxicos que el RB5.

Los resultados obtenidos contribuyen a una comprensión detallada de los mecanismos iniciales y los productos primarios formados, sentando las bases para futuros estudios sobre las etapas subsecuentes de degradación oxidativa. Este estudio proporciona información valiosa y novedosa sobre las rutas de degradación iniciales del colorante recalcitrante RB5 por radicales •OH desde una perspectiva mecanística y termodinámica. Estos hallazgos pueden guiar el desarrollo de tecnologías de tratamiento avanzado más eficientes y sostenibles para la eliminación de este contaminante en aguas residuales industriales. Se recomienda realizar investigaciones adicionales para elucidar completamente el mecanismo de degradación oxidativa del RB5, incluyendo la identificación de productos finales y subproductos.

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

Benson, S. W. (1982). The Foundations of Chemical Kinetics. Krieger, FL.

Bilińska, L., Gmurek, M., & Ledakowicz, S. (2016). Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal*, 306, 550-559.

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*, 94-99.

Cramer, C.J. y Truhlar, D.G. (1999). Modelo continuo de solvatación SMD. *Chem. Rev*., 99, 2161.

Drumond Chequer, F. M., de Oliveira, G. A. R., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho, J., Boldrin Zanoni, M. V., & de Oliveir, D. P. (2013). Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 6, 151-176.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. (2009). Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT.

Hernández Alcantar, C., Sanchez Ayala, A., Martínez Delgadillo, S. A., Morales Mora, M. A., & Iuga, C. (2017). Estudio teórico del primer paso en la degradación de diclofenaco por radicales hidroxilo. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 189-194.

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.

Iuga, C., Toledo Gaytan, A. D., Trejo Chavero, O., Martínez Delgadillo, S. A., & May Lozano, M. (2014). Mecanismo de Degradación de 17α-etinilestradiol en Medio Acuoso por Radicales Hidroxilo. En *Memorias del V Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química*.

Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent techniques for treatment of dye wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6420-6443.

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.

Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H_2O_2 process. *Dyes and Pigments*, 68(2-3), 133-142.

Okuno, Y. (1997). Density functional theory calculations of molecular structures, strain energies, and metallobenzene characteristics of colbaltacyclic compounds. *Chemistry - A European Journal*, 3(2), 212-218.

Pundir, R., Mehdi, M., Malik, A., & Singh, P. (2012). Treatment of Acid Black 5 dye from aqueous solutions using Fenton's oxidation process. *Journal of Environmental Sciences*, 24(6), 1068-1074.

Shukla, P., Saxena, G., Sharma, S., Agarwal, S., Gupta, D., & Maddhesia, R. (2023). Degradation of Acid Black 5 dye by magnetic Fe_3O_4 nanoparticles via heterogeneous Fenton process: Optimization, kinetics, and pathway. *Chemosphere*, 305, 136528.

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.

QUÍMICA DE LA VIDA

Bioquímica

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Estudio de las interacciones de compuestos fenólicos con lisozima en la formación de fibras amiloides

López Guzmán Santos Arturo*, 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, CP 05348, México

Autor para correspondencia: santos.lopez@cua.uam.mx ORCID: 0009-0009-8842-2374

Recibido:
29/abril/2024

Aceptado:
26/noviembre/año

Palabras clave:
Lisozima,
Docking,
fibras amiloides.

Keywords:
Lysozyme,
Docking,
amyloid fibers

RESUMEN

En este trabajo se estandarizó la formación *in vitro* de fibras amiloides de lisozima humana silvestre, para el estudio de la inhibición de la fibrilogénesis. Específicamente se logró a temperatura y pH fisiológico, 37 °C y 7.44, respectivamente. También se estudió el efecto de algunos compuestos fenólicos durante la formación de fibras amiloides, dando como resultado inhibición para algunos compuestos; por el contrario, para otros, se favoreció la formación de fibras. Adicionalmente, para abundar en el mejor entendimiento de ambos efectos, se realizaron experimentos de acoplamiento molecular "*docking*", dando como resultado que la interacción de los compuestos con ciertos aminoácidos de la lisozima es de vital importancia para que tenga un efecto inhibitorio o de mayor formación de fibras.

ABSTRACT

In this work, the in vitro formation of amyloid fibers from wild human lysozyme was standardized, to study fibrillogenesis inhibition. Specifically, it was achieved at physiological temperature and pH, 37 °C and 7.44, respectively. The effect of some phenolic compounds during the formation of amyloid fibers was studied, resulting in inhibition with certain compounds; on the contrary, the formation of fibers was favored for others. Additionally, molecular docking experiments were carried out to understand both effects better, resulting in the interaction of the compounds with specific amino acids of lysozyme, which are vital for having an inhibitory or higher effect on fiber formation.

Introducción

Las proteínas son moléculas de suma importancia para que pueda haber vida, debido a que cumplen múltiples funciones. Para que una proteína pueda ser funcional debe de cumplir dos requisitos primordiales, encontrarse en el ambiente indicado y tener la estructura correcta, en otras palabras, que ésta tenga un plegamiento indicado para su funcionamiento. Cuando no hay un correcto plegamiento puede ocurrir que aparezcan las fibras amiloides, estas últimas son estructuras muy estables que se pueden reconocer debido a que poseen propiedades específicas de tinción, presentan birrefringencia al color verde-manzana cuando son teñidas con rojo Congo y se pueden observar por microscopía de luz polarizada (Dobson, 2001). Son responsables de causar diferentes enfermedades colectivamente conocidas como amiloidosis. Actualmente se asocian estas fibras amiloides con enfermedades degenerativas del sistema nervioso central como son las neuropatías Alzheimer y Creutzfeldt-Jakob. Hay otro tipo de amiloidosis las cuales son sistémicas, donde se pueden formar depósitos de proteínas en el tejido, ligamentos y órganos como el corazón, riñón, hígado, entre otros. Se han identificado más de 40 proteínas y péptidos (péptido βA, tau, α-sinucleína, hungtintina, amilina, β2-microgobulina, lisozima, etc.) que forman agregados amiloides en humanos, principalmente como depósitos extracelulares (Ghiso y Frangione, 2002).

La lisozima es una proteína ampliamente estudiada; en la actualidad es uno de los modelos más utilizados para estudios de plegamiento, catálisis enzimática y fibrilogénesis. Su estructura se reportó por primera vez en 1965, el reporte más reciente de estructura a alta resolución se realizó en 2022 (Nam, 2022). Esta proteína es considerada fibrilar debido a que ocasiona amiloidosis sistémica hereditaria cuando presenta mutaciones. Se han reportado dos mutaciones principales causantes de la formación de fibras amiloides, que son Asp67His e Ile56Thr (Booth *et al;* 1997).

La lisozima humana tiene un peso aproximado de 14.4 kDa, tiene un domino α y otro β. En general, la lisozima se pliega en una estructura terciaria compacta y globular con una larga hendidura en su superficie. La estructura de la enzima tiene triptófanos que se localizan en el sitio de unión al sustrato, dos en la parte hidrófoba y uno en el borde de la lisozima. Dentro de estos aminoácidos, el Trp-64 y el Trp-109 se encuentran en el sitio de unión del sustrato y desempeñan una función esencial en la unión del sustrato y la estabilización de la estructura de la enzima (Gálvez *et al;* 2020).

El proceso por el cual las proteínas forman fibras amiloides aún no se conoce por completo. La forma más común de estudiar la formación de fibras amiloides, es mediante el uso de la tioflavina T (ThT) como método de detección (Bondos, 2006). El ThT es un benzotiazol catiónico, en su estructura química tiene un extremo hidrófobo con un grupo dimetil amino fenilo ligado a grupos polares (benzotiazoles), una característica muy importante de esta molécula es su capacidad de rotación (Biancalana y Koide 2010). El mecanismo por el cual se une el ThT a las fibras consiste en la intercalación de estas moléculas en los surcos o canales que se forman por la estructura común que tienen las fibras amiloides. Al entrar en estos espacios, la molécula de tioflavina T pierde su capacidad de rotación, haciendo que se vuelva rígida lo que ocasiona que tenga la propiedad de fluorescer (Biancalana y Koide 2010). Este mecanismo explica por qué el ThT es tan usado para la detección de fibras y su especificidad por ellas.

En la búsqueda de la inhibición de este proceso de formación de fibras amiloides se han utilizado diversos compuestos, entre ellos se encuentran los compuestos fenólicos (Stefan, 2013). Estos compuestos han demostrado tener un gran potencial en la inhibición de la fibrilogénesis, en su mayoría son inhibidores (Dhouafli *et al;* 2018), pero en algunos casos como se muestra en este trabajo favorecen la formación de dichas fibras.

Metodología

Compuestos y programas

La lisozima liofilizada de humano, la tioflavina T (ThT), los compuestos fenólicos: 6-p-toluidino (6PT), pirocatecol, L-tirosina, crisina, quercetina, así como el fosfato de potasio dibásico KH_2PO_4, se adquirieron de Sigma-Aldrich Company.

Los experimentos computacionales se llevaron a cabo en los programas Molecular Operating Environment (MOE) versión 2007.

Las gráficas se realizaron con el programa de análisis Origin 2016.

Soluciones

La tioflavina T se preparó en una solución madre (10 mM), de ésta se tomó una alícuota para que en todos los experimentos la concentración final fuera de 66 µM.

El amortiguador utilizado para todos los experimentos fue de fosfato de potasio a pH 7.44 a una concentración 20 mM.

Los compuestos fenólicos se prepararon en una solución madre de 2.5 mM con agua inyectable a excepción de la crisina que se preparó con etanol puro. La concentración final de los compuestos varió según el experimento realizado.

Formación de fibras amiloides a diferentes concentraciones de proteína

Se evaluaron por triplicado las siguientes concentraciones de lisozima: 2, 3.12, 6.35, 12.5, 25, 50 mg mL^{-1}. En una placa Costar de 96 pozos con tapa translúcida, se adicionó ThT suficiente para tener una concentración final de 66 µM, en un volumen final de 300 µL. La placa se selló con parafilm y se incubó a 37 °C durante al menos 48 horas en un lector de placas (Synergy H1 BioTek) en ausencia de agitación. Las lecturas de fluorescencia se realizaron desde la parte superior del pozo cada diez minutos empleando una longitud de onda de excitación y emisión de 450 y 490 nm, respectivamente. Con los datos obtenidos se graficó la intensidad de la fluorescencia en función del tiempo.

Pruebas con compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos se probaron en relación 1:1 molar con la lisozima, también se adicionó ThT a una concentración final de 66 µM. Dado que las condiciones son iguales al pasó anterior la fibrilogénesis en presencia de compuestos fenólicos se realizó como se describió anteriormente.

Docking

Para simular el acoplamiento molecular de la lisozima se tomó el PBD 3FE0 y los compuestos fenólicos, se tomaron de PubChem, se le asignaron las cargas correctas y se minimizaron. Para realizar un estudio apropiado se buscaron los confórmeros de los compuestos fenólicos para lo que se realizó una búsqueda sistemática con un gradiente de 0.01 de RMS y una distancia de 0.1 en la minimización, y se obtuvieron máximo 10 confórmeros de cada compuesto.

Para el docking se utilizaron como receptores todos los átomos de la lisozima. Para el ligando se utilizaron los confórmeros correspondientes de cada compuesto. En el proceso de docking se seleccionó triangulo alfa como sitios de prueba el compuesto, como función de puntaje se utilizó London dG y como refinamiento el campo de fuerza (CHARMM27) y se obtuvieron 30 resultados de cada corrida de docking.

Análisis de interacciones entre Lisozima y los compuestos

Para realizar el análisis se seleccionaron los mejores resultados de cada docking (es decir aquellos que tienen la energía más favorable) y se analizaron sus interacciones con la función *"ligand interactions"* del programa MOE y se compararon los resultados de cada compuesto.

Resultados y discusión

Formación de fibras amiloides

Los resultados obtenidos indican que solo con el aumento en la concentración de lisozima, una incubación a temperatura constante (37°C) durante al menos 24 horas y a pH fisiológico (7.44) es posible obtener fibras amiloides, esto se observa a partir del aumento en la intensidad de fluorescencia del ThT (molécula sonda que cumple la función de indicar la presencia de dichas fibras) así como por la formación de precipitados en las placas (Biancalana y Koide 2010).

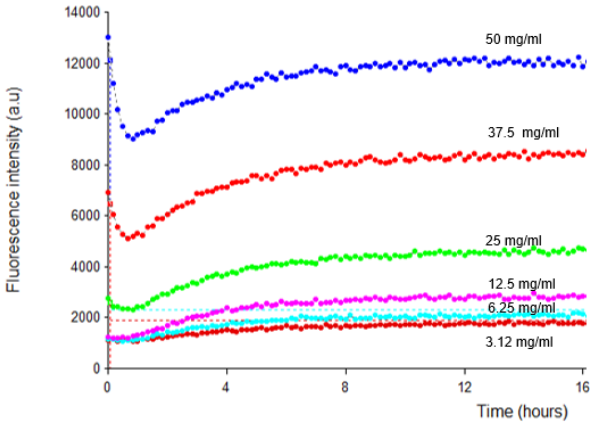


Figura 1. Formación de fibras amiloides a diferentes concentraciones de lisozima.

En la figura 1 se observa que hay un aumento en la intensidad de fluorescencia correspondiente al incremento en la concentración inicial de la lisozima, yendo desde 3.12 mg/mL (puntos rojos obscuros) hasta 50 mg/mL (puntos azules), pasando de *ca*. 1,700 cuentas hasta ~ 12,000 cuentas. Esto sugiere que es un proceso dependiente de concentración (Chiti y Dobson, 2017).

De estas concentraciones se seleccionó 25 mg/mL como la indicada para seguir con los experimentos, debido a que presenta un número de cuentas elevado y la concentración de la lisozima para preparar la solución no es tan alta.

Esto ayuda a descartar que los precipitados sean por la concentración inicial de la lisozima y facilita su preparación. También es importante resaltar que esta formación de fibras amiloides se lleva a cabo solamente por el efecto de la concentración y la temperatura, ya que todo se realiza a un pH de 7.44 y 37°C, lo cual no se había reportado hasta este trabajo.

Inhibición de fibras amiloides por compuestos fenólicos

Una vez establecidas las condiciones para la formación de las fibras amiloides, el siguiente paso fue probar si existe una inhibición de la fibrilogénesis ocasionada por la adición de compuestos fenólicos, que anteriormente se han reportado que tienen un efecto inhibitorio bajo diferentes condiciones tanto en lisozima de humano como en clara de huevo de gallina (Olivares 2015; Cerón, 2016).

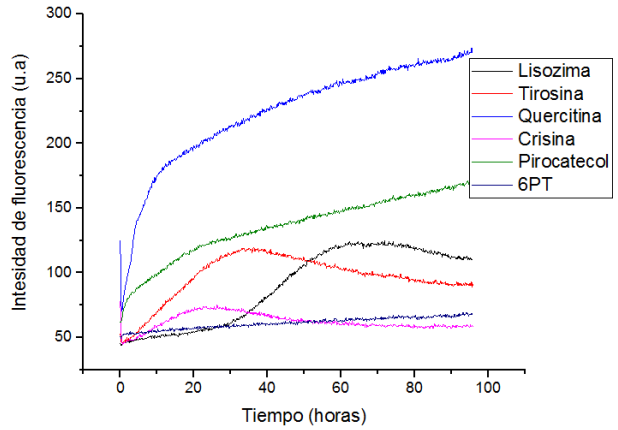


Figura 2. Efecto de los compuestos fenólicos en la formación de fibras amiloides de Lisozima, negro (Sin compuesto), rojo (L-tirosina), azul (quercitina), rosa (crisina), verde (pirocatecol) y azul marino (6-*p*-toluidino). Relación molar 1:1 (lisozima: compuesto).

Como resultado, se obtuvo que no todos los compuestos fenólicos tienen el mismo efecto como se observa en la figura 2, algunos como la quercitina (línea azul) y el pirocatecol (línea verde) aumentan y aceleran la formación de fibras amiloides.

Esto indicado por el aumento de la intensidad de fluorescencia del ThT, por encima de la intensidad mostrada por la lisozima sin compuesto (línea negra). Otros disminuyen o inhiben la formación de las fibras como la L-tirosina (línea roja), la crisina (línea rosa) y el 6PT (línea azul marino), esto se observa en la disminución de las cuentas y en la desaparición o disminución de la curva característica de la fibrilogénesis (Krebs, *et al;* 2005).

Los efectos ocasionados por los compuestos fenólicos (figura 2), pueden deberse a los anillos fenol que tienen estos compuestos. La diferencia entre aumentar o disminuir la formación de fibras, está relacionada con las características de cada compuesto, así como con los grupos funcionales o la cantidad de anillos fenol, tal como se ha reportado previamente (Porat *et al* 2006; Akaishi *et al* 2008); en otros trabajos se relaciona la actividad directamente con el número de grupos hidroxilo que contienen los compuestos (Ono, 2003).

De estos experimentos se analizaron por medio de docking, la quercitina como compuesto que promueve la formación de fibras y el 6PT como el mayor inhibidor. Se decidió proceder con el mejor representante de cada caso.

Docking

Para realizar el docking se utilizó el PBD 3FE0 como estructura de la lisozima la cual se muestra en la figura 3, además se muestra los dos compuestos utilizados (quercitina y 6PT)

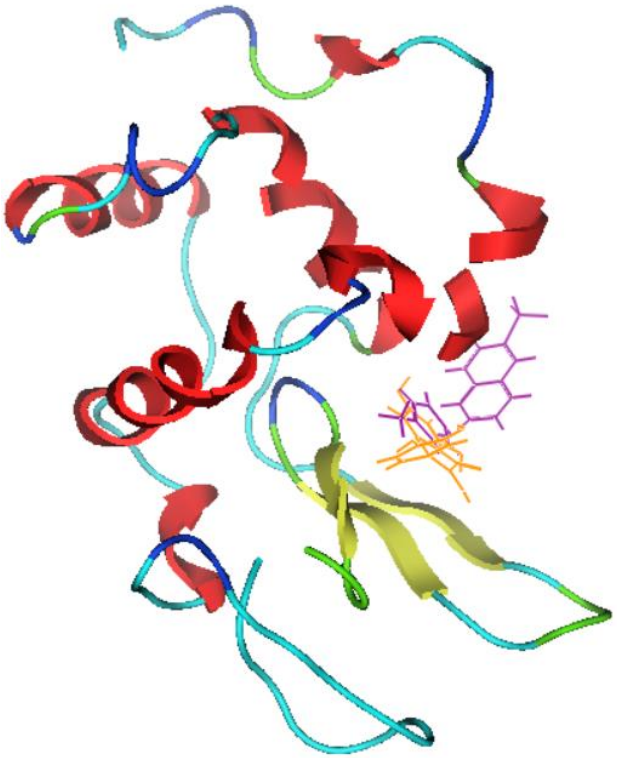
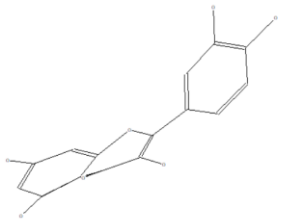
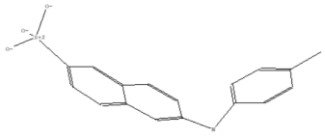


Figura 3. Resultado de las mejores posiciones del docking. Lisozima (PBD 3FE0), 6PT en color morado y quercitina en color naranja

Como se describió en la sección de metodología se utilizó toda la proteína como sitio de unión y se probaron diversos confórmeros de cada compuesto fenólico, de estos se seleccionaron solo los que tienen las mejores energías en el proceso de docking. Como se muestra en la figura 3, ambos compuestos se unen aparentemente a la misma zona de la proteína, pero al tener una estructura diferente, la estereoquímica de cada uno ocasiona que su acomodo sea diferente, lo que repercute en que tengan una interacción diferente con la proteína. Cabe resaltar que el sitio al que se unen ambos compuestos es el sitio catalítico de esta enzima. En lo que respecta a las energías obtenidas se pueden apreciar en la tabla 1

Tabla 1. Comparativa de energía del docking resultante entre la lisozima y la quercitina y 6PT.

Compuesto	Confórmero	Energía
Quercitina		-13.92
6PT		-12.66

De esta tabla, se puede observar que la energía resultante del proceso de docking para el caso de la quercitina, es más favorable, siendo de -13.92, lo que sorprende debido a que es el compuesto que más favorece la formación de fibras amiloides como se puede observar en la Figura 2.

Mientras que el 6PT que es el compuesto con mayor efecto de inhibición tiene una energía un poco menos favorable de -12.66. Pero, aun así, son muy cercanas entre sí, lo que significa que en ambos casos es importante que se tenga esa condición favorable para que se produzca cualquiera de los dos efectos.

Por otro lado, también indica que el factor de mayor peso es la interacción específica que tienen los compuestos con los aminoácidos de la zona en la que estos probablemente se unan.

Interacción de la quercitina y el 6PT con la lisozima

Para continuar con el análisis del docking es importante adentrarse en el análisis de las posibles interacciones específicas entre los compuestos fenólicos y la lisozima. En respuesta a esta incógnita se realizó en el programa MOE un acercamiento a la zona de unión, con la herramienta de interacciones con el ligando.

Como resultado de este análisis, se obtuvo la figura 4, la cual corresponde a la quercitina, en el panel A se aprecia cuál es la posición espacial que tiene el compuesto para interactuar con la lisozima. Por otro lado, el panel B de la figura, muestra qué aminoácidos rodean a la quercitina, además muestra las interacciones que podrían existir entre el compuesto y la proteína.

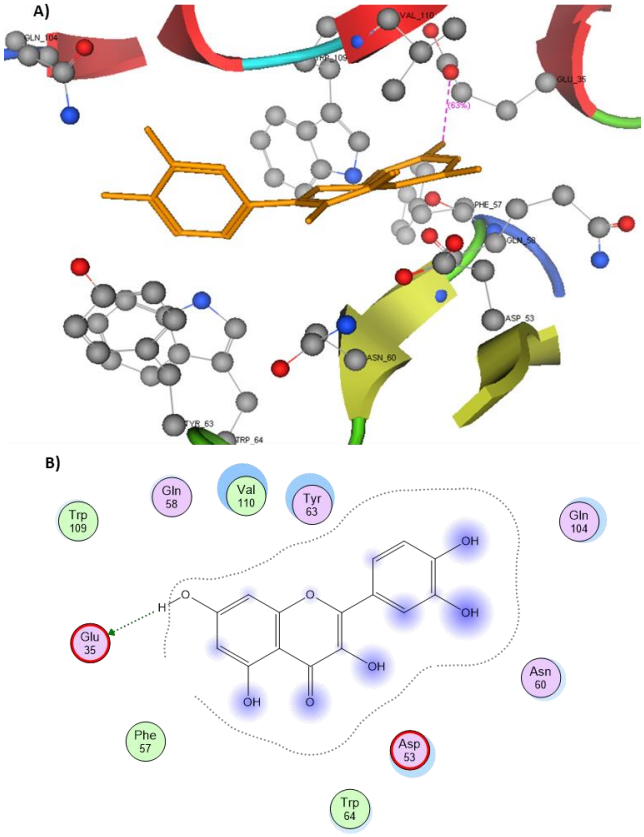


Figura 4. (A) Zona donde se une la quercitina y los aminoácidos que la rodean en una representación 3D. B) Mapa de las interacciones del compuesto con la zona que lo rodea en 2D.

Como se muestra en figura 4 (B), lo más probable es que solo se tenga una interacción donde la quercitina le dona un protón al ácido glutámico (glu35), esto mediante uno de los OH que tiene la quercitina.

Principalmente influenciado por el acercamiento que tiene la molécula en esa posición, pues como se aprecia en la figura todas las zonas azules de la quercitina están expuestas, pero ninguna forma un enlace, debido a que se encuentran más lejanas.

Esta interacción resulta interesante, ya que el glu35 es uno de los dos aminoácidos críticos para la función catalítica de la lisozima, el otro es el asp53, el cual también está expuesto y podría interactuar con la quercitina, pero al estar más alejado esto no ocurre. Esto sugiere que el glu35 no solo es importante en el funcionamiento normal de la proteína, sino que también puede influir en el proceso de fibrilogénesis, mediante algún tipo de perturbación en la zona, que al aumentar la concentración de gran manera provoca la formación de las fibras amiloides.

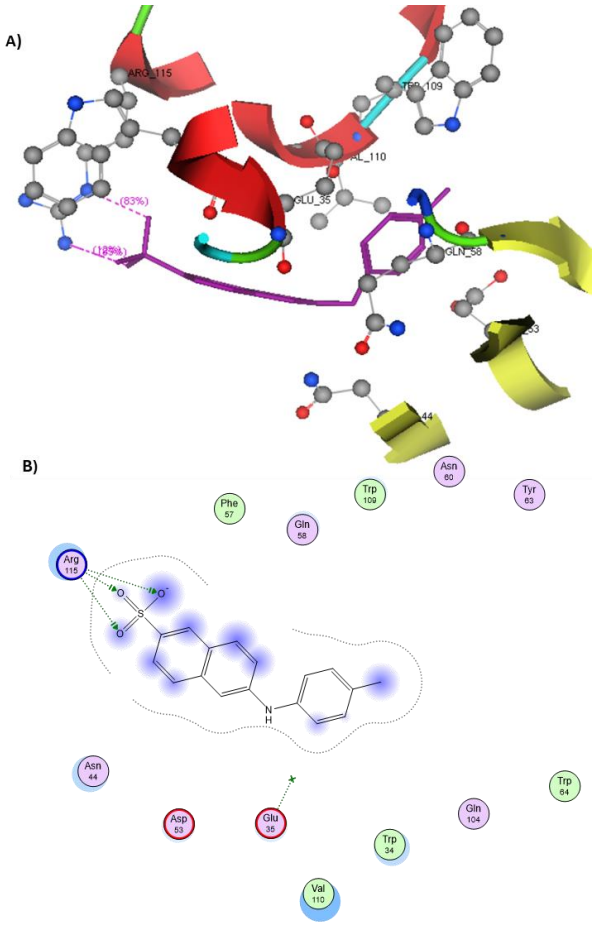


Figura 5. (A) Zona donde se une 6PT y los aminoácidos que la rodean en una representación 3D. (B) Mapa de las interacciones del compuesto con la zona que lo rodea en 2D.

Por otro lado, el 6PT aunque se une en la misma zona no se coloca en la misma posición que la quercitina, como se muestra en la figura 5(A).

Donde se aprecia el acomodo espacial del compuesto y que se orienta hacia el lado opuesto que la quercitina, esto se puede apreciar mejor en el panel B de la figura, donde se observa que comparten la presencia de algunos aminoácidos para ambos compuestos, pero para 6PT se encuentran más lejanos como es el caso de la gln104, la cual se encuentra más cerca cuando se trata de la quercitina. En comparación con la quercitina se puede observar que el 6PT no interacciona con el glu35, aunque este se encuentra cerca; en cambio la interacción se lleva a cabo entre el compuesto y la arg 115 de la proteína, esto mediante el sulfonato que tiene en su estructura el 6PT.

Como resultado, se tiene que ambos compuestos se unen en la misma zona, pero el sulfonato que tiene 6PT le confiere el efecto inhibitorio. También es posible decir que los anillos de los compuestos no definen el comportamiento que el compuesto tendrá, como es en este caso, pues ambos presentan 3 anillos en su estructura. En cambio, los grupos adicionales son los que tendrán mayor impacto sobre cuál será su efecto. Particularmente, se puede apreciar la importancia del aminoácido con el que interacciona dentro de la zona. Pues mientras la quercitina interacciona con el glu35, el cual es crítico para el funcionamiento de la lisozima, el 6PT lo hace con la arg115 el cual no es tan crítico.

Esto abre el panorama para una futura investigación centrada en el estudio de qué interacciones específicas ocasionan efectos contrarios en la formación de fibras.

Conclusiones

De este trabajo se obtuvo que es posible la formación de fibras amiloides de lisozima de humano en condiciones fisiológicas, es decir a 37°C y pH 7.44, además en pocas horas (~24). Esto es un gran avance ya que lo más común es que se utilicen tiempos muy largos y/o con pH muy básicos o ácidos. Mientras nosotros solo usamos una alta concentración de proteína.

También se obtuvo que no todos los compuestos fenólicos son excelentes inhibidores de la fibrilogénesis, por el contrario, el pirocatecol y la quercitina favorecen bastante este proceso, por lo que no basta con pertenecer a la familia de los fenólicos para pensar que son agentes inhibidores de este proceso.

El docking mostró que el sitio catalítico de la lisozima es el lugar que más favorece la unión de los compuestos, aunque las interacciones no son las mismas lo que repercute en un efecto contrario, es decir en un caso se favorece la formación de fibras amiloides y en otro, se ocasiona la inhibición del proceso.

Con el análisis de interacciones se puede proponer que, en este modelo, la fibrilogénesis se ve afectada directamente por el sitio catalítico de la enzima y dependiendo de cuál sea la interacción específica en este sitio de compuesto-proteína, pasará alguno de los dos efectos (inhibición o favorecimiento de la formación de fibras).

Agradecimientos

LGSA: A la Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa por brindar una excelente formación académica y a CONAHCYT por el otorgamiento de una beca para llevar a cabo los estudios de doctorado y este proyecto.

Referencias

Akaishi, T., Morimoto, T., Shibao, M., Watanabe, S., Sakai-Kato, K., Utsunomiya-Tate, N., & Abe, K. (2008). Structural requirements for the flavonoid fisetin in inhibiting fibril formation of amyloid β protein. *Neuroscience letters*, *444*(3), 280-285. doi.org/10.1016/j.neulet.2008.08.052

Booth, D. R., Sunde, M., Bellotti, V., Robinson, C. V., Hutchinson, W. L., Fraser, P. E., ... & Pepys, M. B. (1997). Instability, unfolding and aggregation of human lysozyme variants underlying amyloid fibrillogenesis. *Nature*, *385*(6619), 787-793. doi.org/10.1038/385787a0

3Bondos, S. E. (2006). Methods for measuring protein aggregation. *Current Analytical Chemistry*, *2*(2), 157-170. doi.org/10.2174/157341106776359140

Biancalana, M., & Koide, S. (2010). Molecular mechanism of Thioflavin-T binding to amyloid fibrils. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, *1804*(7), 1405-1412. doi.org/10.1016/j.bbapap.2010.04.001

Cerón Cardelas R. (2016) Inhibición de amiloides de lisozima. Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana.

Chiti, F., & Dobson, C. M. (2017). Protein misfolding, amyloid formation, and human disease: a summary of progress over the last decade. *Annual review of biochemistry*, *86*, 27-68. doi.org/10.1146/annurev-biochem-061516-045115

Dhouafli, Z., Cuanalo-Contreras, K., Hayouni, E. A., Mays, C. E., Soto, C., & Moreno-Gonzalez, I. (2018). Inhibition of protein misfolding and aggregation by natural phenolic compounds. *Cellular and molecular life sciences*, *75*, 3521-3538. doi.org/10.1007/s00018-018-2872-2

Dobson, C. M. (2001). The structural basis of protein folding and its links with human disease. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, *356*(1406), 133-145. doi.org/10.1098/rstb.2000.0758

Gálvez-Iriqui, A. C., Plascencia-Jatomea, M., & Bautista-Baños, S. (2020). Lysozymes: characteristics, mechanism of action and technological applications on the control of pathogenic microorganisms. *Revista mexicana de fitopatología*, *38*(3), 360-383. doi.org/10.18781/r.mex.fit.2005-6.

Ghiso, J., & Frangione, B. (2002). Amyloidosis and Alzheimer's disease. *Advanced drug delivery reviews*, *54*(12), 1539-1551. doi.org/10.1016/S0169-409X(02)00149-7.

Krebs, M. R., Bromley, E. H., & Donald, A. M. (2005). The binding of thioflavin-T to amyloid fibrils: localisation and implications. *Journal of structural biology*, *149*(1), 30-37. doi.org/10.1016/j.jsb.2004.08.002

Nam, K. H. (2022). Crystal structure of human lysozyme complexed with N-acetyl-α-d-glucosamine. *Applied Sciences*, *12*(9), 4363. doi.org/10.3390/app12094363.

Ono, K., Yoshiike, Y., Takashima, A., Hasegawa, K., Naiki, H., & Yamada, M. (2003). Potent anti-amyloidogenic and fibril-destabilizing effects of polyphenols in vitro: implications for the prevention and therapeutics of Alzheimer's disease. *Journal of neurochemistry*, *87*(1), 172-181.

Olivares Gonzales I. (2015) Caracterización e inhibición de la formación de amiloides de la lisozima de humano [Lic. Químico Farmacéutico Biotecnólogo]. Universidad del valle de México.

Porat, Y., Abramowitz, A., & Gazit, E. (2006). Inhibition of amyloid fibril formation by polyphenols: structural similarity and aromatic interactions as a common inhibition mechanism. *Chemical biology & drug design*, *67*(1), 27-37. doi.org/10.1111/j.1747-0285.2005.00318

Stefani, M., & Rigacci, S. (2013). Protein folding and aggregation into amyloid: the interference by natural phenolic compounds. *International journal of molecular sciences*, *14*(6), 12411-12457. doi.org/10.3390/ijms140612411

Identificación de una hidrofobina clase I a partir de *Agaricus bisporus*: producción de diferentes fibras tipo amiloide

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. CP. 05348. México

*Autor para correspondencia: jrojas@cua.uam.mx ORCID *: 0000-0002-0289-1172

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
26/noviembre/2024

Palabras clave:
Hidrofobina,
superficies,
fibrillas

Keywords:
Hydrophobin,
surface,
fibrils

RESUMEN

Se realizaron la extracción, purificación, e identificación de la hidrofobina de clase I (Hfb-I) a partir del sombrero de *Agaricus bisporus*, así como la predicción de la estructura y producción de fibras tipo amiloide en diferentes superficies. La extracción y purificación fueron eficientes para la hidrofobina de clase I, obteniéndose una banda de ~12 kDa. La identificación de la secuencia mostró ocho residuos de cisteína; la predicción de la estructura presentó hélices α y hojas β. La Hfb-I aumentó el ángulo de contacto en vidrio y mica. La fibrilogénesis disminuyó a pH básico, mientras que a pH ácido y neutro se favoreció la formación de fibrillas. Por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica, se observó que la Hfb-I produjo diferentes estructuras tipo amiloide en vidrio y mica.

ABSTRACT

The extraction, purification, and identification of class I hydrophobin (Hfb-I) were performed from the outer cap of *Agaricus bisporus*, as well as the prediction of the structure and production of amyloid-type-like fibers on different surfaces. The extraction and purification were efficient for Hfb-I, obtaining a band of ~12 kDa. Sequence identification showed eight cysteine residues; structure prediction exhibited α-helices and β-sheets. Hfb-I increased the contact angle in glass and mica. Fibrillogenesis decreased at basic pH, while fibril formation was favored at acidic and neutral pH. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy analysis showed that Hfb-I produced different amyloid-like structures in glass and mica.

Introducción

Los hongos son microorganismos importantes en la naturaleza, algunos contienen efectos beneficiosos mientras que otros son patógenos. Muchas especies se utilizan desde hace mucho tiempo en medicinas tradicionales o alimentos funcionales en muchos países. Actualmente existe un gran interés en los metabolitos secundarios de los hongos, debido a la gran cantidad de aplicaciones (*Xu et al.,* 2011).

Entre los hongos macroscópicos se encuentra *Agaricus bisporus*, es un hongo que contiene una gran variedad de compuestos y proteínas beneficiosos para el ser humano. Se han aislado varios compuestos, incluidos pigmentos, polisacáridos y proteínas como lectinas, tirosinasas e hidrofobinas (Kulkarni *et al.,*2017).

Las hidrofobinas (Hfb) son proteínas extracelulares pequeñas y anfifílicas, producidas por los hongos filamentosos, son proteínas activas de superficie, sus funciones están relacionadas principalmente por la capacidad de autoensamblarse en monocapas anfipáticas en interfaces hidrofóbicas-hidrofílicas (Wösten, 2001). Las Hfb contienen entre 100 y 150 residuos de aminoácidos, tienen un dominio conservado de ocho residuos de cisteína. Se catalogan en las clases I y II, las hidrofobinas de clase I (Hfb-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).

Las Hfb desempeñan diferentes funciones, como: reducir la tensión superficial del agua en la interfase agua-aire, para el crecimiento de las hifas hacia el exterior, unión a sustratos hidrofóbicos, hacer que el recubrimiento de las esporas y los cuerpos fructíferos sea hidrofóbico y participar en la asociación simbiótica de hongos y plantas o algas y/o cianobacterias (Kulkarni *et al*., 2017; Whiteford y Spanu, 2002). Las Hfb también previenen el colapso de los canales de intercambio de gases debido a la humedad; durante la fase dicariótica, los canales de aire de los cuerpos fructíferos se recubren con Hfb, esto mantiene la naturaleza hidrofóbica de los canales de aire, evitando el encharcamiento y permitiendo la aireación de las estructuras multicelulares. Otra función que desempeñan las Hfb es mediar la evasión inmune del huésped durante la infección, facilitando la adhesión a la cutícula del insecto para la invasión. Una vez que la espora del hongo se une a la cutícula del insecto se expresan proteínas, enzimas y otros factores para facilitar la degradación de la cutícula.

Otra de las funciones de las Hfb es ayudar a la adhesión a superficies cerosas para infectar vegetales, debido a que las Hfb-I producen las varillas en la superficie de los conidiosporos, estas capas de Hfb sirven como andamio para la fijacion a la superficie del huésped (Rojas-Osnaya *et al*., 2024). La característica anfipática de las Hfb es esencial para cambiar la naturaleza de la superficie hidrofílica a hidrofóbica o viceversa, por lo que el objetivo de este trabajo fue extraer y purificar a la hidrofobina de clase I del hongo *Agaricus bisporus*, la identificación y predicción de su estructura, así como la producción de fibrillas en diferentes superficies.

Metodología

Extracción de la Hfb-I

Agaricus bisporus (Familia: Agaricaceae, Clase: Agaricomycetes) se cultivó durante 16 días a 25 °C y se recolectó hasta que la formación del cuerpo fructífero se llevó a cabo (18 a 21 días) (Monte Blanco, México) (Kabel *et al*., 2017). Los hongos se compraron en un mercado local, el sombrero se lavó, cortó y congeló a -80 °C. Posteriormente, se fragmentó en una licuadora, utilizando una solución amortiguadora de fosfato 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 el pH a 7 adicionando 0.1 M de NaOH. La cuantificación de la proteína soluble se realizó a 280 nm (Lugones *et al*., 1996).

Purificación de la Hfb-I

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 de 1 mL min^{-1} utilizando una solución amortiguadora de 0.1 M de fosfato de sodio adicionado con 0.15 M de NaCl y pH 7. La cromatografía se llevó a cabo en un FPLC (ÄKTA Purifier 100, GE Healthcare).

Electroforesis en gel de poliacrilamida bajo condiciones desnaturalizantes

A las fracciones obtenidas por SEC 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, el gel se tiñó con azul de Coomassie R-250 y se analizó con el programa ImageJ 1.52 (Schneider et al., 2012).

Identificación y predicción de la estructura de Hfb-I

La banda teñida con azul de Coomassie se cortó con un bisturí estéril, se redujo con ditiotreitol, se alquiló con Iodoacetamida y se digirió "en gel" con tripsina. En la digestión se utilizó una solución de bicarbonato de amonio 50 mM, pH 8.2, y se incubó durante 18 horas a 37 °C. Los péptidos resultantes se desalinizaron con Zip-Tips con 0.6 µL de resina C18 (ZTC18S096 - Merck Millipore). Las muestras se analizaron mediante Cromatografía líquida con espectrometría de masas (LC-MS/MS) (Orbitrap velos-Ultimate Dionex 3000, Thermo Scientific), los resultados se mostraron en Scaffold 5 (Proteome Software, EE. UU.). Para la predicción de la estructura se usó la secuencia de Hfb-I en el programa AlphaFold, para la superficie electrostática se utilizó el programa ChimeraX 1.7.1.

Determinación de la actividad superficial de Hfb-I por ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto θ (°) de una gota de agua desionizada (1 µL) sobre dos superficies hidrofílicas (vidrio y mica) previamente recubiertas con Hfb-I (100 µg mL^{-1}), las cuales se dejaron secar por 12 horas. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron por triplicado y las imágenes se analizaron con el programa ImageJ 1.52 para determinar el ángulo de contacto (Schneider *et al.,* 2012). El análisis de varianza (ANOVA) y la prueba de comparación múltiple de medias mediante la prueba de Tukey Kramer ($p<0.05$) se realizó utilizando el software NCSS 2007 (Utah, EE. UU).

Fibrilogénesis determinada por fluorescencia

La Hfb-I (108 µg mL^{-1}) se incubó con Tioflavina T (ThT) (50 µM) en agua desionizada a pH 2, 5, 7, 9 y 10 a 37 °C. Para promover el preensamblado se vortexeó la Hfb-I durante 2 minutos. La fluorescencia se determinó en un espectrofluorómetro Chronos BH (Illinois, EE. UU.), cada 5 min durante 240 minutos, utilizando una longitud de onda de excitación y emisión de 450 y 490 nm, respectivamente.

Análisis de las fibrillas tipo amiloide mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se vortexeó Hfb-I (108 µg mL^{-1}) durante 2 minutos y se incubó a 37 °C durante 240 minutos. Se depositaron 15 µL de esta solución sobre vidrio y mica. Las muestras se secaron a 37 °C durante 12 horas y se analizaron en un microscopio electrónico de barrido Hitachi TM3030 Plus (Tokio, Japón).

Análisis de las fibrillas tipo amiloide mediante Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se vortexeó Hfb-I (108 µg mL^{-1}) durante 2 minutos y se incubó a 37 °C durante 240 minutos. Se depositaron 15 µL de esta solución sobre vidrio y mica. Las muestras se secaron a 37 °C durante 12 horas y se analizaron en un Nanosurf NaioAFM (Liestal, Suiza), utilizando una punta (ContAl-G). Las imágenes se analizaron con el programa Gwyddion 2.65 para proporcionar información topográfica y morfológica de las superficies formadas por fibras de tipo amiloide.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el electroforetograma de las fracciones obtenidas por SEC, presentando una banda de ~12 kDa.

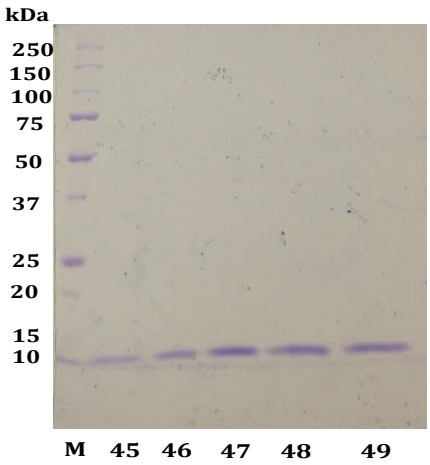


Figura 1. SDS-PAGE de Hfb-I purificada de *A. bisporus* mediante SEC (fracciones 45-49) y marcadores de peso molecular (M).

De acuerdo con lo reportado en la literatura, las hidrofobinas encontradas en *Agaricus bisporus* presentan pesos moleculares entre 8.9 y 16 kDa. Dadas las condiciones de la extracción y al peso molecular obtenido, los resultados indican que es una hidrofobina de clase I (Lugones *et al*., 1996; Paslay *et al*., 2013).

En la figura 2A se presenta la secuencia identificada de Hfb-I mediante LC-MS/MS. Se observa que la secuencia presenta ocho residuos de cisteína (C). Se ha reportado que todas las Hfb presentan estos ocho residuos de cisteína en su estructura, los cuales forman cuatro puentes disulfuro, generando cuatro asas, que le confieren estabilidad a la proteína en su forma monomérica y plegada (Macindoe *et al*., 2012; Kulkarni *et al*., 2017).

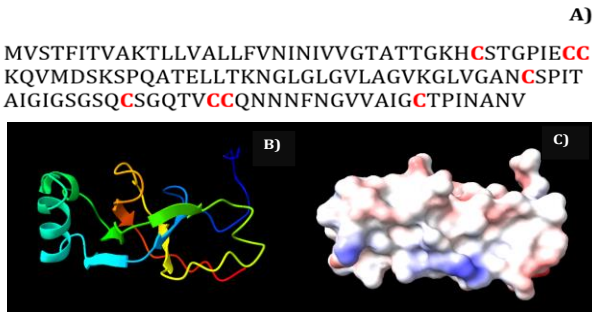


Figura 2. A. Secuencia identificada de Hfb-I por LC-MS/MS , **B**. Predicción de la estructura de la Hfb-I de *A. bisporus*, **C.** Superficie electrostática de la Hfb-I de *A. bisporus*.

En la figura 2B se muestra la predicción de la estructura de Hfb-I y la superficie electrostática (2C). Se observa que Hfb-I presenta principalmente estructuras hélice α, y en menor proporción hojas β, mientras que para la superficie electrostática la Hfb-I presenta una distribución homogénea de las cargas en su estructura.

En la tabla 1 se muestran los valores del ángulo de contacto, mostrando diferencias significativas con respecto a los controles, aumentando después del tratamiento con Hfb-I. Estos resultados son similares con lo encontrado por Wösten y de Vocht (2000), en los cuales reportaron que las Hfb pueden modificar superficies hidrofóbicas a hidrofílicas y viceversa.

Tabla 1. Actividad superficial de Hfb-I en vidrio y mica.

	Angulo de contacto Θ (°)	
Muestra	Control	Recubierto con Hfb-I (100 µg mL^{-1})
Vidrio	16.90±1.24^{a}	32.68±1.37^{b}
Mica	12.72±1.47^{a}	24.71±2.13^{b}

Letras diferentes indican significancia ($p<0.05$) mediante prueba de comparación múltiple de medias Tukey.

Se estudió la fibrilogénesis a diferentes valores de pH. En la figura 3 se muestra la intensidad de fluorescencia a los diferentes valores de pH, mostrando formación de fibrillas a todos los valores de pH.

La mayor intensidad de fluorescencia se presentó a pH 7 (~2800 ua), la muestra sin vortexear (SV) presentó (~260 ua). Estos resultados son similares con lo encontrado por Torkkeli (2002), donde el vortexear la muestra previamente, promueve el preensamblado de las proteínas y empezar la formación de fibrillas.

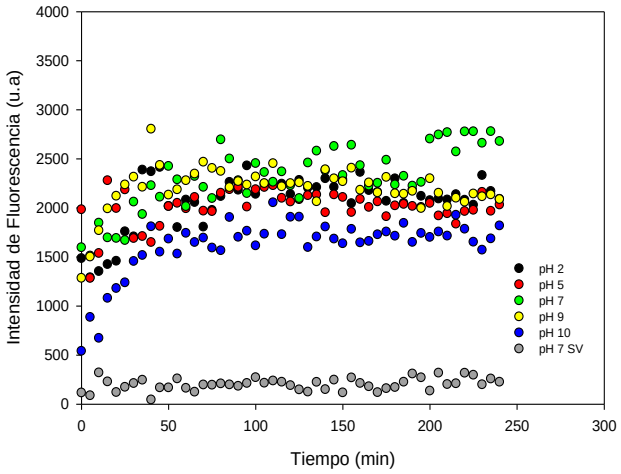


Figura 3. Efecto del pH en la fibrilogénesis de Hfb-I de *A. bisporus* a 37 °C durante 240 minutos.

Se estudió la producción de fibrillas en diferentes superficies, sobre vidrio (4A, 4B) y mica (4C, 4D) mediante SEM.

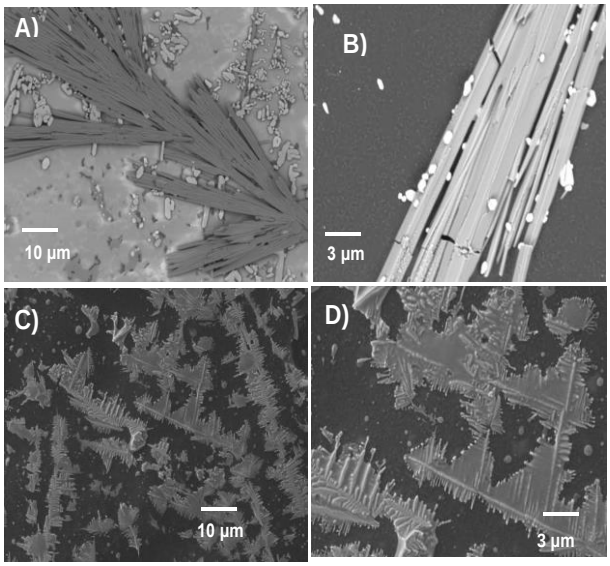


Figura 4. A. Micrografías SEM de fibrillas formadas por Hfb-I de *A. bisporus* sobre vidrio después de agitar durante 2 minutos e incubar a 37 °C durante 240 minutos., **C.** Micrografías SEM de fibrillas formadas por Hfb-I de *A. bisporus* sobre mica después de agitar durante 2 minutos e incubar a 37 °C durante 240 minutos. Los paneles (B) y (D) muestran la produccion de fibrillas en vidrio y mica con diferente amplificación.

En la figura 4A se encontraron varillas paralelas con un tamaño de 3 µm, también se puede observar que las fibrillas crecieron en forma de rama y tienen una estructura de aguja cristalina (4B). Mientras que las fibrillas producidas en mica (4C) presentan aglomerados más amorfos y el crecimiento no es de forma ramificada. Resultados similares se han reportado por Wösten (2001), en los cuales se encontró que las Hfb están relacionadas con la formación de diferentes estructuras tipo amiloide en superficies hidrofílicas e hidrofóbicas, implicando beneficios como proteger el cuerpo fructífero de los hongos contra la humectación y desecación.

La Figura 5 muestra la producción de fibras en diferentes superficies y analizada por AFM, encontrándose varillas paralelas alineadas en vidrio (Fig. 5A) con un tamaño de 5 µm, mientras que, en mica, los autoensamblados presentan aglomerado amorfo mejor distribuido en la superficie (Figura 5C).

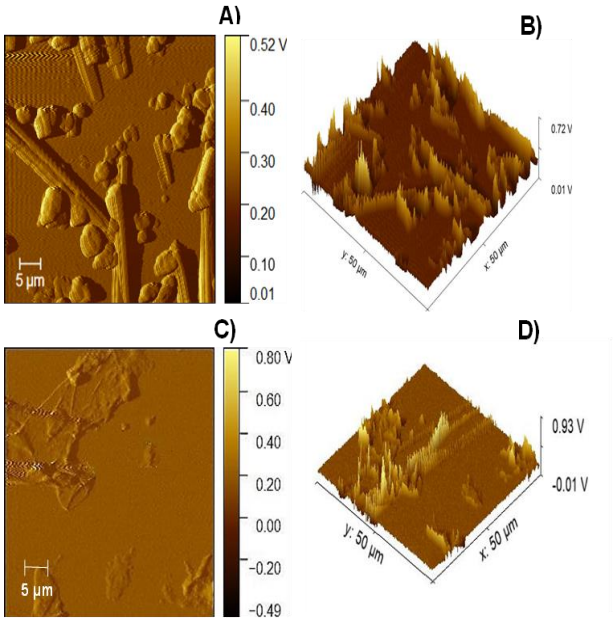


Figura 5. A. Micrografías AFM de fibrillas formadas por Hfb-I de *A. bisporus* sobre vidrio después de agitar durante 2 minutos e incubar a 37 °C durante 240 minutos, **C.** Micrografías AFM de fibrillas formadas por Hfb-I de *A. bisporus* sobre mica después de agitar durante 2 minutos e incubar a 37 °C durante 240 minutos. Los paneles (B) y (D) muestran micrografías de fibrillas 3D sobre vidrio y mica, respectivamente.

Se ha informado que la morfología de las fibras de tipo amiloide es indicativa de proteínas autoensambladas ricas en estructuras secundarias de láminas β cruzadas (Paslay *et al.,* 2013).

Los resultados de SEM y AFM indican que Hfb-I cambia su estructura dependiendo de la superficie en la que se encuentran; adopta una morfología de fibras similares a amiloide en el vidrio a medida que se ensambla, mientras que adopta un aglomerado amorfo en la mica.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la purificación, identificación y la formación de fibrillas tipo amiloide en distintas superficies de la hidrofobina de clase I de *Agaricus bisporus*. La purificación resultó eficiente para la Hfb-I, obteniendo una banda de ~12 kDa, se logró identificar la secuencia y predecir su estructura. La formación de fibrillas por Hfb-I se ve afectada por la naturaleza de la superficie, lo que resulta en un cambio en la morfología de las fibras que forma la Hfb-I, dependiendo de la superficie de ensamblaje, produciendo estructuras más cristalinas o amorfas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada para la estancia posdoctoral de JRO.

Referencias

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

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

Macindoe, I., Kwan, A. H., Ren, Q., Morris, V. K., Yang, W., Mackay, J. P., & Sunde, M. (2012). Self-assembly of functional, amphipathic amyloid monolayers by the fungal hydrophobin EAS. Proceedings of the National Academy of Sciences, 109(14), E804-E811. doi.org/10.1073/pnas.1114052109

Paslay, L. C., Falgout, L., Savin, D. A., Heinhorst, S., Cannon, G. C., & Morgan, S. E. (2013). Kinetics and control of self-assembly of ABH1 hydrophobin from the edible white button mushroom. Biomacromolecules, 14(7), 2283-2293. doi.org/10.1021/bm400407c

Rojas-Osnaya, J., Quintana-Quirino, M., Espinosa-Valencia, A., Bravo, A. L., & Nájera, H. (2024). Hydrophobins: multitask proteins. Frontiers in Physics, 12, 1393340. doi.org/10.3389/fphy.2024.1393340

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

Torkkeli, M., Serimaa, R., Ikkala, O., & Linder, M. (2002). Aggregation and self-assembly of hydrophobins from *Trichoderma reesei*: low-resolution structural models. Biophysical journal, 83(4), 2240-2247. doi.org/10.1016/S0006-3495(02)73984-2.

Whiteford, J. R., & Spanu, P. D. (2002). Hydrophobins and the interactions between fungi and plants. Molecular Plant Pathology, 3(5), 391-400. doi.org/10.1046/j.1364-3703.2002.00129.x

Wösten, H. A., & de Vocht, M. L. (2000). Hydrophobins, the fungal coat unravelled. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes, 1469(2), 79-86. doi.org/10.1016/S0304-4157(00)00002-2

Wösten, H. A. (2001). Hydrophobins: multipurpose proteins. Annual Reviews in Microbiology, 55(1), 625-646. doi.org/10.1146/annurev.micro.55.1.625

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

Efecto de inhibidores químicos sobre la proteína fusionada G6PD::6PGL del parásito *Trichomonas vaginalis*

Martínez-Rosas Víctor[1,2], Morales-Luna Laura[1,3], Rojas-Alarcón Miriam Abigail[1,2], Vázquez-Bautista Montserrat[1,2], Hernández-Ochoa Beatriz[4], Gómez-Manzo Saul[1]*

[1]Laboratorio de Bioquímica Genética, Instituto Nacional de Pediatría, Secretaría de Salud, Ciudad de México 04530, México.
[2]Programa de Posgrado en Biomedicina y Biotecnología Molecular, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 11340, México.
[3]Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México
[4]Laboratorio de Inmunoquímica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Secretaría de Salud, Ciudad de México 06720, Mexico

*Autor para correspondencia: saulmanzo@ciencias.unam.mx ORCID *: 0000-0003-2095-9182

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
07/diciembre/2024

Palabras clave:
Tricomoniasis,
inhibición,
actividad catalítica

Keywords:
Trichomoniasis,
inhibition,
catalytic activity

RESUMEN

La tricomoniasis es una enfermedad de trasmisión sexual causada por el protozoario *Trichomonas vaginalis* (*T. vaginalis*), siendo esta infección muy común en el mundo. A pesar de la existencia de fármacos para combatir esta infección, el uso extensivo promueve la aparición de cepas resistentes, por lo que es necesario buscar alternativas para combatir esta infección. En este trabajo se realizó la inactivación de la proteína G6PD::6PGL de *T. vaginalis* con compuestos para proponerla como posible blanco farmacológico. Se seleccionaron cuatro compuestos: JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7 que mostraron una inhibición mayor al 60%, se determinó la IC_{50} y el tipo de inhibición. A nivel estructural se observaron alteraciones en la estructura secundaria y terciaria de la proteína, indicando que la perdida de la actividad catalítica está dada por a la acción de estos compuestos. Todos nuestros hallazgos demuestran el papel de estos compuestos como inhibidores selectivos de la enzima.

ABSTRACT

Trichomoniasis is a sexually transmitted disease caused by the protozoan *Trichomonas vaginalis* (*T. vaginalis*), and this infection is very common in the world. Despite the existence of drugs to combat this infection, extensive use promotes the appearance of resistant strains, so it is necessary to find alternatives to combat this infection. In this work, the inactivation of the G6PD::6PGL protein of *T. vaginalis* was performed with compounds to propose it as a possible pharmacological target. Four compounds were selected: JMM-3, CNZ-3, CNZ-17, and MCC-7 which showed an inhibition greater than 60%. The IC_{50} and the type of inhibition were determined. At the structural level, alterations were observed in the secondary and tertiary structure of the protein, indicating that the loss of catalytic activity is due to the action of these compounds. All our findings demonstrate the role of these compounds as selective inhibitors of the enzyme.

Introducción

Las enfermedades de transmisión sexual (ETS) son un problema de salud a nivel mundial y se ha estimado que cada día más de un millón de personas contraen una ETS. La tricomoniasis es una enfermedad de trasmisión sexual causada por el protozoario *Trichomonas vaginalis* (*T. vaginalis*). Esta parasitosis es muy común en el mundo, con una incidencia de alrededor de 270 millones de personas afectadas por año y una prevalencia estimada de 8.1% para mujeres y el 1.0% para hombres (World Health Organization, 2012; Kissinger, 2015; Aquino et al, 2020). Se ha informado que la tricomoniasis es más frecuente incluso que las infecciones causadas por Chamydis trachomatis, Neisseria gonorrhoeae y sifilis (Rowley et al., 2016).

La transmisión de la tricomoniasis es comúnmente por el contacto sexual, aunque se ha descrito una forma de transmisión no sexual mediante el uso compartido de ropa contaminada (Crucitti et al., 2011). El desarrollo de la infección incide en el tracto urogenital tanto en hombres y mujeres desencadenando un cuadro de manifestaciones clínicas, incluyendo vaginitis y uretritis respectivamente. Sin embargo, la incidencia de la infección por *T. vaginalis* está asociada con factores de riesgo tales como presencia o infección previa por otras ETS como el virus de inmunodeficiencia humana (VIH), gonorrea, candidiasis, sífilis (Allsworth, 2009; Gerwen et a.l, 2023).

El tratamiento para la tricomoniasis se basa en los fármacos de la familia de los 5-nitroimidazoles que incluye el metronidazol, tinidazol, ornidazol entre otros (Gerwen et al., 2023). El metronidazol (MTZ) es el fármaco por excelencia con amplia actividad antiparasitaria, sin embargo, se ha observado efectos adversos a la ingesta de este medicamento como vómito, diarrea, dolor abdominal, mareos y en algunos casos encefalopatía inducida (Dunne et al., 2003; Sørensen et al, 2020). Por otra parte, el fracaso en el tratamiento de la tricomoniasis ha sido asociada a la resistencia de algunas cepas de *T. vaginalis*, en donde es posible que el genoma de *T. vaginalis* esté codificado y confiera resistencia al MTZ (Conrad et al., 2012). Por lo que, surge la necesidad de diseñar nuevos compuestos con actividad tricomonicida.

T. vaginalis utiliza carbohidratos como su principal fuente de energía a través del metabolismo en la vía glucolítica, oxidando a la glucosa hasta piruvato para luego ser transportado pasivamente al hidrogenosoma y producir ATP (Dunne et al., 2003).

Otra vía importante en el ciclo de vida de este parásito es la vía de las pentosas fosfato (PPP, por sus siglas en inglés), la cual provee moléculas fundamentales como el nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducido (NADPH), para contrarrestar el estrés oxidativo provocado por el huésped infectado en la cual participa la glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PD), una enzima clave que cataliza la primera reacción de la vía y controla el flujo de esta vía. Además, la PPP provee de ribulosa-5-fosfato la cual funciona como precursor para la síntesis de ácidos nucleicos y de metabolitos intermediarios de la glucólisis (Stincone et al., 2015).

La G6PD es una enzima citosólica que se expresa de manera constitutiva en todos los organismos. Esta es una enzima clave, ya que cataliza la primera reacción de la PPP al oxidar a la glucosa-6-fosfato a 6-fosfogluconolactona y producir a su vez la reducción de la molécula de nicotinamida adenina dinucleótido fosfato ($NADP^+$) a NADPH. La proteína G6PD de *T. vaginalis* difiere en la longitud y secuencia de aminoácidos con respecto a la G6PD humana, debido a que se ha reportado que el gen que codifica para la *G6PD* se encuentra fusionado con el gen de la 6-fosfogluconolactonasa (*GPGL*) para dar origen a una enzima fusionada G6PD::6PGL en *T. vaginalis*, por lo que la estructura de ambas proteínas G6PD humana y G6PD::6PGL de *T. vaginalis* son diferentes (Morales-Luna et al., 2020; Stover et al., 2011). Las diferencias en la G6PD::6PGL fusionada con respecto a la G6PD humana hacen de esta proteína fusionada del parásito un buen blanco farmacológico.

Basado en la necesidad de encontrar nuevos blancos para el diseño de fármacos contra la tricomoniasis, el objetivo principal de este trabajo fue caracterizar los efectos de una biblioteca interna de 55 compuestos sobre las propiedades funcionales y estructurales de la proteína TvG6PD::6PGL fusionada recombinante de *T. vaginalis*. Demostramos que cuatro compuestos (JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7) inhibieron eficientemente TvG6PD::6PGL mediante inhibición acompetitiva y no competitiva. Además, estos compuestos indujeron alteraciones en las estructuras secundarias y terciarias de la proteína. Finalmente, también realizamos un acoplamiento molecular para predecir los posibles sitios de unión de inhibidores en la estructura TvG6PD::6PGL. En general, sugerimos que estos compuestos podrían usarse como un nuevo enfoque para inhibir selectivamente la TvG6PD::6PGL de *T. vaginalis*, sin afectar la actividad de la enzima humana.

Metodología

Expresión de la enzima fusionada G6PD::6PGL recombinante de *Trichomonas vaginalis*

Para realizar los ensayos funcionales y estructurales se utilizó la glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PD:6PGL) recombinante del parasito *T. vaginalis*. Para sobreexpresar la G6PD:6PGL se utilizaron células de expresión *E. coli* BL21(DE3)Δzwf::kan^r que contienen el vector de expresión pET3a-HisTEVP clonado con el gen *g6pd*::*6pgl* de *T. vaginalis* (acceso TVAV_414060 obtenido de TrichDB database) (pET3a-HisTEVP-pTvG6PD::6PGL; Morales-Luna et al, 2020).

Las células *E. coli* BL21(DE3)Δzwf::kan^r que contienen el plásmido de expresión pET3a-HisTEVP-pTvG6PD::6PGL fueron utilizadas para realizar cultivos pequeños de 35 mL de medio Luria-Bertani (LB) con 100 µg/mL de ampicilina (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) y kanamicina (50 µg/mL) como antibiótico. Los cultivos fueron utilizados para inocular 1 L de medio Luria-Bertani (LB) suplementado con 100 µg/mL de ampicilina y kanamicina (50 µg/mL), respectivamente, y se incubaron en agitación constante a 180 rpm a 37 °C durante 8 h. Para sobre expresar la proteína recombinante, el cultivo celular se creció hasta alcanzar una densidad óptica (D.O) de 0.8 (600 nm) y posteriormente fue inducido con 0.3 mM del inductor isopropil-β-D-1-tiogalactopiranósido (IPTG), e incubada durante 8 h en agitación a 180 rpm a 25 °C (Morales-Luna et al, 2020). Después del tiempo de incubación, los cultivos celulares fueron concentrados utilizando una centrífuga Eppendorf 5810R® a 4,000 x g durante 20 min, de esta forma se obtuvo el botón celular, que se utilizó para purificar la proteína.

Purificación de la enzima G6PD::6PGL de *Trichomonas vaginalis*

La proteína G6PD::6PGL fue purificada a partir del botón celular según lo reportado por Morales-Luna et al. (2020). El botón celular fue suspendido en 30 mL de amortiguador de lisis (KH_2PO_4 50 mM; NaCl 150 mM; DTT 2 mM; fluoruro de fenilmetilsulfonilo (PMSF) 0.5 mM disuelto en dimetilsulfóxido (DMSO), 0.1%; β-mercaptoetanol 1.4 mM a pH 7.35). Posteriormente, las células fueron lisadas por sonicación con 15 ciclos de 35 segundos y reposo de 1.40 min entre cada ciclo a 4°C. El lisado se centrifugó a 13,000 × g durante 40 min. El extracto crudo se pasó por una columna de Ni-Sepharosa de alto rendimiento previamente equilibrada con 10 volúmenes de buffer de equilibrio (50 mM K_2HPO_4, 150 mM NaCl, 2 mM DTT, pH 7.35).

La columna fue lavada con 50 mL de buffer de equilibrio conteniendo 25 mM de imidazol. La proteína fue eluída con el mismo buffer de equilibrio más 250 mM de imidazol y se colectaron fracciones de 2 mL. Posteriormente, a cada una de las fracciones se les midió la actividad enzimática de G6PD. Las fracciones que presentaron la actividad para G6PD fueron concentradas y diluidas cinco veces consecutivamente usando un centricon (Millipore, Burlington, MA, USA) con membrana de corte de 30 kDa para remover el imidazol. La pureza de la proteína se confirmó con geles de SDS-PAGE al 12%, los cuales fueron teñidos con azul Coomassie coloidal (R-250) (Sigma-Aldrich). La concentración de proteína se determinó mediante el ensayo de Lowry (Markwell et al, 1981) utilizando albumina sérica bovina como estándar.

Ensayos funcionales

Selección de compuestos que inhiben la actividad catalítica de la proteína fusionada G6PD::6PGL recombinante

Analizamos una biblioteca de 55 compuestos químicos sintetizados en el Laboratorio de Química Medicinal de la Facultad de Farmacia de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (Nava-Zuazo et al, 2014; Domínguez-Mendoza et al., 2021). Las bibliotecas son ventajosas para el descubrimiento de nuevas moléculas pequeñas bioactivas. Los compuestos de la biblioteca química purificados se disolvieron en DMSO y se incubaron a una concentración final de 400 µM, en presencia o ausencia de 0.2 mg/mL de la enzima TvG6PD::6PGL purificada, durante 2 h a 37 °C. Posteriormente, se midió la actividad residual usando una mezcla de reacción estándar (1 mM G6P, 0.2 mM $NADP^+$, 0.1 mM Tris-HCl y 1 mM $MgCl_2$, pH 8.0). La reacción enzimática se llevó a cabo con 1 µg de la proteína fusionada de *T. vaginalis*. Los resultados se muestran como porcentaje de actividad residual, donde el 100% representa la actividad de la enzima en DMSO sin compuesto químico. Finalmente, seleccionamos compuestos que mostraron más del 50% de inhibición.

Determinación de IC_{50} de los compuestos con mayor actividad inhibitoria

Los compuestos que presentaron una inhibición mayor al 50% en la enzima recombinante G6PD::6PGL de *T. vaginalis* fueron utilizados para realizar experimentos de inactivación. Se calculó la concentración inhibitoria donde se inhibe al 50% de la actividad de la enzima (IC_{50}) (Hernández-Ochoa et al, 2017).

La proteína G6PD::6PGL pura se ajustó a una concentración de 0.2 mg/mL y se incubó durante 2 h a 37°C con concentraciones crecientes (0-800 µM) de cada uno de los compuestos sintéticos seleccionados previamente. Luego, se midió la actividad residual, como se mencionó anteriormente.

Determinación de las constantes de inactivación de segundo orden (k_2)

Los experimentos para obtener la constante de inactivación de segundo orden (k_2), se han utilizado para conocer la reactividad de un compuesto químico hacia la unión con la enzima y así formar el complejo enzima-inhibidor. Por lo que, para la determinación de las constantes de inactivación de pseudo-primer orden (k_1), la proteína fusionada TvG6PD::6PGL recombinante se ajustó a una concentración de 0.2 mg/mL y fue incubada a 37° C con concentraciones crecientes de cada compuesto a partir del valor de IC_{50} determinado para cada uno de ellos. Cada 5 min (de 0 a 120 min) se tomó una alícuota y se midió las actividades residuales iniciales.

Para obtener las constantes de inactivación de segundo orden (k_2), las actividades iniciales se ajustaron a un modelo de decaimiento monoexponencial y se utilizó la siguiente ecuación: $A_R=A_0\ e^{-kt}$, donde A_R es la actividad residual en diferentes tiempos, A_0 es la actividad a tiempos iniciales y k es la constante de inactivación de pseudo-primer orden (min^{-1}). Posteriormente las constantes obtenidas se graficaron contra la concentración de inhibidor correspondiente, se aplicó un modelo de regresión lineal para obtener finalmente la constante de inactivación de segundo orden k_2 ($M^{-1}\ s^{-1}$) (García-Torres et al, 2016). Un valor mayor de k_2 de un compuesto comparado con otro indicará que el primero es más reactivo hacia la unión de la enzima; es decir, formara más rápido el complejo enzima-inhibidor.

Determinación del tipo de inhibición

Para determinar el tipo de inhibición de cada uno de los inhibidores sobre la actividad de la proteína fusionada G6PD::6PGL recombinante, se monitorearon los cambios en los parámetros V_{max} y K_m de la TvG6PD::6PGL con concentraciones crecientes de cada compuesto a partir del valor de IC_{50}. Las velocidades iniciales de la G6PD::6PGL fueron determinadas a diferentes concentraciones de sustrato (de 2.5 a 140 µM), mientras que el segundo sustrato se mantuvo a una concentración saturante (1 mM). La reacción fue iniciada con 1 µg de proteína total en un volumen final de 1 mL por reacción.

Los parámetros cinéticos en estado estacionario V_{max} y K_m se obtuvieron ajustando los datos a la ecuación de Michaelis-Menten mediante cálculos de regresión no lineal. Finalmente, se graficó la inversa de las velocidades iniciales contra la inversa de los sustratos para obtener las gráficas de dobles recíprocos de cada compuesto, con el fin de calcular el valor de cada pendiente.

Ensayos estructurales

Análisis de la estructura secundaria por dicroísmo circular

El análisis de la estructura secundaria de la proteína G6PD::6PGL recombinante, incubada con los cuatro compuestos seleccionados, se realizó utilizando dicroísmo circular (DC) en un espectropolarímetro (Jasco J-810®, Inc, Tokio, MD, EE. UU.).

Primero, la proteína se ajustó a 0.2 mg/mL en buffer de fosfatos 50 mM, pH 7.35, y se incubó durante 2 h a 37 °C en presencia de los compuestos a una concentración IC_{50}. Luego, la determinación de la estructura secundaria se llevó a cabo en la región UV lejana (190-250 nm) a intervalos de 1 nm en una cubeta de cuarzo rectangular con una longitud de paso de 0.1 cm. Los espectros del buffer de fosfatos 50 mM (pH 7.35) que contenía cada compuesto se usaron como blancos y se restaron de todos los espectros obtenidos que contenían la enzima del parásito

Ensayos de fluorescencia intrínseca y extrínseca

Para determinar el efecto de los compuestos sobre la estructura terciaria (3D) de la proteína TvG6PD::6PGL recombinante, se realizaron ensayos de fluorescencia intrínseca y extrínseca. Ambos ensayos se analizaron en un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS-55 (Perkin Elmer, Wellesley, MA, EE. UU.) (Martínez-Rosas et al, 2020).

En los ensayos de fluorescencia intrínseca y extrínseca, la proteína se ajustó a una concentración de 0.1 mg/mL y se incubó durante 2 h a 37 °C con la IC_{50} de los cuatro compuestos seleccionados. Para el ensayo de fluorescencia intrínseca, las muestras se excitaron a 295 nm, con rendijas de excitación y emisión de 4.0 nm y 5.0 nm, respectivamente, y los espectros de emisión se obtuvieron de 300 a 500 nm.

Para el ensayo de fluorescencia extrínseca, se utilizó ácido 8-anilinonaftaleno-1-sulfónico (ANS) y las muestras se excitaron a 395 nm utilizando rendijas de excitación y emisión de 4.0 y 5.0 nm, respectivamente.

Luego, se registraron los espectros de emisión de 400 a 600 nm. Los resultados se muestran como el promedio de cinco mediciones menos el blanco de espectro (Buffer de reacción más ANS).

Estudios de acoplamiento molecular

Se realizó un análisis *in silico* de los inhibidores para determinar el posible sitio de unión hacia la enzima mediante un acoplamiento molecular en ciego. La estructura de la enzima G6PD::6PGL de *T. vaginalis* fue obtenida mediante un modelado por homología generados por (Martínez-Rosas et al., 2022). Usamos el modelo G6PD::6PGL para agregar los hidrógenos y las coordenadas atómicas mediante el servidor MolProbity (http://molprobity.biochem.duke.edu) y también se realizó la minimización de energía del sistema. 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

Purificación de la proteína fusionada G6PD::6PGL de *T. vaginalis*

Se purificó la proteína fusionada G6PD::6PGL del parásito *T. vaginalis*, se usaron las condiciones de expresión determinadas en este trabajo. La purificación de esta enzima se realizó por cromatografía de afinidad a etiqueta de histidinas utilizando la resina Ni-Sepharosa de alto rendimiento como fue previamente reportado (Morales-Luna et al, 2020). Posteriormente, la proteína purificada fue analizada mediante geles de SDS-PAGE al 12% para determinar su pureza.

En la figura 1 (carriles 1-3) se muestran las fracciones que presentaron actividad para el dominio G6PD, en la que se observa una sola banda de aproximadamente 81 kDa que corresponde a la masa molecular de la proteína, por lo que, las fracciones se concentraron por ultrafiltración en centricones con un paso de corte de membrana de 30 kDa.

El análisis de la proteína en el gel SDS-PAGE mostró una sola banda con una pureza superior al 96%, lo cual, nos permitió realizar una búsqueda de compuestos sintéticos que inhibieran a la enzima fusionada G6PD:6PGL de *T. vaginalis*, y posteriormente realizar los ensayos funcionales y estructurales de la proteína en ausencia y presencia de los mejores inhibidores de la proteína.

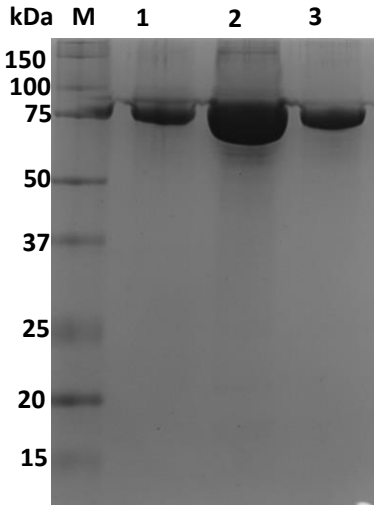


Figura 1. Purificación de la proteína fusionada G6PD::6PGL de *Trichomonas vaginalis.*

Se verificó la pureza de la proteína mediante Gel SDS-PAGE 12% de las fracciones (1-3) con actividad del dominio G6PD donde se observa una sola banda correspondiente a la proteína fusionada (81kDa). M: marcador de masa molecular Precision Plus Protein Kaleidoscope Standards (Biorad, Hercules, CA, USA). El gel fue teñido con solución de Coomassie coloidal. El gel SDS-PAGE es representativo de tres experimentos independientes.

Ensayos funcionales

Selección de compuestos que inhiben la actividad catalítica de la proteína fusionada G6PD::6PGL recombinante

El ensayo para la selección de compuestos ha sido utilizado ampliamente para identificar moléculas que pueden inhibir diversas proteínas. Preuss y colaboradores (2012) utilizan estos ensayos para identificar moléculas que inactivaron a la proteína fusionada G6PD::6PGL del parásito *Plasmodium falciparum*, en el cual identificaron cinco moléculas que inhiben la actividad de la proteína G6PD. Con base en lo anterior, se analizó una biblioteca de 55 compuestos con similitud estructural a las moléculas previamente reportadas por Preuss et al. (2012).

A partir de la proteína pura G6PD::6PGL recombinante de *T. vaginalis* se realizó un ensayo de tamizaje de la biblioteca de 55 compuestos a una concentración final de 400 µM, esto para conocer aquellos compuestos que disminuyeron la actividad catalítica de la proteína fusionada TvG6PD::6PGL en más del 50% respecto en ausencia del compuesto.

En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis de inactivación donde 10 compuestos redujeron la actividad de la proteína fusionada TvG6PD::6PGL en más del 50%. Estos mismos compuestos fueron analizados sobre la proteína G6PD recombinante humana. Por otra parte, de estos 10 compuestos sintéticos, seis compuestos (JMM-3, CNZ-16, CNZ-17, MCC-7, CMC-1, y TDA-5) mostraron una mayor actividad inhibitoria en la enzima fusionada G6PD::6PGL de *T. vaginalis* afectando en menor proporción a la actividad enzimática de la proteína G6PD recombinante humana.

Llama la atención los compuesto sintéticos JMM-3 y CNZ-17 donde se observó que la enzima fusionada G6PD::6PGL de *T. vaginalis* fue inhibida 56% y 62%, respectivamente; mientras que no inhibieron a la enzima recombinante G6PD humana. De la misma manera, el compuesto sintético MCC-7 presentó una inhibición del 80% en la enzima G6PD::6PGL; mientras que en la enzima G6PD humana solo fue inhibida 11%. Estos tres compuestos nos muestran un grado de inhibición selectiva que podrían ser usados en el diseño racional de fármacos como un nuevo acercamiento para inhibir a la enzima fusionada G6PD::6PGL de *T. vaginalis* sin inhibir a la enzima recombinante G6PD humana. Los compuestos seleccionados en este estudio se muestran en la figura 2.

Tabla 1. Compuestos que muestran más del 50 % de inhibición sobre la enzima TvG6PD::6PGL fusionada.

Compuestos (400 µM)	Inhibición de G6PD::6PGL (%)	Inhibición de G6PD humana (%)
JMM-2	79	81
JMM-3	56	3
CNZ-3	93	92
CNZ-7	52	68
CNZ-8	51	43
CNZ-16	61	31
CNZ-17	62	0
CMC-1	63	34
TDA-5	54	17
CMM-7	80	11

Además, observamos que los compuestos sintéticos JMM-2, CNZ-3, CNZ-7 y CNZ-8 inhibieron tanto a la enzima fusionada G6PD de *T. vaginalis* y a la enzima G6PD recombinante humana. El compuesto sintético JMM-2 inhibió a ambas enzimas en un 80% de su actividad inicial. Mientras que CNZ-7 y CNZ-8 inhibieron a ambas enzimas entre el 60% y 50 %, respectivamente. Por último, se observó que el compuesto CNZ-3 inhibió ambas proteínas en más del 90%.

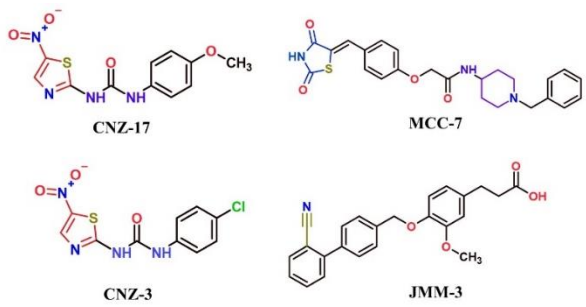


Figura 2. Estructura química de los compuestos seleccionados. Las moléculas de estudio son de naturaleza orgánica, con núcleos base que incluyen principalmente compuestos heterocíclicos aromáticos y no aromáticos, que poseen heteroátomos principalmente de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Determinación de IC_{50} de los compuestos con mayor actividad inhibitoria

Posteriormente, determinamos los valores de IC_{50} para JMM-3, CNZ-17 y MCC-7 (inhibidores selectivos de la enzima TvG6PD::6PGL) y CNZ-3 (un inhibidor para ambas enzimas del parásito y humana) (Figura 3). Los valores de IC_{50} determinados para CNZ-3, MCC-7, JMM-3 y CNZ-17 fueron 93.0 µM, 260.1 µM, 155.16 µM y 356.0 µM, respectivamente. CNZ-3 mostró un mayor efecto inhibidor en concentraciones bajas, lo que sugiere una mayor afinidad por la enzima TvG6PD::6PGL. Por el contrario, CNZ-17 mostró una menor afinidad, pero una alta especificidad por la proteína TvG6PD::6PGL.

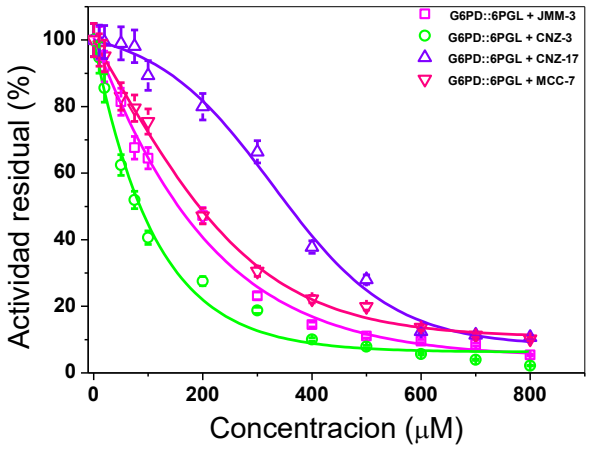


Figura 3. Determinación de la IC_{50} de la G6PD::6PGL de *T. vaginalis* con los diferentes compuestos químicos JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7. La enzima G6PD::6PGL de *T. vaginalis* fue incubada a 0.2 mg/mL con concentraciones crecientes de cada uno de los compuestos (0-800 µM) durante 2 h a 37 °C. Los valores de IC_{50} para cada compuesto se determinaron al graficar la actividad residual de la proteína contra las diferentes concentraciones de cada compuesto. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Determinación de las constantes de inactivación de segundo orden (k_2)

Para determinar la formación del complejo enzima-inhibidor de cada uno de los compuestos sintéticos hacia la enzima fusionada G6PD::6PGL se determinó la constante de pseudo-primer orden (k_1). Todos los compuestos químicos sintéticos mostraron un efecto negativo sobre la actividad catalítica de la proteína (Figura 4).

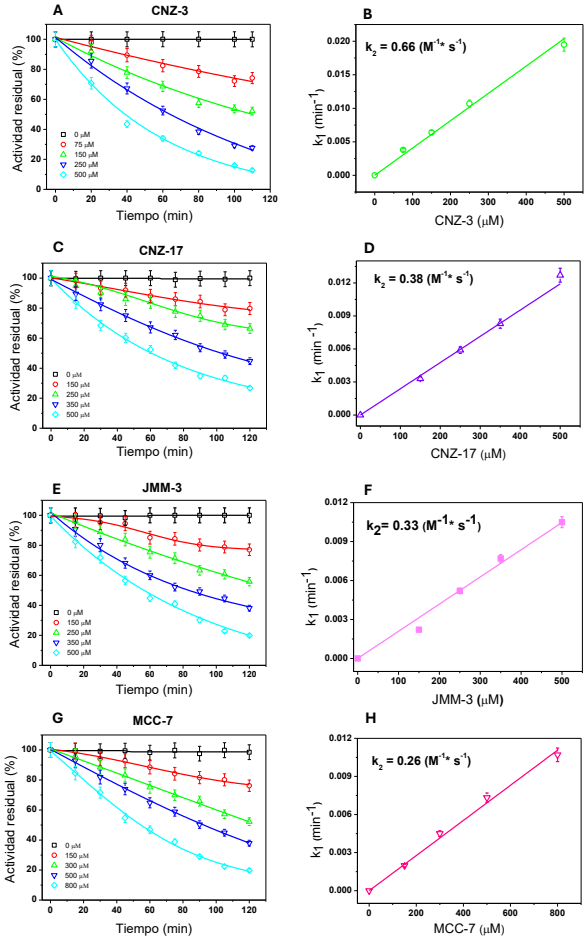


Figura 4. Determinación de las constantes de inactivación de segundo orden de los compuestos
(A) CNZ-3, (C) CNZ-17, (E) JMM-3 y (G) MCC-7.

Se observó un decaimiento en la actividad catalítica de la proteína G6PD::6PGL en presencia de los compuestos JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7 (Figura 4) y mostraron valores de $k2$ de 0.33, 0.66, 0.38, and 0.26 M^{-1} s^{-1}, respectivamente.

El compuesto que presentó un valor mayor de k_2 fue CNZ-3 con una constante determinada de 0.66 M^{-1} s^{-1} (Figura 4A-B); es decir fue el compuesto que más rápido se unió a la enzima formando el complejo enzima inhibidor.

La proteína se incubó a una concentración final de 0.2 mg/mL a 37°C con diferentes concentraciones de los compuestos como se menciona previamente en materiales y métodos.

Los valores de k1 de cada concentración fueron graficados contra la concentración del compuesto (B) cnz-3, (D) jmm-3, (F) JMM-3 Y (h) MCC-7 correspondiente y ajustada a un modelo de regresión lineal para obtener el valor de k2. El ensayo se realizó por triplicado.

Determinación del tipo de inhibición de los compuestos seleccionados

Determinamos el tipo de inhibición de los cuatro compuestos seleccionados sobre la actividad de la enzima TvG6PD::6PGL fusionada (Figura 5). A partir de las gráficas de dobles recíprocos, encontramos que JMM-3 mostró una inhibición de tipo no competitivo para ambos sustratos fisiológicos, G6P y $NADP^+$ (Figura 5A- B), lo que implica que uno o más sustratos se unen a la enzima antes que el inhibidor.

Para CNZ-3, observamos una inhibición de tipo no competitivo para el sustrato G6P debido a una disminución en la V_{max} en presencia del inhibidor (Figura 5C); sin embargo, el aumento de la concentración de inhibidor no influyó en el Km. Mientras tanto, para el sustrato $NADP^+$, detectamos una inhibición de tipo competitivo (Figura 5D).

CNZ-17 mostró una inhibición de tipo no competitivo para ambos sustratos, G6P y $NADP^+$ (Figura 5E,F). Finalmente, para MCC-7, encontramos una inhibición de tipo no competitivo para G6P (Figura 5G), pero un tipo acompetitivo para el sustrato $NADP^+$ (Figura 5H).

Es importante señalar que el inhibidor no específico de la enzima TvG6PD::6PGL CNZ-3 mostró una inhibición de tipo competitivo para el sustrato $NADP^+$. Por el contrario, JMM-3, CNZ-17 y MCC-7, con inhibición baja o nula de la enzima G6PD humana, mostraron una inhibición no competitiva y acompetitiva para ambos sustratos fisiológicos.

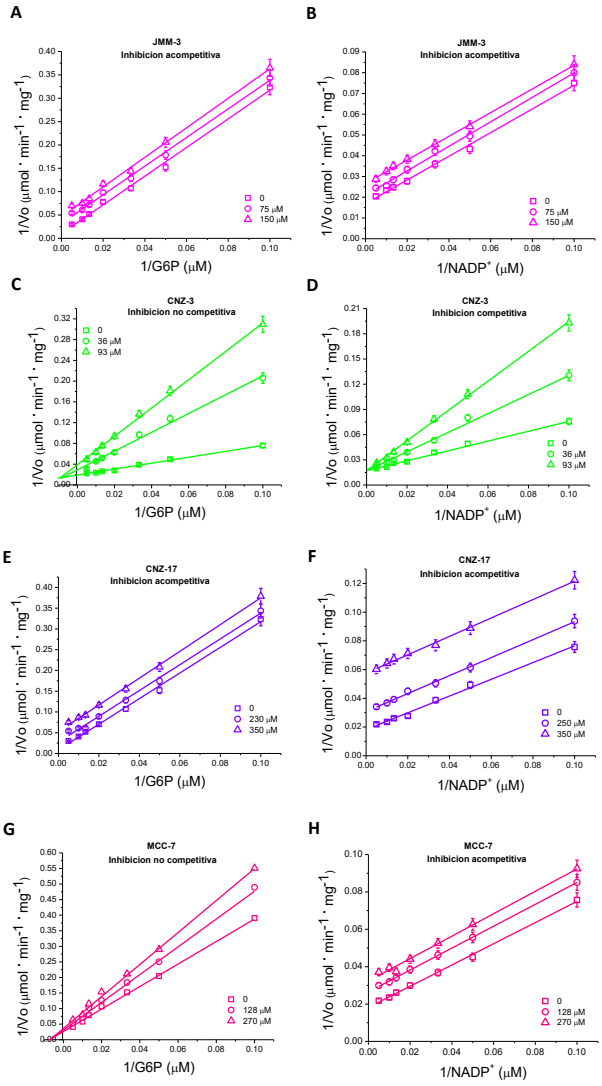


Figura 5. Determinación del tipo de inhibición de los compuestos seleccionados. Gráficos de Lineweaver-Burk para los compuestos JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7 con los sustratos G6P (A,C,E,G) o $NADP^+$ (B,D,F,H). Los datos representan la media ± de tres experimentos independientes y los errores fueron inferiores al 5%.

Ensayos estructurales

A partir de estos cuatro compuestos, JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7, se realizaron ensayos estructurales que nos permitió evaluar sí la pérdida de la actividad catalítica estaba dada por pérdida de la función catalítica provocada por la unión del compuesto hacia la enzima o por una alteración de la estructura secundaria o terciaria de la misma.

Determinación de la estructura secundaria por Dicroísmo Circular

El ensayo de dicroísmo circular (DC) se realizó para determinar, como se ha indicado, sí la perdida de actividad catalítica de la proteína fusionada TvG6PD::6PGL incubada en presencia de cada uno de los compuestos (JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7) se debió a la perdida de la estructura secundaria provocada por el cambio en las interacciones y unión de cada compuesto sobre la enzima nativa. En la Figura 6 se muestran los espectros de la enzima G6PD::6PGL nativa incubada sin compuesto y en presencia de los cuatro mejores inhibidores de la enzima. Se observa que, en todos los espectros de DC, la enzima fusionada G6PD::6PGL tiene un patrón de absorción mínimo a 208 y 222 nm lo que refleja una proteína con conformaciones α-hélices y β-plegadas similar a la enzima G6PD::6PGL nativa.

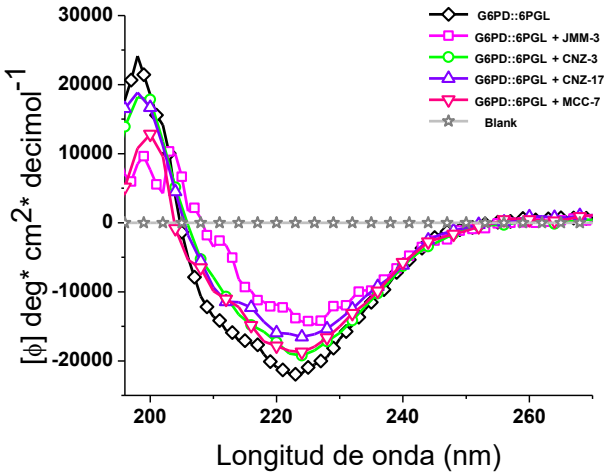


Figura 6. Espectros de dicroísmo circular (DC) de la proteína fusionada G6PD::6PGL de *T. vaginalis* en presencia de los compuestos que tuvieron un efecto negativo mayor al 50% sobre su actividad. La caracterización estructural se realizó en la región UV lejana (200-260 nm). Este experimento es representativo de los experimentos por triplicado.

Además, se observa que las señales de absorción mínima de proteína G6PD::6PGL en presencia de cada uno de los compuestos fueron menores con respecto a la señal de absorción obtenido en ausencia de compuesto.

El compuesto JMM-3 fue el que presentó una mayor alteración en la estructura secundaria de la enzima, donde señales mínimas de absorción fueron más cercanas al blanco.

El CNZ-17 fue el segundo compuesto que presentó un efecto sobre la estructura secundaria de la proteína, seguido por CNZ-3 y MCC-17.

Este resultado nos indica que los cuatro compuestos ejercen un efecto negativo sobre la estructura secundaria de la proteína nativa provocando cambios en la elipticidad molar (φ) a 222 nm (α-hélices) y 208 nm (β-plegadas), respectivamente, lo cual puede explicar la disminución de la actividad catalítica.

Determinación de la estructura terciaria por fluorescencia intrínseca y extrínseca

Para evaluar el efecto de la alteración de la estructura terciaria de la proteína G6PD::6PGL provocada por los inhibidores JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7, se realizaron ensayos de fluorescencia intrínseca al monitorear los cambios en la intensidad de fluorescencia de los residuos de triptófano presentes en la proteína a una longitud de onda de 295 nm. En la Figura 7 se observó que los espectros de fluorescencia intrínseca de la proteína TvG6PD::6PGL después de ser incubada con los diferentes inhibidores mostraron diferentes intensidades de fluorescencia, observándose picos de menor intensidad con respecto a la proteína sin inhibidor.

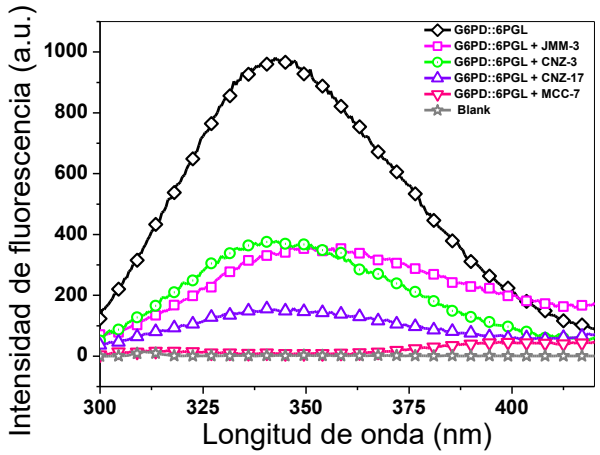


Figura 7. Espectros de emisión de fluorescencia intrínseca de la enzima TvG6PD::6PGL en presencia y ausencia de los inhibidores químicos. La proteína fue ajustada a una concentración de 0.1 mg/mL y fue incubada por 2 h a 37 °C en ausencia y presencia de las IC_{50} de cada uno de los inhibidores. El ensayo fue realizado por triplicado.

Cabe mencionar que uno de los inhibidores que tuvo un mayor efecto negativo sobre la estructura terciaria de la proteína fue MCC-7. Este inhibidor presentó una señal máxima de fluorescencia de 17.85 unidades arbitrarias (u. a.).

Esto corresponde a una pérdida de 55 veces la fluorescencia comparada contra la proteína en ausencia de inhibidor (983.87 u. a.) a una longitud de onda de 342 nm. Por otra parte, CNZ-17 fue el segundo compuesto que mostró un efecto negativo sobre la fluorescencia intrínseca de la proteína, con 148.43 u. a, observándose una pérdida de 6 veces en la fluorescencia intrínseca con respecto a la enzima sin compuesto.

Respecto al compuesto JMM-3, se observó que la máxima intensidad de fluorescencia para la proteína incubada con el JMM-3 fue a una longitud de onda de 350 nm; mientras que en la proteína en ausencia de inhibidores la intensidad máxima de fluorescencia fue a 342 nm. Este corrimiento de 8 nm en la longitud de onda hacia rojo nos sugiere que la perdida de actividad catalítica de la proteína se deba a que la interacción del compuesto JMM-3 favorezca una pérdida de la estructura tridimensional de la proteína por desnaturalización con respecto a la enzima nativa (983.87 u. a.).

Finalmente, el compuesto CNZ-3 presentó una pérdida de la fluorescencia intrínseca de 2.5 veces, observándose un pico máximo de fluorescencia de 382 a.u. a una longitud de onda de 342 nm, con respecto a la proteína sin inhibidor.

Estos resultados nos indican que los inhibidores provocan un rearreglo en el microambiente de los residuos de triptófano que modifica la estructura de la proteína, lo que ocasiona que la intensidad de fluorescencia disminuya con respecto a la enzima nativa en ausencia de inhibidor y que además la actividad catalítica se vea perturbada.

Otro ensayo para corroborar cambios o alteraciones en la estructura tridimensional (3D) de la proteína G6PD::6PGL en presencia de los inhibidores es la fluorescencia extrínseca, en la cual se utilizó una molécula de 8-anilinonaftaleno-1-sulfonato (ANS) como una sonda molecular fluorescente que se encarga de detectar cambios en la regiones hidrofóbicas de la proteína. Como se observa en la figura 8, se muestran las intensidades máximas de fluorescencia obtenidas para la enzima fusionada TvG6PD::6PGL en presencia de los cuatro inhibidores químicos sintéticos.

Se observa que la proteína incubada con el compuesto CNZ-3 la intensidad máxima de fluorescencia fue mayor con respecto a la enzima nativa, observándose valores de intensidad máxima de 673 u.a. y 509 u.a. respectivamente, lo cual indicó un aumento de 1.3 veces la intensidad de fluorescencia extrínseca en presencia de CNZ-3.

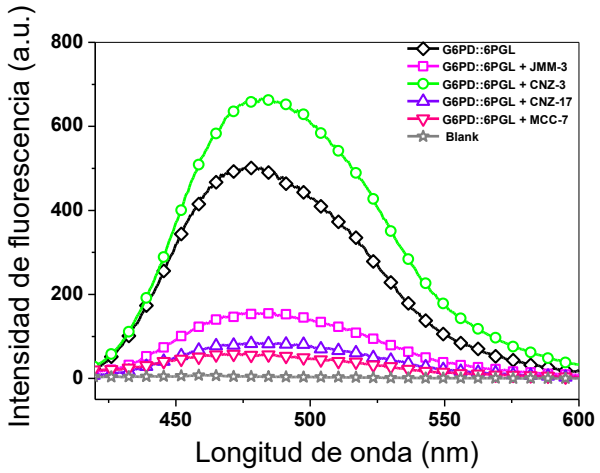


Figura 8. Espectros de emisión de fluorescencia intrínseca de la enzima TvG6PD::6PGL en presencia y ausencia de los inhibidores químicos. La proteína fue ajustada a una concentración de 0.1 mg/mL y fue incubada con 165 µM de ANS por 2 h a 37 °C en ausencia y presencia de las IC_{50} de cada uno de los compuestos sintéticos. El ensayo fue realizado por triplicado.

El aumento en el nivel de fluorescencia sugiere cambios conformacionales en el complejo enzima-inhibidor que resulta en una exposición de los sitios hidrofóbicos al disolvente.

Por otra parte, la proteína incubada con los compuestos CNZ-17, MCC-7 y JMM-3 se observaron los picos máximos de fluorescencia de 90 u.a, 60 u.a. y 162 u.a, respectivamente. Estas intensidades de fluorescencia extrínseca están por debajo del valor máximo de fluorescencia de la enzima TvG6PD::6PGL (509.43 u.a.) en ausencia de inhibidor. Es importante mencionar que se observó una pérdida de fluorescencia de 5.6, 8.4 y 3.1 veces con respecto a la proteína TvG6PD::6PGL sin inhibidor. Este decaimiento de la intensidad de fluorescencia extrínseca indica que la proteína se encuentra compactada en la estructura terciaria por la acción de los inhibidores, lo que impide la unión de la molécula ANS con la proteína y por lo tanto una disminución catalítica en presencia de estos compuestos sintéticos.

Estudios de acoplamiento molecular

Para explorar los posibles sitios de unión de los compuestos con potencial actividad tricomonicida seleccionamos los inhibidores de la proteína TvG6PD::6PGL más efectivos, JMM-3 y MCC-7.

Por lo tanto, realizamos un análisis de acoplamiento molecular ciego utilizando toda la topología de superficie de la proteína modelo TvG6PD::6PGL en su forma monomérica.

El modelo de la proteína G6PD::6PGL de *T. vaginalis* fue obtenido mediante modelado por homología generado por Martínez-Rosas et al. (2022).

En la Figura 9A se observaron dos principales zonas de interacción, la zona 1 que está cerca del sitio de unión al sustrato $NADP^+$, estos hallazgos están en concordancia con los ensayos experimentales de tipo de inhibición que determinaron que ambos compuestos (JMM-3 y MCC-7) eran inhibidores no competitivos.

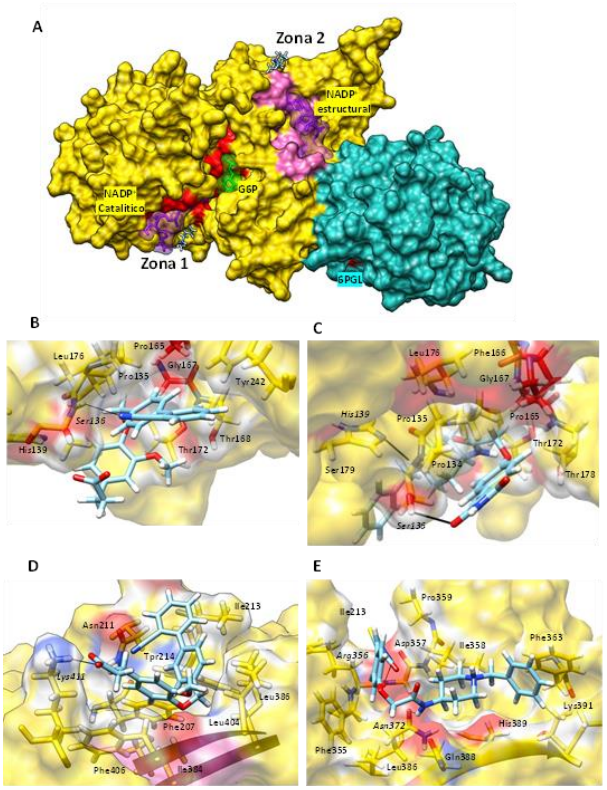


Figura 9. Acoplamiento molecular de los compuestos seleccionados en el modelo TvG6PD::6PGL. (A) Vista general de las cavidades de unión de la zona 1 y la zona 2 de G6PD (dorado) y 6PGL (verde claro) en la proteína G6PD::6PGL. Las moléculas G6P, $NADP^+$ y 6PGL se muestran en verde, morado y salmón. (B) Zoom sobre las interacciones de unión de JMM-3 y (C) MCC-7 en la zona 1. (D) Vista ampliada de las interacciones de JMM-3 y (E) MCC-7 en la zona 2. Las interacciones por puentes de hidrógeno se representan como líneas negras y los residuos de aminoácidos en negrita.

Por otra parte, se identificaron siete aminoácidos de la proteína que interactúan con ambos inhibidores, Pro135, His139, Pro165, Phe166, Gly167, Thr172 y Asp178 (Figura 9B-C), donde los aminoácidos Pro165, Phe166 y Gly167 son parte del péptido conservado EKPxG en las enzimas de G6PD. Este péptido parece crucial para el correcto acercamiento del sustrato a la enzima durante la reacción enzimática.

La segunda zona de interacción se localizó lejos del sitio catalítico de la enzima para ambos compuestos, en el cual, se identificaron cuatro aminoácidos en común, Ile213, Trp214, Ile384 y Phe406 (Figura 9D-E). Esta zona aparece ubicada detrás del sitio de unión estructural de $NADP^+$(Figura 9A) implicada en la estabilidad de la enzima. Estos resultados revelaron que JMM-3 y MCC-7 probablemente no afectan la unión de sustratos porque no son inhibidores competitivos, pero probablemente afectan el correcto posicionamiento del $NADP^+$.

Conclusiones

La tricomoniasis es una enfermedad de transmisión sexual con una gran incidencia en el mundo, el desarrollo de nuevas estrategias en la búsqueda de nuevos blancos farmacológicos, así como nuevos compuestos con actividad tricomonicida es de gran importancia. Por lo que en este trabajo se identificaron cuatro compuestos (JMM-3, CNZ-3, CNZ-17 y MCC-7) que inhibieron a la enzima fusionada G6PD::6PGL del parasito *T. vaginalis.* Así mismo, estos inhibidores mostraron alterar la estructura secundaria como la tridimensional de la proteína. Al analizar el posible sitio de unión de los compuestos JMM-3 y MCC-7 sobre la proteína fusionada G6PD::6PGL del parásito *T. vaginalis*, se reveló que los compuestos interaccionaban con aminoácidos cercanos al sitio de unión de los sustratos fisiológicos G6P y $NADP^+$, estos resultados estuvieron en concordancia con los ensayos de tipo de inhibición donde ambos inhibidores eran de tipo no competitivo para ambos sustratos. Esta característica resalta el papel de estos compuestos como posibles candidatos a estudios sobre los trofozoítos de *T. vaginalis* y evaluar su actividad tricomonicida.

Agradecimientos

Agradecemos por el financiamiento al programa de Fondos Federales del Instituto Nacional de Pediatría, Ciudad de México, México (Recursos Fiscales para la Investigación INP 059/2021).

Referencias

Allsworth JE, Ratner JA, Peipert, JF (2009). Trichomoniasis and other sexually transmitted infections: Results from the 2001-2004 national health and nutrition examination surveys. *Sexually Transmitted Diseases*, 36(12), 738–744. https://doi.org/10.1097/OLQ. 0b013e3181b38a4b

Aquino MFK de, Hinderfeld AS, Simoes-Barbosa A (2020). Trichomonas vaginalis. *Trends in Parasitology*, 36(7), 646–647. https://doi.org/10.1016/j.pt.2020.01.010

Conrad MD, Gorman AW, Schillinger JA, Fiori PL, Arroyo R, Malla N, Dubey ML, Gonzalez J, Blank S, Secor WE, Carlton JM (2012). Extensive genetic diversity, unique population structure and evidence of genetic exchange in the sexually transmitted parasite *Trichomonas vaginalis*. *PLoS Neglected Tropical Diseases*, 6(3), e1573. https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0001573

Crucitti T, Jespers V, Mulenga C, Khondowe S, Vandepitte J, Buvé A (2011). Non-sexual transmission of Trichomonas vaginalis in adolescent girls attending school in Ndola, Zambia. *PloS one*, 6(1), e16310. https://doi: 10.1371/journal.pone.0016310

Domínguez-Mendoza EA, Galván-Ciprés Y, Martínez-Miranda J, Miranda-González C, Colín-Lozano B, Hernández-Núñez E, Hernández-Bolio GI, Palomino-Hernández O, Navarrete-Vázquez G (2021). Design, synthesis, and in silico multitarget pharmacological simulations of acid bioisosteres with a validated in vivo antihyperglycemic effect. *Molecules*, 26(4), 799. https://doi.org/10.3390/molecules26040799

Dunne RL, Dunn LA, Upcroft P, O'Donoghue PJ, Upcroft JA (2003). Drug resistance in the sexually transmitted protozoan *Trichomonas vaginalis*. *Cell Research*, 13(4), 239–249. https://doi.org/10.1038/sj.cr.7290169

García-Torres I, de la Mora-de la Mora I, Marcial-Quino J, Gómez-Manzo S, Vanoye-Carlo A, Navarrete-Vázquez G, Colín-Lozano B, Gutiérrez-Castrellón P, Sierra-Palacios E, López-Velázquez G, Enríquez-Flores S (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 (BBA)-General Subjects*, 1860(1), 97-107. https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2015.10.021

Hernández-Ochoa B, Navarrete-Vázquez G, Nava-Zuazo C, Castillo-Villanueva A, Méndez ST, Torres-Arroyo A, Gómez-Manzo S, Marcial-Quino J, Ponce-Macotela M, Rufino-González Y, Martínez-Gordillo M, Palencia-Hernández G, Esturau-Escofet N, Calderon-Jaimes E, Oria-Hernández J, Reyes-Vivas H (2017). Novel giardicidal compounds bearing proton pump inhibitor scaffold proceeding through triosephosphate isomerase inactivation. *Scientific Reports*, 7(1), 1–14. https://doi.org/10.1038/s41598-017-07612-y

Kissinger P (2015). *Trichomonas vaginalis*: A review of epidemiologic, clinical and treatment issues. *BMC Infectious Diseases*, 15(1), 1–8. https://doi.org/10.1186/s12879-015-1055-0

Markwell MA, Haas SM, Tolbert NE, Bieber LL (1981). Protein determination in membrane and lipoprotein samples: Manual and automated procedures. *Methods in Enzymology*, 72(C), 296–303. https://doi.org/10.1016/S0076-6879(81)72018-4

Martínez-Rosas V, Hernández-Ochoa B, Navarrete-Vázquez G, Martínez-Conde C, Gómez-Chávez F, Morales-Luna L, González-Valdez A, Arreguin-Espinosa R, Enríquez-Flores S, Pérez de la Cruz V, Aguayo-Ortiz R, Wong-Baeza C, Baeza-Ramírez I, Gómez-Manzo S (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*, 27(4), 1174. https://doi.org/10.3390/molecules27041174.

Martínez-Rosas V, Juárez-Cruz MV, Ramírez-Nava EJ, Hernández-Ochoa B, Morales-Luna L, González-Valdez A, Serrano-Posada H, Cárdenas-Rodríguez N, Ortiz-Ramírez P, Centeno-Leija S, Arreguin-Espinosa R, Cuevas-Cruz M, Ortega-Cuellar D, Pérez de la Cruz V, Rocha-Ramírez LM, Sierra-Palacios E, Castillo-Rodríguez RA, Baeza-Ramírez I, Marcial-Quino J, Gómez-Manzo S (2020). Effects of single and double mutants in human Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase variants present in the mexican population: Biochemical and Structural Analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(8), 2732. https://doi.org/10.3390/ijms21082732

Morales-Luna L, Hernández-Ochoa B, Ramírez-Nava EJ, Martínez-Rosas V, Ortiz-Ramírez P, Fernández-Rosario F, González-Valdez A, Cárdenas-Rodríguez N, Serrano-Posada H, Centeno-Leija S, Arreguin-Espinosa R, Cuevas-Cruz M, Ortega-Cuellar D, Pérez de la Cruz V, Rocha-Ramírez LM, Sierra-Palacios E, Castillo-Rodríguez RA, Vega-García V, Rufino-González Y, Marcial-Quino J, Gómez-Manzo S (2020). Characterizing the fused TvG6PD:: 6PGL Protein from the Protozoan Trichomonas vaginalis, and effects of the NADP+ molecule on enzyme stability. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(14), 4831. https://doi.org/10.3390/ijms21144831

Nava-Zuazo C, Chávez-Silva F, Moo-Puc R, Chan-Bacab MJ, Ortega-Morales BO, Moreno-Díaz H, Díaz-Coutiño D, Hernández-Núñez E, Navarrete-Vázquez G (2014). 2-acylamino-5-nitro-1,3-thiazoles: Preparation and in vitro bioevaluation against four neglected protozoan parasites. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 22(5), 1626-1633. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.01.029

Preuss J, Hedrick M, Sergienko E, Pinkerton A, Mangravita-Novo A, Smith L, Marx C, Fischer E, Jortzik E, Rahlfs S, Becker K, Bode L (2012). High-throughput screening for small-molecule inhibitors of plasmodium falciparum glucose-6-phosphate dehydrogenase 6-phosphogluconolactonase. *Journal of Biomolecular Screening*, 17(6), 738-751. https://doi.org/10.1177/1087057112442382

Rowley J, Vander Hoorn S, Korenromp E, Low N, Unemo M, Abu-Raddad LJ, Chico RM, Smolak A, Newman L, Gottlieb S, Thwin SS, Broutet N, Taylor MM (2019) Chlamydia, gonorrhoea, trichomoniasis and syphilis: Global prevalence and incidence estimates, 2016. *Bulletin of the World Health Organization*, 97(8), 548. https://doi: 10.2471/BLT.18.228486

Sørensen CG, Karlsson WK, Amin FM, Lindelof M (2020). Metronidazole-induced encephalopathy: a systematic review. *Journal of Neurology*, 267, 1-13. https://doi.org/10.1007/s00415-018-9147-6

Stincone A, Prigione A, Cramer T, Wamelink MM, Campbell K, Cheung E, Olin-Sandoval V, Grüning NM, Krüger A, Tauqeer Alam M, Keller MA, Breitenbach M, Brindle KM, Rabinowitz JD, Ralser M (2015). The return of metabolism: biochemistry and physiology of the pentose phosphate pathway. Biological Reviews, 90(3), 927-963. https://doi.org/10.1111/brv.12140.

Stover NA, Dixon TA, Cavalcanti AR (2011). Multiple independent fusions of Glucose-6-Phosphate dehydrogenase with enzymes in the pentose phosphate pathway. PLoS One, 6(8), e22269. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0022269

Van Gerwen OT, Opsteen SA, Graves KJ, Muzny CA (2023). Trichomoniasis. *Infectious Disease Clinics*, 37(2), 245-265. https://doi.org/10.1016/j.idc.2023.02.001

World Health Organization. (2012). Global incidence and prevalence of selected curable sexually transmitted infections-2008. *World Health Organization*. https://doi.org/10.1016/s0968-8080(12)40660-7

Caracterización cinética e inhibición de la enzima bifuncional G6PD::6PGL de *Giardia lamblia*

Morales-Luna Laura[1,2], Martínez-Rosas Víctor[1, 3], Rojas-Alarcón Miriam Abigail[1, 3], Vázquez-Bautista Montserrat[1, 3], Hernández-Ochoa Beatriz[4], Gómez-Manzo Saul[,1]*

[1]Laboratorio de Bioquímica Genética, Instituto Nacional de Pediatría, Secretaría de Salud, Ciudad de México 04530, México.
[2]Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México.
[3]Programa de Posgrado en Biomedicina y Biotecnología Molecular, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 11340, México.
[4]Laboratorio de Inmunoquímica, Hospital Infantil de México Federico Gómez, Secretaría de Salud, Ciudad de México 06720, México.

*Autor para correspondencia: saulmanzo@ciencias.unam.mx ORCID *:0000-0003-2095-9182

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
12/diciembre/2024

Palabras clave:
G6PD::6PGL,
Giardia lamblia
Bifuncional

Keywords:
G6PD::6PGL,
Giardia lamblia
Bifunctional

RESUMEN

La giardiasis es una infección parasitaria gastrointestinal que afecta al ser humano y desencadena problemas de salud graves en la población pediátrica, los tratamientos disponibles para combatir la infección están dejando de ser efectivos, debido al surgimiento de cepas de *G. lamblia* farmacorresistentes. Por lo que se necesita la búsqueda de alternativas terapéuticas. La enzima fusionada G6PD::6PGL de *G. lamblia,* que participa en la ruta de las pentosas fosfato, se ha propuesto como un potente blanco farmacológico. Por lo que en el presente trabajo se reporta la caracterización cinética de la enzima GlG6PD::6PGL, así como la actividad bifuncional. Además, mediante estudios de inhibición se evaluó una biblioteca de compuestos sobre la actividad de la enzima GlG6PD::6PGL. Se encontraron 4 compuestos con capacidad de inhibir a la proteína, así como la proliferación de *G. lamblia*.

ABSTRACT

Giardiasis is a parasitic disease that causes intestinal problems which can trigger serious health problems in the pediatric population. Currently, strains of the *G. lamblia* parasite have emerged that are resistant to available pharmacological treatments. The bifunctionality of the fused G6PD::6PGL enzyme was demonstrated. Because this enzyme is different from the human G6PD enzyme, it has been proposed as a possible pharmacological target. A library of synthetic compounds was tested on the activity of the parasite enzyme. Four G6PD::6PGL protein inhibitor compounds were determined that were shown to be inhibitors of the growth of *G. lamblia* trophozoite cultures.

Introducción

La giardiasis es una enfermedad infecciosa ocasionada por el parásito *Giardia lamblia* (Morch et al., 2020). La prevalencia de la giardiasis a nivel mundial varía dependiendo de su ubicación geográfica, desde el 2% y 3% en países industrializados, y de 30% en países de bajos ingresos y en vías de desarrollo (Feng y Xiao, 2011). Se estima que la enfermedad se encuentra asociada con las condiciones de vivienda y de higiene, por lo que se ha reportado mayor incidencia en países en vía de desarrollo con cifras de aproximadamente 180 millones de casos al año nivel mundial (Adam-R et al., 2021).

La infección se adquiere cuando se ingiere al parásito en forma de quiste en alimentos y agua contaminada (Litleskare, 2018). Los pacientes infectados pueden presentar diversas manifestaciones clínicas, dentro de las que se describen cuadros asintomáticos hasta cuadros de diarreas agudas o en su forma más grave el síndrome de mala absorción (Halliez y Buret, 2013). La infección se ha asociado con inflamación duodenal y con un mayor riesgo de complicaciones postinfecciosas (Cacció et al., 2018).

El tratamiento farmacológico de la enfermedad consiste en la administración de los nitroimidazoles como el metronidazol. En casos de intolerancia al MTZ también se prescriben derivados como secnidazol, nimorazol, timidazol y albendazol, entre otros (Adam-R, 2001; Loderstädt y Frickmann, 2021; Menezes y Tasca, 2023). Sin embargo, los únicos tratamientos disponibles están siendo ineficaces, debido al surgimiento de cepas de *G. lamblia* que han desarrollado resistencia a los fármacos (Emery-Corbin et al., 2021; Carter et al., 2018; Loderstädt et al., 2021).

Además, también se han reportado efectos secundarios de los fármacos, como la encefalopatía inducida por metronidazol (Guijarro-Castro, 2020) o se han encontrado reportes del efecto nocivo de la nitazoxanida en ratas (Shams et al., 2018). Por ello, es fundamental abordar la búsqueda de nuevos tratamientos para esta enfermedad.

Una de las estrategias en el desarrollo de fármacos implica la identificación y caracterización de enzimas esenciales para el metabolismo y supervivencia de organismos patógenos.

Estas enzimas se convierten en blancos moleculares bien reconocidos que ofrecen cierto grado de especificidad, ya que no se superponen con proteínas homólogas humanas (Swinney et al., 2013; Futamura et al., 2013).

G. lamblia es un organismo ubicado en la base de la evolución de los eucariontes, se ha caracterizado por la ausencia de mitocondrias por lo que la obtención de energía en forma de ATP, la realiza principalmente por la vía de la glucólisis.

Otra vía relevante para el parásito es la vía de las pentosas fosfato (VPP), cuya función es la obtención de metabolitos intermediarios para diferentes procesos celulares, tales como; síntesis de ácidos grasos, obtención de moléculas de NADPH como poder reductor, para combatir el estrés oxidante, y la obtención de moléculas precursoras de ácidos nucleicos, entre otros (Ge et al., 2020; Stincone et al., 2015).

Además, se ha reportado que *G. lamblia* carece de las enzimas superóxido dismutasa (SOD), catalasa, peroxidasa y el ciclo del glutatión, que participan en mecanismos para contrarrestar el estrés oxidativo, por lo que las moléculas de NADPH producidas en la vía son ampliamente utilizadas para procesos de respuesta al estrés oxidativo (Brown et al., 1995).

En *G. lamblia*, la primera enzima que participa en la fase oxidativa de la VPP es la proteína Glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PD), cuya secuencia peptídica se codifica unida con la secuencia peptídica de la segunda enzima, la 6-fosfogluconolactonasa (6PGL) generando así una enzima fusionada (*Gl*G6PD::6PGL), se ha sugerido que la fusión pudiera favorecer el flujo de la vía, debido a que la fusión únicamente ha sido documentada en organismos parásitos (Stover et al 2011).

En el humano estas enzimas se codifican de forma individual, por lo que al ser estructuralmente diferente la *Gl*G6PD::6PGL de la enzima G6PD del humano, se ha propuesto como un blanco potencial para el diseño de fármacos.

Por lo anterior en el presente trabajo se realizó la caracterización cinética y funcionalidad de los dos dominios de la proteína *Gl*G6PD::6PGL, además se sugirió un posible mecanismo catalítico para ambos dominios. Los resultados mostraron que la proteína fusionada presenta tanto diferencias estructurales y catalíticas diferentes con la enzima del humano, por lo que fue de nuestro interés la búsqueda de moléculas inhibidoras de la enzima *Gl*G6PD::6PGL, con la finalidad de encontrar moléculas potenciales que puedan proponerse como antigiardiásicos, de esta forma se encontraron 4 compuestos con la propiedad de inhibir a la enzima, además su evaluación en cultivos de trofozoítos de *G. lamblia* mostraron su potencial para inhibir la proliferación del parásito, este estudio nos permite proponer a estas moléculas como candidatos para su estudio como posibles antigiardiásicos.

Metodología

Caracterización de la enzima fusionada G6PD::6PGL de *Giardia lamblia*

Clonación de los dominios individuales g6pd, 6pgl del gen fusionado g6pd::6pgl de Giardia lamblia

A partir de la secuencia del gen *g6pd*::*6pgl* de *G. lamblia* depositada en el Gen Data Bank (número de acceso GL50803_8682), se diseñaron oligonucleótidos específicos para amplificar las regiones individuales de los genes *g6pd* y *6pgl* presentes en la secuencia del gen fusionado. Los oligonucleótidos sentido se diseñaron adicionando la secuencia de corte de la enzima de restricción *Nde*I, mientras que a los oligonucleótidos reversos se les adicionaron la secuencia de corte de la enzima de restricción *Bam*HI.

La amplificación de las regiones *g6pd* y *6pgl* se realizó utilizando como templado el plásmido pET3a-HisTEVP/*g6pd::6pgl* el cual contiene el gen fusionado *g6pd::6pgl* de *G. lambia* (Morales-Luna et al., 2018). La mezcla de reacción contenía 200 ng de oligonucleótidos, 200 ng de DNA templado, 10 mM de dNTP, 1X PCR buffer y 1 U de DNA polimerasa. Las condiciones de reacción de PCR fueron las siguientes: 1 minuto a 98 °C para la desnaturalización; 30 ciclos de amplificación (30 segundos a 98 °C, 20 segundos a Tm de los oligonucleótidos sentido y antisentido, 60 segundos a 72 °C de extensión) y 5 minutos a 72 °C para la extensión final. La correcta amplificación de los fragmentos se corroboro en un gel de agarosa al 1%, se tiñeron con GelRed y se visualizaron en el equipo MultiDoc-It Digital.

Los productos de PCR con los fragmentos de tamaño esperado se purificaron utilizando el kit GenJET Gel Extraction siguiendo las instrucciones del proveedor. Los productos purificados fueron ligados en el vector pJET1.2/blunt con el kit de clonación CloneJET-PCR. Las construcciones resultantes fueron nombradas: pJET1.2/blunt-*g6pd* y pJET1.2/blunt-*6pgl*.

Posteriormente los vectores se transformaron en células competentes *Escherichia coli* Top10F´. Las colonias transformantes se crecieron en medio Luria Bertani (LB) con 100 µg/mL de ampicilina como antibiótico de selección, durante 12 horas a 37 °C. El DNA plasmídico se extrajo mediante el uso de un kit siguiendo las instrucciones del proveedor. Con la finalidad de verificar el inserto dentro de los vectores, las construcciones fueron digeridas con las enzimas *Bam*HI y *Nde*I durante 30 minutos a 37 °C. Cada producto de digestión se corrió en un gel de agarosa al 1%, las bandas correspondientes a los tamaños relativos esperados de los genes *g6pd* y *6pgl* se purificaron utilizando un kit de extracción de gel, siguiendo las instrucciones del proveedor.

Después el vector pET3a-HisTEVP se digirió con las enzimas *Bam*HI y *Nde*I (1U) durante 30 minutos a 37 °C y fue ligado con los fragmentos de los genes *g6pd* y *6pgl*, utilizando la enzima T4 DNA ligasa durante 3 horas a 25°C. Las construcciones resultantes se nombraron como: pET3a-HisTEVP/*g6pd*, y pET3a-HisTEVP/*6pgl*, respectivamente. Para determinar la fidelidad de los insertos de las construcciones finales, se secuenciaron en el IBT-UNAM. Después de confirmar la secuencia de los genes, los vectores se transformaron en células *E. coli* BL21(DE3) Δzwf::kan^r que posee deletado el gen *zwf* endógeno de la bacteria (Gómez-Manzo et al., 2014).

Expresión y purificación de G6PD::6PGL fusionada y proteínas G6PD y 6PGL individuales

La expresión recombinante de la proteína G6PD::6PGL fusionada se realizó como se describió previamente (Morales-Luna et al., 2018). Los dominios individuales G6PD y 6PGL se purificaron siguiendo el siguiente protocolo. Las cepas de *E. coli* BL21(DE3) Δzwf::kan^r con los vectores de interés, se crecieron durante 12 h a 37 °C en 25 mL de medio LB con 100 µg/mL de ampicilina. Después, los cultivos se inocularon en 2 L de medio LB y se crecieron durante 18 h, 37 °C y 160 rpm hasta alcanzar una densidad óptica de 1.0 a 600 nm, los cultivos se indujeron con 0.3 mM de isopropil β-D-tiogalactopiranósido (IPTG) en agitación a 25 °C durante 12 h. Posteriormente las células se concentraron mediante centrifugación, se lavaron con solución amortiguadora de fosfatos (K_2HPO_4 50 mM, NaCl 150 mM, a pH 7.35). Las células se lisaron mediante sonicación usando tampón de lisis (K_2HPO_4 50 mM, NaCl 150 mM, 0.5 mM, PMSF y β-mercaptoetanol al 0.1%, pH 7.35). El lisado se centrifugó a 13,000 *x* g durante 30 min para obtener el extracto crudo, que se usó para purificar las proteínas.

Las proteínas G6PD::6PGL fusionada y G6PD individual se purificaron usando la columna Ni^{2+} Sepharose previamente equilibrada con solución de equilibrio (KH_2PO_4 50 mM, NaCl 350 mM, pH 7.35), se incubaron con el extracto crudo a 30 °C bajo agitación durante 30 min. A continuación, la columna se lavó con amortiguador de equilibrio y 40 mM de imidazol. Las proteínas se eluyeron con amortiguador base con 250 mM de imidazol en amortiguador de equilibrio. Por otro lado, la proteína 6PGL individual se purificó como lo describió previamente Gómez-Manzo et al., 2015. La presencia de las proteínas G6PD::6PGL fusionada y G6PD individual en las fracciones, se determinó siguiendo la actividad espectrofotométrica de G6PD mediante la reducción de $NADP^+$ a 340 nm a 25 °C, se utilizó una mezcla de reacción estándar (amortiguador Tris-HCl 0.1 M, $MgCl_2$ 3 mM, G6P 200 µM y $NADP^+$ 200 µM, pH 8.0).

Para determinar la presencia de la proteína 6PGL individual, se midió la actividad enzimática mediante un ensayo acoplado, se utilizó la enzima 6-fosfogluconato deshidrogenasa (6PGDH) de *G. lamblia* como enzima reportera, la reducción de $NADP^+$ se determinó a 340 nm en amortiguador de reacción T (Tris-HCl 100 mM, $MgCl_2$ 3 mM, pH 8.0 con 6-fosfonoglucono–δ–lactona 300 µM y $NADP^+$ 200 µM (Morales-Luna et al., 2021a). Las fracciones con actividad G6PD y 6PGL se concentraron utilizando una unidad de filtro de centrífuga con corte de paso de 10 kDa. Las proteínas purificadas se utilizaron inmediatamente en los ensayos posteriores.

Caracterización cinética de los dominios G6PD, 6PGL individuales y de la enzima fusionada G6PD::6PGL

Las velocidades iniciales del dominio G6PD individual y de la proteína fusionada se determinaron variando la concentración del sustrato glucosa-6-fosfato (G6P) o nicotinamida adenina dinucleótido fosfato ($NADP^+$) en un rango de concentraciones de 2.5 a 200 µM, el segundo sustrato se saturó con 250 µM de $NADP^+$ o G6P en amortiguador T.

La reacción enzimática se midió con 1 µg de proteína fusionada G6PD::6PGL o con 4 µg de proteína individual G6PD (Gómez-Manzo et al., 2015).

Los parámetros cinéticos del dominio 6PGL de la enzima fusionada y la proteína individual 6PGL, se determinaron mediante el ensayo acoplado utilizando la enzima 6-fosfogluconato deshidrogenasa (6PGDH) de *G. lamblia* como enzima reportera y se monitoreó la reducción de $NADP^+$ a 340 nm.

Las velocidades iniciales se obtuvieron en presencia de 20 µg de 6PGDH y 1 µg de proteína G6PD::6PGL fusionada. El sustrato 6-fosfoglucono-δ-lactona se obtuvo mediante la reacción enzimática de la enzima G6PD recombinante de *Gluconacetobacter diazotrophicus* (Ramírez-Nava et al., 2019), el producto se tituló en condiciones estándar.

Las velocidades iniciales del dominio 6PGL se obtuvieron variando la concentración del sustrato de 6-fosfoglucono-δ-lactona de 2.5 a 300 µM en amortiguador T. Las velocidades iniciales se ajustaron a los datos de la ecuación de Michaelis-Menten mediante cálculos de regresión no lineal y se obtuvieron los parámetros cinéticos en estado estacionario, K_m, k_{cat} y V_{max} (Morales-Luna et al., 2021a).

Los parámetros reportados en UI corresponden a la unidad internacional de actividad enzimática que define la cantidad de enzima necesaria para producir 1 µmol de producto por minuto por mg de proteína. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Determinación de metabolitos secundarios de la enzima fusionada G6PD::6PGL mediante ensayo acoplado y espectrometría de masa MALDI-TOF

Para determinar si el 6-fosfogluconato, que es el producto del dominio G6PD en la enzima fusionada, era un metabolito presente en la reacción enzimática final de la enzima fusionada G6PD::6PGL, se realizó el ensayo acoplado con la enzima 6PGDH y el producto final de la reacción de la enzima G6PD::6PGL fusionada (Morales et al., 2021). El primer paso consistió en incubar la enzima G6PD::6PGL fusionada con 100 µM de G6P y 100 µM de $NADP^+$ en un volumen final de 1 mL de mezcla de reacción (Tris-HCl 0.1 M, $MgCl_2$ 3 mM, pH 8.0), la actividad catalítica de la región G6PD se monitoreó mediante la reducción del sustrato $NADP^+$ a 340 nm en espectrofotómetro. La enzima G6PD::6PGL se retiró de la mezcla de reacción final usando un Centricon-30 (Millipore, EE. UU.). Posteriormente 900 µM del producto de la reacción se adicionó con 100 µM de $NADP^+$ 100 µM, la mezcla se usó para acoplar la siguiente reacción con 1 µg de enzima 6PGDH. La actividad de la enzima 6PGDH se determinó mediante la producción de NADPH a 340 nm en el espectrofotómetro y se calculó la actividad específica. La reducción no enzimática de $NADP^+$ en el ensayo se midió y se restó de los puntos experimentales. El ensayo se realizó por triplicado.

Para determinar e identificar las estructuras de los metabolitos presentes en la reacción enzimática final de la enzima G6PD::6PG fusionada, se realizó espectrometría de masas de tiempo de vuelo por ionización y desorción láser asistida por matriz (MALDI-TOF MS). Los metabolitos finales se obtuvieron en las mismas condiciones de los métodos enzimáticos previamente mencionados. El producto final se analizó utilizando el espectrómetro de masas Microflex MALDI-TOF y como material de la matriz se utilizó el ácido dihidroxibenzoico (DHB). La identificación de los metabolitos se realizó procesando los espectros obtenidos utilizando el software de análisis mMass y se compararon con los espectros de referencia presentes en las bases de datos The Human Metabolome Database (www.hmdb.ca) y MassBank of North America (MoNA) (mona.fiehnlab.ucdavis.edu).

Elucidación del mecanismo cinético de la enzima G6PD::6PGL de Giardia lamblia

Para determinar el mecanismo de actividad catalítica de los dominios presentes en la enzima fusionada G6PD::6PGL de *G. lamblia* se evaluó la actividad del dominio 6-fosfogluconolactonasa (6PGL) utilizando como sustrato el producto de la enzima G6PD recombinante de *Gluconacetobacter diazotrophicus* (*Gd*-G6PDP) (Ramírez-Nava et al., 2019).

La enzima *Gd*-G6PD se colocó en 1 mL de mezcla de reacción (100 µM de G6P y 100 µM de $NADP^+$ en amortiguador T), se monitoreó la reducción del sustrato $NADP^+$ a 340 nm en el espectrofotómetro. Posteriormente, se retiró la proteína de la mezcla de reacción final, utilizando un centricon con membrana de corte de paso de 10 kDa. Luego a 900 µL de la reacción final se adicionó 100 µM de $NADP^+$, la mezcla se usó para acoplar la reacción con 1 µg de enzima *Gl*G6PD::6PGL y 1 µg de enzima 6PGDH.

Estudio de la inhibición de la enzima G6PD::6PGL de *Giardia lamblia*

Selección de compuestos inhibidores de la enzima G6PD::6PGL de Giardia lamblia

Una biblioteca química de 120 compuestos, donados por el Laboratorio de Química Medicinal de la Facultad de Farmacia de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, que principalmente incluye compuestos heterocíclicos aromáticos y no aromáticos con heteroátomos como nitrógeno, oxígeno y azufre, se evaluaron como posibles inhibidores específicos de G6PD::6PGL. El ensayo se realizó siguiendo lo informado por Martínez-Rosas et al. (2022), cada compuesto se disolvió en dimetilsulfóxido (DMSO) y la enzima recombinante *Gl*G6PD::6PGL (0.2 mg/mL) previamente purificada, se incubó con los compuestos a una concentración de 400 µM, durante 2 h, a 37 °C. La actividad enzimática residual del dominio G6PD se midió mediante la reducción espectrofotométrica de $NADP^+$ a 340 nm con la mezcla de reacción estándar previamente descrita. Los datos de actividad se representaron como porcentaje de actividad residual, donde el 100% de la actividad se tomó de las muestras de proteína incubadas sin compuesto. Para los ensayos posteriores se seleccionaron aquellos compuestos que inhibieron la enzima más del 70%.

Ensayos de inhibición enzimática de la proteína G6PD::6PGL con compuestos seleccionados

Con los compuestos seleccionados con el ensayo anterior, se determinó la concentración del compuesto necesario para que la enzima pierda el 50% de su actividad (IC_{50}). El ensayo se realizó utilizando 0.2 mg/mL de proteína G6PD::6PGL en amortiguador T con diferentes concentraciones de los compuestos (0 a 800 µM). La proteína y los compuestos se incubaron a 37°C durante 2 h, después se midió la actividad residual del dominio G6PD siguiendo la reducción espectrofotométrica de $NADP^+$ a 340 nm. Los datos obtenidos se representaron como porcentaje de actividad, donde el 100% se tomó como la actividad de la enzima sin compuesto.

Todos los valores se ajustaron a la ecuación sigmoidea de Boltzmann en el programa Origin 8.0® para obtener el valor IC_{50} expresado en unidades µM.

Cálculo de la constante de inactivación de segundo orden (k_2) de G6PD::6PGL de Giardia lamblia

Se realizaron ensayos de inactivación para determinar la velocidad de los compuestos para formar el complejo enzima-inhibidor. Se determinó las constantes de pseudo primer orden (k_1) incubando 0.2 mg/mL de enzima fusionada G6PD::6PGL a diferentes concentraciones del compuesto (0 a 500 µM) a 37 °C y se midió la actividad en intervalos de tiempo de 15 minutos durante 120 min. Durante el período de incubación, la actividad enzimática se midió espectrofotométricamente por la reducción de $NADP^+$ a 340 nm. Los resultados se expresaron en términos del porcentaje de actividad contra la concentración de cada compuesto. Los datos de actividad residual se ajustaron a un modelo de decaimiento mono exponencial, utilizando la ecuación $AR=A_0e^{(-kt)}$, donde AR es la actividad residual en diferentes tiempos, A_0 es la actividad en el tiempo inicial y k es la constante de inactivación de pseudo primer orden (min^{-1}). Finalmente, las constantes obtenidas se graficaron contra la concentración del compuesto correspondiente. Utilizando el software Origin 8.0® se aplicó un modelo de regresión lineal para obtener la constante de inactivación de segundo orden k_2 (M^{-1} s^{-1}) (Martínez-Rosas et al., 2022).

Evaluación de alteraciones en la estructura de la enzima fusionada G6PD::6PGL en presencia de los inhibidores

Se evaluó el efecto de los inhibidores en la estructura terciaria de la proteína siguiendo las señales de la enzima mediante los ensayos de fluorescencia intrínseca (FI) y extrínseca (FE) los cuales se utilizan como herramienta para evaluar los cambios en las estructuras terciarias de las proteínas en presencia de agentes externos (Gómez-Manzo et al., 2014; Gómez-Manzo et al., 2016; Ramírez-Nava et al., 2021). Los ensayos se realizaron ajustando la proteína a una concentración de 0.1 mg/mL e incubando durante 2 h a 37 °C con la concentración IC_{50} de cada uno de los compuestos. Ambos ensayos se realizaron en el espectrómetro de fluorescencia. Para el ensayo de FI, las muestras se excitaron a 295 nm, con slits de paso de excitación y emisión de 4.0 nm y 5.0 nm, respectivamente, los espectros de emisión se obtuvieron de 300 a 500 nm. Respecto al ensayo de FE, la proteína fusionada incubada con los compuestos químicos se adicionó con la molécula ácido 8-anilinonaftaleno-1-sulfónico (ANS) previo a la lectura en el espectrómetro, las muestras se excitaron a 395 nm utilizando slits de excitación y emisión de 4.0 y 5.0 nm, respectivamente; los espectros de emisión se obtuvieron de 400 a 600 nm.

Predicción de la energía de unión de los compuestos mediante acoplamiento molecular

El tipo de unión de los compuestos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2 con la proteína *Gl*G6PD::6PGL se evaluó utilizando el servicio web SwissDock (Grosdidier et al., 2011). El modelo de la proteína objetivo se generó utilizando el programa AlphaFold2 (Jumper et al., 2021), implementado en el proyecto ColabFold de Google (Mirdita et al., 2022). La estructura de la proteína se optimizó utilizando el asistente de preparación de proteínas de la interfaz de modelado molecular, Maestro (Schrodinger). Los átomos de hidrógeno faltantes se agregaron a la estructura y la red de enlaces de hidrógeno se optimizó utilizando MolProbity (Williams et al., 2018). Las estructuras de CNZ-7, CNZ-8, FLP-2 y CMC-1, se dibujaron con el software ChemSketch, después, se convirtieron en estructuras 3D utilizando la herramienta Avogadro 1.2.0. Se utilizaron valores para el campo de fuerza de mecánica molecular de 94 (MMFF94) y 500 pasos para la optimización geométrica de ligandos para obtener la estructura más estable con la energía del estado fundamental más baja. Los resultados se visualizaron y analizaron en el software Chimera UCSF (Pettersen et al., 2004), para seleccionar los conformeros con la energía de unión más baja (kcal/mol), el mayor porcentaje de poses e interacciones de enlaces H.

Actividad antigiardiásica de los inhibidores de la enzima G6PD::6PGL de Giardia lamblia

Se evaluó el efecto de los inhibidores en el crecimiento de cultivos de la cepa de *Giardia lamblia* WB (número ATCC 30957). Se cultivó en medio TYI-S-33 modificado suplementado con suero bovino fetal al 10% a 37 °C. Los trofozoítos del parásito se colectaron de un cultivo confluente, enfriando los tubos en hielo durante 10 minutos para separar las células, se centrifugó a 800 x g por 5 minutos. El ensayo de actividad antigiardiásica, se realizó incubando 5×10^4 trofozoítos de *G. lamblia* con diferentes concentraciones de los compuestos (31, 62, 125, 250 y 500 µM) en un volumen final de 1.5 mL de medio TYI-S-33 y se incubaron durante 48 h a 37°C. Posteriormente se subcultivaron individualmente 75 µL de los trofozoítos tratados durante 48 h en medio fresco sin compuesto. Al final de este período, se contaron los trofozoítos viables utilizando azul tripán. Cada compuesto se ensayó en tres experimentos independientes. En cada ensayo se probaron controles sin compuestos y con 2% de DMSO. El efecto de los inhibidores se representó como porcentaje de inhibición tomando los valores de viabilidad del control sin compuesto como el 100%.

Resultados y discusión

Estudio de bifuncionalidad de la proteína G6PD::6PGL

Amplificación y clonación de las regiones genéticas individuales g6pd y 6pgl del gen g6pd::6pgl fusionado de Giardia lamblia

Para corroborar sí la enzima fusionada G6PD::6PGL de *G. lamblia* es bifuncional, se determinaron y compararon los parámetros cinéticos de la enzima fusionada G6PD::6PGL y de sus dominios individuales G6PD y 6PGL. Para obtener las proteínas G6PD y 6PGL individuales, se amplificaron individualmente las regiones *g6pd* y *6pgl* del gen *g6pd::6pgl* fusionado (Figura 1A). La Figura 1B muestra los productos de PCR correspondiente al gen *g6pd*::*6pgl* fusionado con un tamaño molecular relativo de 2229 pares de bases (pb) (Figura 1B, carril 1); el producto de PCR de la región *g6pd* individual con tamaño relativo de 1512 pb (Figura 1B, carril 2). También, se muestra el producto de PCR de la región *6pgl* individual con un tamaño relativo de 618 pb (Figura 1B, carril 3). Después, los productos de PCR se clonaron en el vector pJET1.2/Blunt y se transformaron en células competentes de *E. coli* Top10´F.

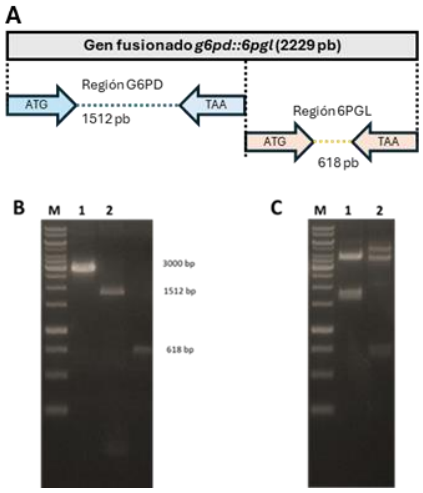


Figura 1. Amplificación del gen *g6pd*::*6pgl* fusionado y las regiones *g6pd* y *6pgl* individuales. A. Representación esquemática del gen *g6pd*::*6pgl* fusionado de *G. lamblia* y de las regiones individuales *g6pd* y *6pgl*. B. Productos de amplificación de PCR. Carril 1: producto de PCR de *g6pd*::*6pgl* fusionado. Carril 2: producto de PCR de la región *g6pd* individual. Carril 3: producto de PCR de la región de *6pgl* individual. C. Digestión de los plásmidos, carril 1: pJET1.2/blunt-*g6pd* y carril 2: pJET1.2/blunt-*6pgl* con las enzimas de restricción *Nde*I y *BamH*I. M- marcador de peso molecular 1 kb.

Las construcciones fueron corroboradas mediante digestión con las enzimas de restricción *Nde*I y *Bam*HI. la Figura 1C muestra el producto de las digestiones, la digestión del plásmido pJET1.2/blunt-*g6pd* (Figura 1C, carril 1) donde se observó la liberación un fragmento de 1512 pb correspondiente al gen *g6pd*. Mientras que el plásmido pJET1.2/blunt-*6pgl* se liberó un fragmento de alrededor de 618 pb (Figura 1C, carril 2) que corresponde al gen *6pgl*.

Purificación de G6PD::6PGL fusionada y proteínas G6PD y 6PGL individuales

Una vez que la enzima se purificó, la integridad y el grado de pureza se evaluaron por geles de acrilamida SDS-PAGE al 12%. Como se muestra en la Figura 2A, se observa una sola banda con masa molecular relativa de 83 kDa, que corresponde al peso molecular esperado para la enzima fusionada.

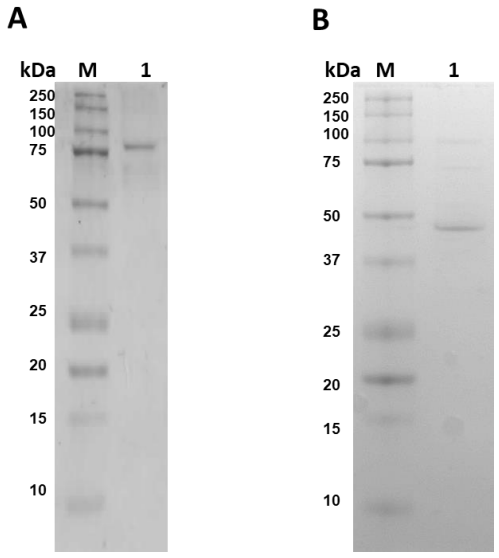


Figura 2. Purificación de la proteína G6PD::6PGL fusionada y de la proteína G6PD individual. A. Electroforesis en gel de poliacrilamida SDS-PAGE (12%) de la proteína recombinante *Gl*G6PD::6PGL fusionada. Carril 1: 10 µg de proteína *Gl*G6PD::6PGL purificada. B. Electroforesis en gel de poliacrilamida SDS-PAGE (12%) de la proteína G6PD individual. Carril 1: 10 µg de proteína G6PD individual purificada. M: marcador de peso molecular (MW) de proteínas. Los geles fueron teñidos con Coomassie Brillante Blue coloidal (R-250).

La Tabla 1, muestra los valores de purificación de la enzima fusionada, se obtuvo un total de proteína de 2.8 mg, con actividad específica de 11.5 µmol·min^{-1}·mg^{-1} y rendimiento de purificación de 11%.

Tabla 1. Resumen de la purificación de G6PD::6PGL fusionada y proteínas G6PD y 6PGL individuales.

Proteína	Proteína total (mg)	Actividad especifica (µmol.min^{-1}.mg^{-1})	Actividad total (IU)	Rendimiento (%)
G6PD::6PGL	2.8	11.5	32.22	11
G6PD	0.87	0.12	0.10	0.9
6PGL	nd	nd	nd	nd

nd-no determinado

También se logró purificar la proteína G6PD individual, el gel SDS-PAGE mostró una banda predominante con masa molecular cercana a 50 kDa (Figura 2B), se obtuvo 0.8 mg de proteína total y rendimiento del 0.9% (Tabla 1). La actividad específica determinada fue de 0.121 µmol·min^{-1}·mg^{-1}. Estos resultados indican que la purificación de la proteína G6PD individual disminuyo el rendimiento 10 veces con respecto a la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada.

Además, se determinó que la actividad específica de la enzima G6PD individual (0.121 µmol·min^{-1}·mg^{-1}) fue 95 veces menor con respecto a la actividad específica determinada en el dominio G6PD de la enzima fusionada G6PD::6PGL (11.51 µmol·min^{-1}·mg^{-1}) (Morales-Luna et al., 2018). El bajo rendimiento, así como la disminución en la actividad específica de la proteína G6PD individual, sugiere que probablemente la proteína no adquiere el plegamiento correcto para ser catalíticamente eficiente como lo hace en su estado fusionado.

La purificación de la proteína 6PGL individual, no fue posible realizarla debido a que no se logró obtener proteína en el proceso de purificación, sugerimos que probablemente la proteína 6PGL individual no pueda ser purificada, debido a que al clonarse y expresarse sin el dominio G6PD, no adopta el plegamiento correcto y estable o incluso pierde su estructura nativa.

Siguiendo este argumento, previamente, nuestro grupo de trabajo realizó una simulación de dinámica molecular (MD) de la enzima G6PD::6PGL fusionada. Se observó que de acuerdo con la desviación cuadrática media (RMSD) y el radio de giro (Rg), cuando la proteína se encuentra en presencia del cofactor $NADP^+$, las fluctuaciones disminuyen, lo que indica que $NADP^+$ tiene un efecto estabilizador, que se observa principalmente en el dominio 6PLG. Es importante mencionar que el cofactor únicamente se une al dominio G6PD. (Morales-Luna et al., 2021b).

Caracterización cinética de los dominios fusionados e individuales de la proteína G6PD::6PGL

Se determinó la eficiencia catalítica del dominio individual G6PD de la enzima fusionada G6PD::6PGL y se comparó con los parámetros cinéticos obtenidos para el dominio G6PD en la enzima fusionada G6PD::6PGL. La Figura 3 muestra la curva de saturación de la enzima fusionada G6PD::6PGL (Figura 3A y B) y de la proteína individual G6PD (Figura 3C y D) obtenida para los sustratos G6P y $NADP^+$. Además, se muestra la curva de saturación de la proteína fusionada en su dominio 6PGL para el sustrato 6-fosfoglucono-δ-lactona (Figura. 3E). Todas las gráficas de saturación mostraron el comportamiento hiperbólico y se ajustaron los valores de velocidad inicial a la ecuación de Michaelis-Menten mediante cálculos de regresión no lineal. Los parámetros cinéticos en estado estacionario se obtuvieron a partir de los gráficos de Michaelis-Menten ajustando las velocidades iniciales a la ecuación de Michaelis-Menten (Tabla 2).

Es importante mencionar que para obtener las velocidades iniciales de la proteína G6PD individual fue necesario utilizar 4 veces más proteína (4 µg en total) para iniciar la reacción respecto a la cantidad utilizada en las curvas de saturación para la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada, 1 µg en total, lo que puede estar relacionado con la conformación del dominio individual. También se observaron diferencias en los parámetros cinéticos calculados par la proteína fusionada e individual, los valores de K_m para el dominio G6PD fusionado fueron de K_mG6P=18.1 µM y K_m $NADP^+$= 13.9 µM, mientras que para la proteína G6PD individual se determinó un valor de K_m G6P= 94.25 µM y K_m $NADP^+$= 26.76 µM. Los valores de K_m determinados para la proteína G6PD individual fueron 5 veces mayores para la afinidad por el sustrato G6P, mientras que la afinidad por el sustrato $NADP^+$ se observó un aumento de 2 veces en comparación con la obtenida en la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada. Lo que sugiere que hay pérdida de afinidad para ambos sustratos en la proteína G6PD individual. Se informaron resultados similares para la proteína G6PD individual de la enzima G6PD::6PGL fusionada de *Plasmodium falciparum* (PfGluPhos) (Jortzik et al., 2011) donde el dominio G6PD en la enzima fusionada presentó una mayor afinidad por el sustrato G6P de 19.2 µM con respecto a la proteína G6PD individual purificada con K_m de 33.2 µM. Sin embargo, se informó la misma afinidad por la coenzima catalítica $NADP^+$ tanto en las enzimas fusionadas como en las individuales (6.5 µM y 6.1 µM).

En cuanto al valor de k_{cat}, se obtuvo un valor de 0.057 s^{-1} para la proteína G6PD individual, que es 550 veces menor que el obtenido para el dominio G6PD en la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada (31.84 s^{-1}).

Esto indica que la actividad de G6PD está fuertemente influenciada por el dominio 6PGL. Este resultado está de acuerdo con el observado previamente en la enzima G6PD::6PGL fusionada *Pf*GluPhos, donde los dominios G6PD y 6PGL se caracterizaron catalíticamente, y se observó una disminución en la actividad catalítica en las enzimas G6PD y 6PGL cuando se caracterizaron individualmente (Jortzik et al., 2011).

Por último, se determinaron los parámetros cinéticos del dominio 6PGL de la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada, porque la proteína 6PGL individual no pudo purificarse. Se estimó una K_m de 51.53 µM para el sustrato 6-fosfoglucono-δ-lactona y un valor de k_{cat} de 31.8 s^{-1}. Estos resultados difieren de otros reportados para 6PGL de diferentes organismos como *Homo sapiens* (K_m = 242 µM, V_{max}= 1055 µmol. min-1.mg^{-1}), *P. falciparum* (K_m = 172 µM, V_{max}= 46.6 µmol.min^{-1}.mg^{-1}), y *Saccharomyces cerevisiae* K_m= 43 µM (Gómez et al., 2015; Jortzik et al.,2011). Además, se determinó que para los dominios G6PD y 6PGL de la enzima G6PD::6PGL fusionada, el valor de k_{cat} es el mismo 31.8 s^{-1}, lo que podría indicar que ambos dominios trabajan en equilibrio ya que tienen el mismo número de recambio por unidad de tiempo cuando se fusionan en la enzima G6PD::6PGL.

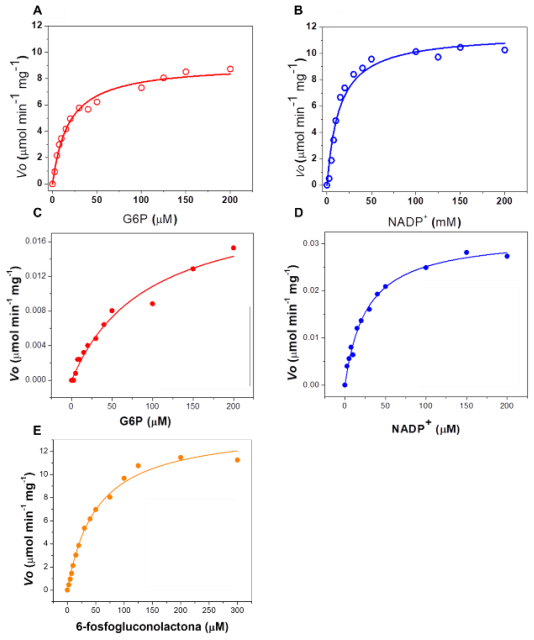


Figura 3. Gráficos de Michaelis-Menten para los dominios de la enzima fusionada y de la proteína individual G6PD. El dominio G6PD de la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada con (A) G6P y (B) $NADP^+$ como sustratos. Gráficos de Michaelis-Menten para la proteína G6PD individual con (C) G6P y (D) $NADP^+$ como sustratos. Gráficos de Michaelis-Menten para el dominio 6PGL de G6PD::6PGL fusionado con (E) sustrato de 6-fosfoglucono–δ–lactona. Los datos representan la media ± D.E. de tres experimentos independientes.

Al comparar las constantes de especificidad para las enzimas G6PD fusionada e individual se determinó que en los sustratos G6P y $NADP^+$, hay menor eficiencia catalítica para la enzima G6PD individual para el sustrato G6P (k_{cat} /K_m) de 1.75 X10^6 s^{-1}·M^{-1} y para el sustrato $NADP^+$ (k_{cat} /K_m) de 2.29 X10^6 s^{-1}·M^{-1}, respecto a la enzima fusionada, para G6P (k_{cat} /K_m) de 6 X10^2 s^{-1}·M^{-1} y $NADP^+$ (k_{cat} /K_m) de 2.1 X10^2 s^{-1}·M^{-1} que indica que la enzima G6PD debe estar plegada junto con el dominio 6PGL. para realizar una catálisis más eficiente, lo que hace más factible el flujo de la vía de las pentosas fosfato.

Tabla 2. Parámetros cinéticos en estado estacionario del G6PD::6PGL fusionado de *G. lamblia* y las proteínas individuales.

Parámetros cinéticos	G6PD::6PGL		Proteínas individuales	
	G6PD	6PGL	G6PD	6PGL
K_m G6P (µM)	18.1	-	94.25	nd
K_m $NADP^+$ (µM)	13.9	-	26.76	nd
K_m Lactonasa (µM)	-	51.53	-	nd
K_{cat} (s^{-1})	31.8	31.8	0.057	nd

nd- no determinado

Identificación de los metabolitos presentes en los productos finales de la enzima G6PD::6PGL fusionada

Previamente se ha caracterizado la actividad catalítica del dominio G6PD de la enzima G6PD::6PGL fusionada de *G. lamblia* (Morales-Luna et al., 2018), sin embargo, no se había reportado la actividad del dominio 6PGL. Para determinar la actividad catalítica del dominio 6PGL y por tanto la bifuncionalidad de la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada, se analizó el producto final de la reacción catalítica mediante dos métodos diferentes: 1) espectrometría de masas MALDI-TOF. Esto permitió determinar e identificar los metabolitos presentes en el producto final de la reacción de la enzima G6PD::6PGL fusionada, y 2) acoplamiento del producto final de la reacción con un método enzimático.

Espectrofotometría de masas MALDI-TOF

Para determinar si la 6-fosfoglucono-δ-lactona está presente en el medio de la reacción como producto final de la catálisis realizada por la enzima fusionada, o si todas las moléculas de glucosa-6-fosfato son catalizadas a 6-fosfogluconato, el producto de la reacción de la enzima fusionada *Gl*G6PD::6PGL se analizó mediante MALDI-TOF MS, para determinar e identificar las estructuras de los metabolitos presentes en la reacción.

La aplicación de MALDI-TOF MS y la base de datos utilizada permitieron la identificación de la glucosa-6-fosfato, 6-fosfoglucono–δ–lactona, 6-fosfogluconato, NADPH y $NADP^+$. Los espectros de masas obtenidos para 6-fosfoglucono–δ–lactona, 6-fosfogluconato se muestran en la Figura 4. El 6-fosfoglucono-δ-lactona se detectó en siete picos que correspondían a diferentes conformaciones de los iones Figura 4A, se detectó a m/z 257.14. Para el 6-fosfogluconato (productos del dominio 6PGL) se detectaron cuatro picos (Figura 4B), el metabolito se detectó en m/z 274.20.

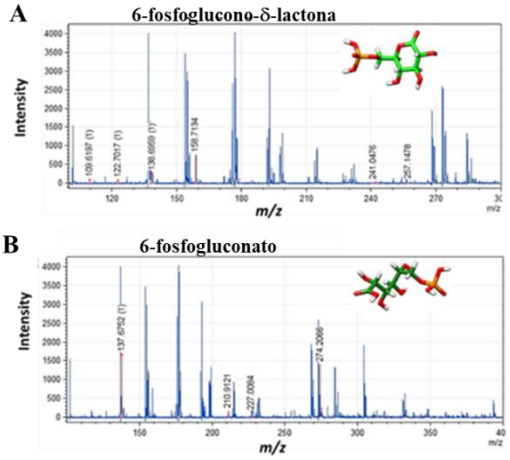


Figura 4. Espectros de los metabolitos identificados en el producto final de la reacción catalítica de la enzima fusionada G6PD::6PGL mediante espectrofotometría de masas MALDI-TOF. A. Espectro de masa del 6-fosfoglucono-δ-lactona. B. 6-fosfogluconato. Cada pico corresponde a las masas de los iones fragmentados correspondientes a los metabolitos presentes en la reacción de la enzima G6PD::6PGL de *G. lamblia*. El experimento se realizó por triplicado.

Dilucidación de productos metabólicos y de mecanismos cinéticos

Se caracterizó la actividad catalítica del dominio 6PGL mediante el ensayo acoplado utilizando a la 6PGDH de *G. lamblia* como enzima reportera (Morales-Luna et al., 2021). La Figura 5A, muestra que cuando el producto final de la catálisis de la enzima fusionada G6PD::6PGL se incubó con la enzima 6PGDH de *G. lamblia*, se observó un aumento en la absortividad a 340 nm, esto debido a la producción de NADPH, que indica que la enzima 6PGDH se une a su sustrato fisiológico (6-fosfogluconato), el producto final de la catálisis de la enzima fusionada G6PD::6PGL. Además, evaluamos si el dominio 6PGL tiene la capacidad de unirse al sustrato de 6-fosfoglucono-δ-lactona del medio de reacción, para ello se produjo el sustrato de 6-fosfoglucono-δ-lactona utilizando la enzima G6PD recombinante de *Gluconacetobacter diazotrophicus* (*Gd*G6PD) (Ramírez-Nava et al., 2019).

La Figura 5B, indica un aumento en la absortividad a 340 nm cuando la enzima G6PD::6PGL fusionada se incubó con el producto final de la enzima *Gd*G6PD. Los ensayos permitieron dilucidar que el dominio 6PGL de la enzima *Gl*G6PD::6PGL fusionada es catalíticamente activo y que puede tomar el sustrato (6-fosfoglucono-δ-lactona producida por *Gd*G6PD) del medio de reacción (Figura 5C).

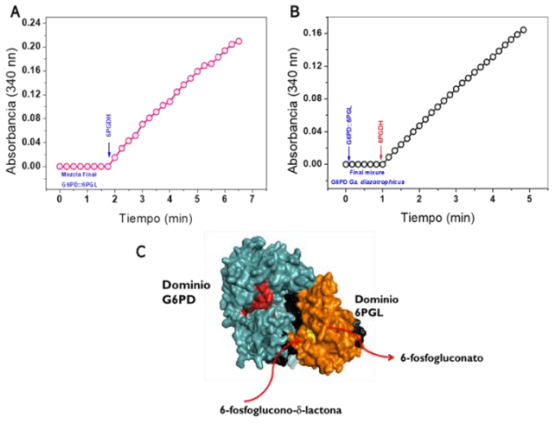


Figura 5. Determinación de la actividad catalítica del dominio 6PGL de la proteína fusionada mediante ensayo acoplado. A. Evaluación del producto final de la catálisis de la enzima fusionada G6PD::6PGL mediante ensayo acoplado con la enzima 6PGDH de *G. lamblia*. B. Evaluación del producto final de la reacción enzimática catalizada por la enzima G6PD recombinante de *G. diazotrophicus* y acoplada con la enzima fusionada G6PD::6PGL. **C.** Modelo de acoplamiento del sustrato de 6-fosfoglucono-δ-lactona presente en el medio de reacción y producción de 6-fosfogluconato por el dominio 6PGL de la enzima fusionada.

Estudio de la inhibición de la enzima G6PD::6PGL de *Giardia lamblia*

Selección de inhibidores de la enzima fusionada G6PD::6PGL de Giardia lamblia

Los ensayos de detección de moléculas con efecto en la actividad de las enzimas fusionadas G6PD::6PGL de *Plasmodium falciparum* (Preuss et al., 2012a; Preuss et al., 2012b) y *Trichomonas vaginalis* (Martínez et al., 2022), se han utilizado para identificar compuestos inhibidores de la actividad de las proteínas. Tomando en cuenta estos antecedentes se evaluó el efecto *in vitro* de compuestos en la inactivación de la enzima G6PD::6PGL de *G. lamblia*. Se ensayo una biblioteca de 120 compuestos con estructuras similares a las moléculas informadas previamente por Preuss et al. (2012a), a concentración final de 400 µM. Los resultados mostraron cuatro compuestos químicos, denominados: CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2.

Estos cuatro compuestos redujeron la actividad del G6PD::6PGL fusionado del 70% al 98% de la actividad inicial. CMC-1, un compuesto bencilideno-barbitúrico, indicó el porcentaje de inhibición más alto, con un 98%, seguido de los 5-nitrotiazoles FLP-2, CNZ-7 y CNZ-8, con un 89%, 85% y 71.5 % de inhibición, respectivamente. Además, se determinó el efecto de los compuestos sobre la actividad de G6PD de *Homo sapiens* (*Hs*G6PD), se observó que los compuestos FLP-2 y CMC-1 redujeron la actividad inicial en alrededor de un 20% y un 34%, mientras que CNZ-7 y CNZ-8 redujeron la actividad de *Hs*G6PD en un 68% y un 43%, respectivamente. Es importante señalar que la inhibición de la enzima del parásito fue mayor que la reportada para enzima humana *Hs*G6PD, esta selectividad está marcada principalmente por los compuestos FLP-2 y CMC-1 (Tabla 3).

Tabla 3. Los compuestos de una biblioteca interna muestran una inhibición de más del 70 % en la enzima G6PD::6PGL fusionada en una concentración final de 400 µM.

Compuestos	G6PD::6PGL Inhibición (%) a (400 µM)	HsG6PD Inhibición (%) a (400 µM)	G6PD::6PGL IC_{50} (µM)
CNZ-7	85	68	150
CNZ-8	71	43	80
CMC-1	98	34	70
FLP-2	89	20	256
Nitazoxanida	100	ND	78

Evaluación in vitro de inactivación de la proteína fusionada G6PD::6PGL

Se seleccionaron los 4 compuestos con porcentaje de inhibición de la enzima G6PD::6PGL fusionada de *G. lamblia* mayor al 70%. Los compuestos mostraron la inactivación de la enzima G6PD humana en porcentaje menor. Con la finalidad de evaluar y analizar la concentración necesaria para medir el efecto de los compuestos en la actividad de la proteína fusionada, se determinaron los valores de IC_{50}. La Figura 6, muestra que a medida que se aumentó la concentración de cada uno de los compuestos, hubo disminución en la actividad residual de la proteína después de la incubación de 2 h a 37 °C. La actividad enzimática de la enzima *Gl*G6PD::6PGL indicó la pérdida del 100% cuando se incubó con 200 µM de CMC-1. Por otra parte, a la misma concentración, la enzima perdió el 78% de su actividad inicial con el compuesto CNZ-8, el 60 % con el compuesto CNZ-7 y el 40% de inhibición con FLP-2. A partir de los gráficos de datos de actividad residual, se determinaron los valores de IC_{50} (Figura 6).

Los valores determinados fueron 70 µM, 80 µM, 150 µM y 256 µM para CMC-1, CNZ-8, CNZ-7 y FLP-2, respectivamente (Tabla 3). Estos resultados indican que la enzima pierde la actividad más rápido con los compuestos CMC-1 y CNZ-8, mostrando un efecto más negativo sobre la actividad catalítica de la proteína fusionada G6PD::6PGL en concentraciones bajas. Finalmente, es importante mencionar que, previamente, Ramírez-Nava et al. (2021), informaron un valor de IC_{50} de 274 µM para el compuesto CNZ-7 en *Hs*G6PD, mientras que el valor de IC_{50} para la enzima fusionada G6PD::6PGL fue de 150 µM, lo que indica que este compuesto tiene una propiedad inhibitoria mayor hacia la enzima de *G. lamblia* con respecto a la enzima G6PD humana.

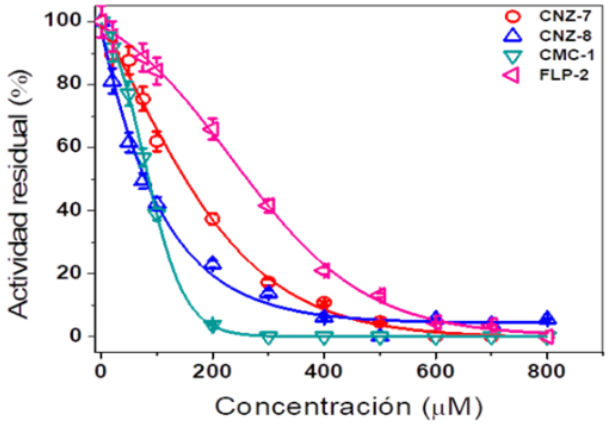


Figura 6. Efectos de los compuestos químicos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2 sobre la actividad de la enzima G6PD::6PGL. La proteína G6PD::6PGL se ajustó a 0.2 mg/mL y se incubó en presencia de diferentes concentraciones de compuestos (0–800 µM). Los ensayos se realizaron por triplicado y los datos representan la media ± error estándar.

Se realizó un ensayo de inactivación con las condiciones anteriores con el fármaco nitazoxanida (Tabla 3) como control positivo, se determinó el valor de IC_{50} con valor de 78 µM. Con este dato Martínez-Rosas et al. (2023), determinaron a la enzima fusionada G6PD::6PGL de *G. lamblia* como un blanco farmacéutico de la Nitaxozanida. Por su parte los compuestos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 Y FLP-2 mostraron valores de IC_{50} diferentes lo que probablemente se debió a las diferencias estructurales que presenta cada compuesto (Figura 7). Los cuatro compuestos evaluados inhibieron la actividad de G6PD::6PGL en diferentes grados, y el efecto inhibidor reveló una inhibición dependiente de la concentración (Figura 6). Los compuestos CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2 son derivados de los fármacos nitazoxanida, en su estructura presentan un anillo de nitrotiazol, CNZ-7 y CNZ-8 tienen un grupo urea, el compuesto FLP-2 tiene un sustituyente hexanamida y CMC-1 es un compuesto derivado del ácido barbitúrico (Figura 7).

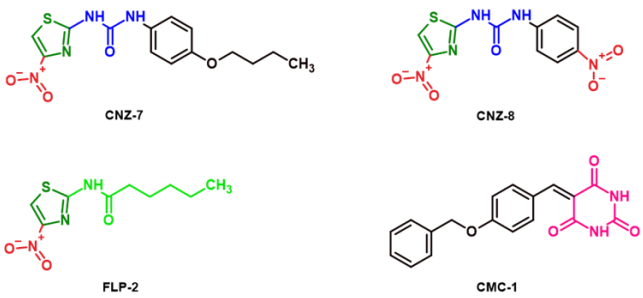


Figura 7. Las estructuras químicas de los compuestos inhibidores de la enzima G6PD >70%. CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2 son derivados de nitazoxanida. El anillo de tiazol se muestra en verde, el grupo nitro se muestra en rojo; el grupo urea se muestra en azul; el sustituyente hexanamida se muestra en verde claro; el anillo barbitúrico se muestra en rosa. Las estructuras químicas se generaron con el programa ChemSketch.

Constantes de inactivación (k_2) de los inhibidores de la proteína G6PD::6PGL

Se determinaron las constantes de inactivación de segundo orden (k_2), que representan la tasa de formación del complejo enzima-inhibidor de los cuatro compuestos seleccionados. Se calcularon las constantes de inactivación de pseudoprimer orden (k_1) midiendo las velocidades iniciales en cinco concentraciones fijas de compuestos entre intervalos de 0 y 120 minutos.

Como se observa en la Figura 8, los cuatro compuestos sintéticos mostraron una disminución exponencial única en la inactivación a lo largo del tiempo y tuvieron un efecto negativo sobre la actividad catalítica de la enzima.

Se observa que los valores de k_2 para CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2 fueron 0.97, 0.60, 1.88 y 0.82 M^{-1} s^{-1}, respectivamente. Por lo que es posible inferir que compuesto con valor de k_2 más alto fue CMC-1, lo que indica que es el compuesto que formó el complejo enzima-inhibidor más rápidamente seguido de los compuestos CNZ-7 y FLP-2. El valor k_2 fue de 1,88 M^{-1} s^{-1}.

Estos resultados indican que CMC-1 tiene el mejor valor de k_2 y puede unirse más rápido con la enzima fusionada G6PD::6PGL para formar el complejo enzima-inhibidor y así inactivar la enzima. Los cuatro compuestos seleccionados en este estudio son inhibidores de la proteína G6PD::6PGL fusionada y podrían continuar su evaluación como nuevos fármacos candidatos a antigiardiásicos.

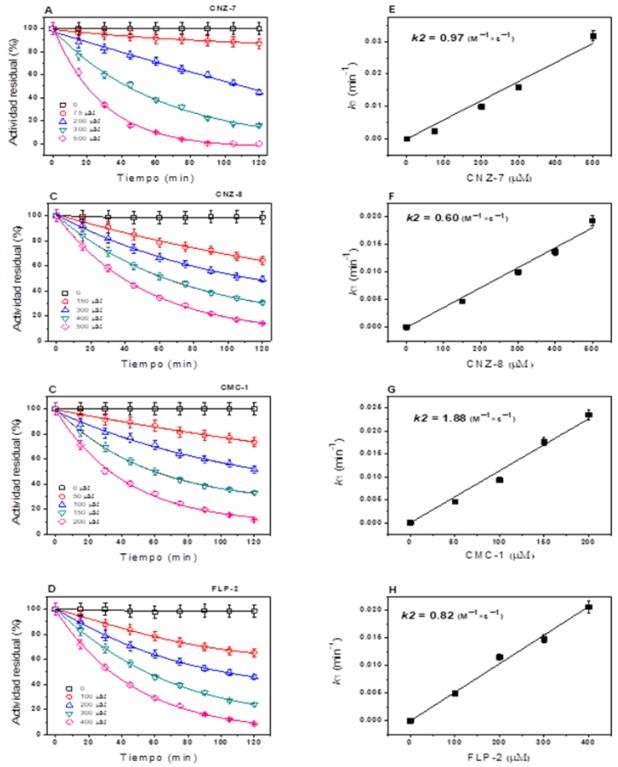


Figura 8. Actividad de la enzima G6PD::6PGL de *G. lamblia* en presencia de inhibidores químicos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2. A, C, D y G Curvas de concentración de compuesto seguido en el tiempo. B, D, E y H, ajuste de valores k_1. Los valores representan la media ± desviación estándar de tres experimentos independientes, con errores estándar inferiores al 5 %.

Evaluación del efecto de los inhibidores en la estructura terciaria de la proteína G6PD::6PGL de Giardia lamblia

Otra herramienta utilizada en la evaluación del efecto de moléculas en la estructura de las proteínas es el monitoreo de los cambios en la estructura terciaria a través de las propiedades de fluorescencia intrínsecas de la proteína. Por lo que se evaluó la fluorescencia intrínseca de los ocho residuos de triptófanos contenidos en cada monómero de la proteína G6PD::6PGL en ausencia o presencia de la concentración IC_{50} de cada compuesto. La fluorescencia intrínseca de la proteína nativa libre de compuestos mostró un pico con centro espectral a 343 nm, con una intensidad máxima de 874 unidades arbitrarias (a.u.) (Figura 9A), mientras que, en presencia de los compuestos, hubo reducción en el pico máximo de fluorescencia del 20 al 80% de la intensidad de la intensidad inicial. La Figura 9A, muestra que los cuatro compuestos seleccionados redujeron la intensidad de fluorescencia intrínseca en la proteína del parásito G6PD::6PGL de *G. lamblia*.

El compuesto que indujo cambios más significativos en la estructura terciaria de la proteína fue FLP-2, con una intensidad máxima de fluorescencia de 171 a.u., lo que corresponde una disminución del 80% respecto a la enzima libre del compuesto. CNZ-7 y CNZ-8 indujeron la segunda alteración más significativa en la enzima, con una pérdida de fluorescencia intrínseca del 67% con respecto a la enzima nativa libre de compuestos, donde la intensidad máxima de fluorescencia fue de 276 a.u. Por otro lado, CMC-1 mostró una intensidad de fluorescencia máxima de 695 a.u, lo que indica una reducción del 20%, en comparación con la enzima G6PD::6PGL libre del compuesto.

Además, se observó un corrimiento del espectro máximo de absorción del espectro rojo al azul en presencia de los compuestos CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2, lo que indica que la proteína se agrega y entierra los residuos de triptófano y quizá sea por ello por lo que la intensidad de fluorescencia de la proteína con los tratamientos disminuya.

Los resultados obtenidos indicaron que los cuatro compuestos causaron alteraciones en la estabilidad global de la proteína G6PD::6PGL y la unión de los compuestos indujeron un cambio en el microambiente de los residuos de triptófano, alterando el entorno secundario y tridimensional, ocasionando un efecto inhibidor de la actividad catalítica de la enzima.

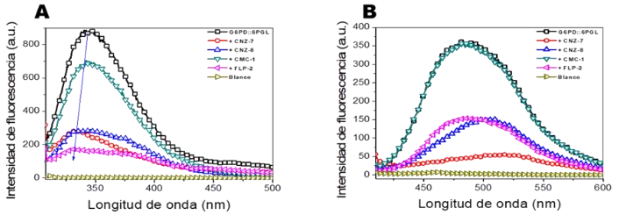


Figura 9. Espectros de emisión de fluorescencia de la enzima G6PD::6PGL. A. Espectros de fluorescencia intrínseca de la enzima G6PD::6PGL. B. Ensayos ANS de espectros de fluorescencia extrínseca, libres o con compuestos químicos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2. Los datos son la media de al menos tres experimentos independientes.

Posteriormente, se realizó el ensayo de fluorescencia extrínseca utilizando la fluorescencia de la sonda ANS, que ha sido ampliamente utilizada para determinar alteraciones de proteínas en presencia de un agente externo, que posee la característica de unirse a zonas hidrofóbicas expuestas en las proteínas que sufren alteraciones y al unirse fluórese como indicador de la unión en dichas zonas (Ramírez-Nava et al., 2019). La enzima se incubó con los cuatro compuestos 2 h a 37°C y se midió la fluorescencia extrínseca.

Como se observa en la Figura 9B, la enzima fusionada G6PD::6PGL en presencia de los compuestos CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2 mostró una disminución en la intensidad de la fluorescencia en comparación con la proteína sin compuesto; mientras que, el compuesto CMC-1 mostró el mismo patrón en intensidad de fluorescencia que la enzima nativa sin compuestos. El compuesto CNZ-7 fue el compuesto que causó mayor alteración en la estructura 3D de la proteína, con disminución del 85% en la intensidad de fluorescencia (52 a.u.), seguido de los compuestos CNZ-8 y FLP-2 (155 a.u.), donde se observó una disminución en la intensidad de fluorescencia del 56% respecto de la enzima G6PD::6PGL nativa, libre de compuesto. La disminución en la intensidad de la fluorescencia fue de más del 85%, lo que concuerda con la intensidad de la fluorescencia intrínseca observada, donde se determinó un cambio hacia el espectro azul, lo que indica que la enzima se agrega y no expone regiones hidrofóbicas enterradas después del tratamiento con los compuestos seleccionados, en consecuencia, la sonda ANS ya no puede unirse.

Con los resultados obtenidos fue posible determinar que, tanto en el análisis funcional como estructural, los cuatro compuestos seleccionados causaron la pérdida de actividad catalítica y alteraciones en la estructura terciaria de la proteína *Gl*G6PD::6PGL, indicando que son buenos candidatos para ser aplicados como fármacos antigiardiásicos experimentales.

Análisis de acoplamiento molecular para estimar la energía de unión de los compuestos

Los ensayos bioquímicos, indicaron que los compuestos, CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2, indujeron cambios que alteraron la funcionalidad y estructura de la enzima G6PD::6PGL. Por lo que se realizaron estudios computacionales adicionales para elucidar el posible mecanismo de acción a nivel molecular.

Se realizó un estudio de acoplamiento molecular para predecir las interacciones moleculares entre una proteína objetivo y los compuestos. El acoplamiento molecular sugirió que los cuatro compuestos tienen el potencial de internalizarse en las proximidades del sitio de unión al sustrato del dominio G6PD.

Las posiciones de unión previstas de CMC-1 se caracterizan por estar cerca de los sustratos $NADP^+$ y G6P, mientras que CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2 se encontraron cerca de la zona de interacción $NADP^+$ (Figura 10A). Los modelos de unión, CNZ-7 y CMC-1 fueron los compuestos que mostraron la energía libre de unión más favorable, con puntuaciones de -7.47 y -7.11 kcal/mol, respectivamente, en esta zona.

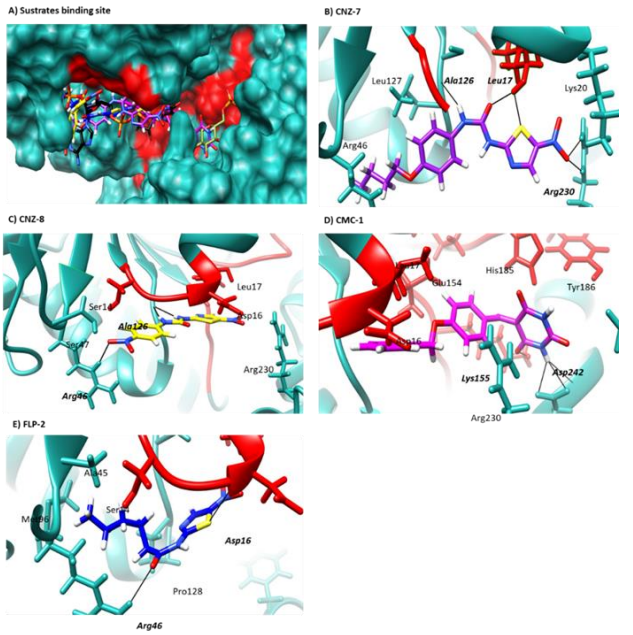


Figura 10. Acoplamiento molecular de los compuestos en el modelo G6PD::6PGL. **A.** Panorama general de las poses de unión previstas de CNZ-7 (púrpura), CNZ-8 (amarillo), CMC-1 (rosa) y FLP-2 (azul) en el área de unión de los sustratos. Las moléculas $NADP^+$ y G6P se muestran en colores negro y verde. Acercamiento a la zona de unión de, B. CNZ-7, C. CNZ-8, D. CMC-1 y (E) FLP-2. Los enlaces H se representan como líneas negras y los residuos de aminoácidos se muestran en negrita y cursiva.

Se predijo que CNZ-7 pudiera formar dos interacciones de enlaces H entre el grupo nitro del compuesto y Arg230, un puente de H con el grupo urea y Ala126, y dos puentes de H entre el grupo urea y la Leu17 (Figura 10B); este aminoácido fue ubicado como parte de la secuencia conservada GxxGDLA. Además, se determinó que CNZ-8 forma tres puentes de H, donde los grupos nitro y urea interactúan con Arg46 y Ala126, respectivamente (Figura 10C), mostrando una puntuación de -7.06 kcal/mol. Con respecto al compuesto CMC-1, la posición de unión prevista más estable forma tres enlaces H entre el anillo barbitúrico y Asp242 y un enlace H con Lys155 (Figura 9D).

Es importante indicar que Lys155 es parte de la secuencia conservada, EKPxG (residuos 154-158), que es crítica para el correcto posicionamiento del sustrato (G6P) y la coenzima ($NADP^+$) durante la reacción enzimática (Kotaka et al., 2005).

En cuanto al compuesto FLP-2, forma dos enlaces H (Figura 10E) con Asp16 y Arg46 y con un enlace de energía libre de -6.55 kcal/mol, siendo el compuesto con el valor de puntuación más bajo y el menos estable en esta zona.

Los resultados del acoplamiento sugieren que los compuestos de 5-nitrotiazol CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2 alteran la posición correcta del sustrato $NADP^+$, mientras que el compuesto bencilideno-barbitúrico CMC-1 altera el entorno del sitio de unión de ambos sustratos, $NADP^+$ y G6P, por lo que probablemente CMC-1 afecte en mayor grado la actividad de la enzima G6PD::6PGL, lo cual está relacionado con el valor de k_2 determinado para este compuesto (1.88 $M^{-1}s^{-1}$), que fue la constante más alta, seguido de CNZ-7 (0.97 $M^{1-}s^{-1}$).

Efecto de los compuestos en cultivos de trofozoítos de *Giardia lamblia*

Debido a que los cuatro compuestos evaluados ocasionaron alteraciones estructurales y funcionales en la enzima fusionada de *G. lamblia*, se decidió evaluar el efecto de los compuestos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2 en cultivos de trofozoítos del parásito. Se realizaron curvas dependientes de la concentración para evaluar la viabilidad de los trofozoítos de *G. lamblia* después de 48 horas de exposición a diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos. La Figura11A muestra las curvas de viabilidad de los trofozoítos obtenidas después de la exposición y se calcularon los valores de IC50. Los derivados de 5-nitrotiazol (CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2) mostraron la mejor actividad antigiardiásica, con valores de IC_{50} de 8.7, 15.2 y 15.3 µM, respectivamente (Tabla 4). Por otra parte, el compuestos CMC-1 derivado mostró un valor de IC_{50} de 24.1 µM.

La Figura 11B muestra el efecto que se presenta en cultivos tratados con fármacos utilizados en el tratamiento de la giardiasis, Nitazoxanida y Metronidazol, sin embargo, es importante mencionar que aunque los valores de IC_{50} determinados 4.8 y 4.2 µM respectivamente, son menores que los determinados para los compuestos evaluados, nos encontramos en la búsqueda de tratamientos alternativos debido al surgimiento de cepas de *G. lamblia* resistentes a los tratamientos convencionales por lo que se puede continuar con la evaluación de los compuestos CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2 como potenciales antigiardiásicos. La actividad giardicida determinada para los compuestos derivados del nitrotiazol, CNZ-7, CNZ-8 y FLP-2 probablemente también se deba a la presencia del grupo nitro en su estructura, el cual podría estar involucrado en el metabolismo redox del parásito, afectando la supervivencia de los trofozoítos.

Es importante mencionar que hay una fuerte discusión hacia la propuesta de compuestos con la presencia de grupos tiazol ya que se sugiere que son altamente reactivos por lo que exhiben alto potencial como prometedores agentes terapéuticos (Chadha et al., 2015; Naim et al., 2017).

Además, el efecto en el equilibrio redox se encuentra relacionado con la vía de las pentosas fosfato, vía donde participa la enzima G6PD y al ser un blanco de los compuestos es que observamos disminución en la viabilidad de los cultivos del parásito.

Tabla 4. Concentraciones de IC_{50} determinado para los compuestos seleccionados.

Compuesto	IC_{50} (µM)
	G. lamblia
CNZ-7	8.7
CNZ-8	15.2
FLP-2	15.3
CMC-1	24.1
Nitazoxanida	4.2
Metronidazol	4.8

Además, de que la vía contribuye al equilibrio redox y provee moléculas que participan en las vías de biosíntesis de nucleótidos y lípidos, lo que concuerda con estudios donde los autores han destacado la importancia de la enzima, como en la apoptosis y otros procesos como el cáncer, evaluando el uso de moléculas inhibidoras en la enzima y resultando en la muerte de las células cancerosas (Zhang et al., 2014).

Siguiendo esta línea de investigación, diferentes grupos de estudio han propuesto la enzima como una diana potencial en el tratamiento de diversas enfermedades, principalmente las provocadas por parásitos que presentan la fusión de los dominios G6PD y 6PGL (Martínez et al., 2022; Preuss et al., 2012a; Preuss et al., 2012b; Haeussler et al., 2019; Hernández-Ochoa et al., 2022).

El análisis de la enzima fusionada como diana farmacológica indica la importancia de esta proteína en todas las áreas de tratamiento de enfermedades parasitarias, tales como la malaria, tricomoniasis y giardiasis.

También, permite abrir la perspectiva hacia la búsqueda de nuevos tratamientos para enfermedades ocasionadas por parásitos que presentan esta enzima fusionada, ya que los organismos previamente mencionados no son los únicos que la poseen y curiosamente si los organismos que presentan dicha fusión son agentes causantes de alguna patología de relevancia económica y de salud pública.

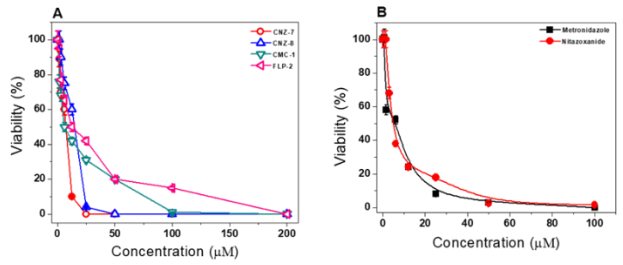


Figura 11. Actividad antigiardial de los compuestos. A. CNZ-7, CNZ-8, CMC-1 y FLP-2, y, B. metronidazol y nitazoxanida en *G. lamblia*. Los trofozoítos se incubaron en presencia de los compuestos durante 48 h a 37 °C con concentraciones crecientes de cada uno de los compuestos, y posteriormente se determinó la viabilidad de los trofozoítos. Los valores representan la media ± desviación estándar de tres experimentos independientes y los errores estándar de la media fueron inferiores al 5%.

Conclusiones

En el presente trabajo, los resultados obtenidos de la purificación y caracterización cinética de los dominios G6PD y 6PGL de la enzima fusionada permitieron inferir que ambas regiones individuales G6PD y 6PGL necesitan estar en su forma fusionada para poder realizar eficientemente su función fisiológica. Además, a través los ensayos enzimáticos y espectrometría de masas se determinó que los productos 6-fosfoglucono-δ-lactona y 6-fosfogluconato están presentes en el producto final de la catálisis de la enzima fusionada, por lo que es posible inferir que la G6PD fusionada no presenta un mecanismo de catálisis directo de un dominio a otro, si no que cada dominio realiza su actividad cinética independiente del otro dominio, aun así se demostró la relevancia de la fusión para en la catálisis de ambas proteínas. Después de demostrar la relevancia de la enzima fusionada en el parásito y de sus diferencias estructurales con la enzima humana se realizó la búsqueda de inhibidores selectivos de la enzima *Gl*G6PD::6PGL, encontrando 4 compuestos como posibles candidatos a antigiardiásicos (CNZ-7, CNZ-8, CMC-1, FLP-2) que demostraron inhibir la actividad de la enzima fusionada en mayor porcentaje al efecto ocasionado sobre la enzima G6PD humana, indujeron alteraciones estructurales y se determinó el efecto en la viabilidad de cultivos del parásito *G. l*amblia lo cual corrobora que funcionan como agentes tóxicos para los parásitos y es posible continuar con su caracterización para más adelante poder proponerlos como nuevos agentes giardicidas.

Agradecimientos

Agradecemos por el financiamiento al programa de Fondos Federales del Instituto Nacional de Pediatría, Ciudad de México, México (Recursos Fiscales para la Investigación INP 021/2022).

Referencias

Adam RD. (2001). Biology of *Giardia lamblia*. *Clin Microbiol Rev*., 14(3), 447-75. doi: 10.1128/CMR.14.3.447-475.2001.

Adam, R.D. (2021). *Giardia duodenalis*: Biology and Pathogenesis. *Clin Microbiol Rev.*,15;34(4):e0002419. doi: 10.1128/CMR.00024-19.

Brown, D.M., Upcroft, J.A., Upcroft, P. (1995). Free radical detoxification in *Giardia duodenalis*. *Mol Biochem Parasitol.,* 72(1-2):47-56. doi: 10.1016/0166-6851(95)00065-9.

Cacciò, S.M., Lalle, M., Svärd, S.G. (2018). Host specificity in the *Giardia duodenalis* species complex. *Infect Genet Evol*., 66:335-345. doi: 10.1016/j.meegid.2017.12.001.

Carter, E.R., Nabarro, L.E., Hedley, L., Chiodini, P.L. (2018). Nitroimidazole-refractory giardiasis: a growing problem requiring rational solutions. *Clin Microbiol Infect*., 24(1):37-42. doi: 10.1016/j.cmi.2017.05.028.

Chadha, N., Bahia, M.S., Kaur, M., Silakari, O. (2015). Thiazolidine-2,4-dione derivates: Programmed chemical weapons for key protein targets of various pathological conditions. *Bioorg. Med. Chem*., 23, 2953–2974. doi: 10.1016/j.bmc.2015.03.071.

Emery-Corbin, S.J., Su, Q., Tichkule, S., Baker, L., Lacey, E., Jex , A.R. (2021). In vitro selection of *Giardia duodenalis* for Albendazole resistance identifies a β-tubulin mutation at amino acid E198K. *Int J Parasitol Drugs Drug Resist*., 16:162-173. doi: 10.1016/j.ijpddr.2021.05.003.

Feng, Y., Xiao, L. (2011). Zoonotic potential and molecular epidemiology of Giardia species and giardiasis. *Clin Microbiol Rev.,* 24(1), 110-40. doi: 10.1128/CMR.00033-10.

Futamura, Y., Muroi, M., Osada, H. (2013). Target identification of small molecules based on chemical biology approaches. *Mol Biosyst*., 9(5):897-914. doi: 10.1039/c2mb25468a.

Ge, T., Yang, J., Zhou, S., Wang, Y., Li, Y., Tong, X. (2020). The Role of the Pentose Phosphate Pathway in Diabetes and Cancer. *Front Endocrinol (Lausanne*), 9;11:365. doi: 10.3389/fendo.2020.00365.

Gómez-Manzo, S., Terrón-Hernández, J., De la Mora-De la Mora, I., et al., (2014). The Stability of G6PD Is Affected by Mutations with Different Clinical Phenotypes. *Int. J. Mol. Sci*., 15(11), 21179-21201. doi.org/10.3390/ijms 151121179

Gómez-Manzo, S., Marcial-Quino, J., Vanoye-Carlo, A., et al., (2015). Mutations of Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase Durham, Santa-Maria and A+ Variants Are Associated with Loss Functional and Structural Stability of the Protein. *Int J Mol Sci*., 2;16(12):28657-68. doi: 10.3390/ijms161226124.

Gómez-Manzo, S., Marcial-Quino, J., Vanoye-Carlo, A., et al., (2016). Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase: Update and Analysis of New Mutations around the World. *Int. J. Mol. Sci.,* 17(12), 2069. doi.org/10.3390/ijms17122069

Grosdidier, A., Zoete, V., Michielin, O. (2011). SwissDock, a protein-small molecule docking web service based on EADock DSS. *Nucleic Acids Res*., 39, W270–W277. doi: 10.1093/nar/gkr366.

Guijarro-Castro, C. (2019). Metronidazole-induced encephalopathy: description of a case with radiological and anatomopathological findings. *Rev Neurol*., 16;69(6):264. Spanish. doi: 10.33588/rn.6906.2019264.

Halliez, M.C., Buret, A.G. (2013). Extra-intestinal and long term consequences of *Giardia duodenalis* infections. *World J Gastroenterol*., 21, 19(47):8974-85. doi:10.3748/wjg.v19.i47.8974.

Haeussler, K., Berneburg, I., Jortzik, E., Hahn, J., et al., (2019). Glucose 6-phosphate dehydrogenase 6-phosphogluconolactonase: characterization of the *Plasmodium vivax* enzyme and inhibitor studies. *Malaria journal*, 18(1)22. doi: 10.1186/s12936-019-2651-z.

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*. 27(24), 8902. doi: 10.3390/molecules27248902.

Jortzik, E., Mailu, B.M., Preuss, J., Fischer, M., Bode, L., Rahlfs, S., Becker, K. (2011). Glucose-6-phosphate dehydrogenase-6-phosphogluconolactonase: a unique bifunctional enzyme from *Plasmodium falciparum*. *The Biochemical journal,* 436(3), 641-50. doi: 10.1042/BJ20110170.

Kotaka, M., Gover, S., Vandeputte-Rutten, L., Au, S.W., Lam, V.M., Adams, M.J. (2005). Structural studies of glucose-6-phosphate and NADP+ binding to human glucose-6-phosphate dehydrogenase. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr.,* 61(5):495-504. doi: 10.1107/S0907444905002350.

Litleskare, S., Rortveit, G., Eide, G.E., Hanevik, K., Langeland, N., Wensaas, K.A. (2018). Prevalence of Irritable Bowel Syndrome and Chronic Fatigue 10 Years After Giardia Infection. *Clin Gastroenterol Hepatol*., 16(7), 1064-1072.e4. doi: 10.1016/j.cgh.2018.01.022.

Loderstädt, U., Frickmann, H. (2021). Antimicrobial resistance of the enteric protozoon *Giardia duodenalis* - A narrative review. *Eur J Microbiol Immunol (Bp*)., 11(2), 29-43. doi: 10.1556/1886.2021.00009.

Martínez-Rosas, V., Hernández-Ochoa, B., Morales-Luna L., et al., (2023). Nitazoxanide Inhibits the Bifunctional Enzyme GlG6PD::6PGL of *Giardia lamblia*: Biochemical and In Silico Characterization of a New Druggable Target. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(14): 11516. doi: 10.3390/ijms241411516.

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*, 9;27(4):1174. doi: 10.3390/molecules27041174.

Menezes, S.A., Tasca, T. (2023). Essential Oils and Terpenic Compounds as Potential Hits for Drugs against Amitochondriate Protists. *Trop Med Infect Dis*., 5;8(1):37. doi: 10.3390/tropicalmed8010037.

Mørch, K., Hanevik, K. (2020). Giardiasis treatment: an update with a focus on refractory disease. *Curr Opin Infect Dis.,* 33(5), 355-364. doi: 10.1097/QCO.00000 0000 0000668.

Morales-Luna, L., Serrano-Posada, H., González-Valdez, et al., (2018). Biochemical Characterization and Structural Modeling of Fused Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase-Phosphogluconolactonase from *Giardia lamblia*. *International journal of molecular sciences,* 19(9), 2518. doi:10.3390/ijms19092518.

Morales-Luna, L., Hernández-Ochoa, B., Martínez-Rosas V., et al., (2021a). Cloning, purification, and characterization of the 6-phosphogluconate dehydrogenase (6PGDH) from *Giardia lamblia*. *Mol Biochem Parasitol*., 244:111383. doi: 10.1016/j.molbiopara.2021.111383.

Morales-Luna, L., González-Valdez, A., Hernández-Ochoa, B., et al., (2021b). Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase::6-Phosphogluconolactonase from the Parasite *Giardia lamblia*. A Molecular and Biochemical Perspective of a Fused Enzyme. *Microorganisms.* 7;9(8):1678. doi: 10.3390/microorganisms9081678.

Mirdita, M., Schütze, K., Moriwaki, Y., Heo, L., Ovchinnikov, S., Steinegger, M. (2022). ColabFold: making protein folding accessible to all. *Nat Methods*, 19(6):679-682. doi: 10.1038/s41592-022-01488-1.

Naim, M., Jahangir, M., Ahmad, et al. (2017). Therapeutic journey of 2,4-thiazolidinediones as a versatile scaffold: An insight into structure activity relationship. *Eur. J. Med. Chem*., 218–250. doi: 10.1016/j.ejmech.2017.02.031

Pettersen, E.F., Goddard, T.D., et al., (2004). UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and análisis. *Journal of computational chemistry*, 25, 1605-1612. doi: 10.1002/jcc.20084.

Preuss J, Maloney P, et al., (2012a). Discovery of a *Plasmodium falciparum* glucose-6-phosphate dehydrogenase 6-phosphogluconolactonase inhibitor (R,Z)-N-((1-ethylpyrrolidin-2-yl)methyl)-2-(2-fluorobenzylidene)-3-oxo-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]thiazine-6-carboxamide (ML276) that reduces parasite growth in vitro. *Journal of Medicinal Chemistry,* 55(16), 7262-72. doi: 10.1021/jm300833h.

Preuss, J., Hedrick, M., Sergienko, E., et al., (2012b). High-throughput screening for small-molecule inhibitors of *plasmodium falciparum* glucose-6-phosphate dehydrogenase 6-phosphogluconolactonase. *Journal of biomolecular screening* 17,6:738-51. doi:10.1177/1087057112442382

Ramírez-Nava, E.J., Ortega-Cuellar, D., et al., (2019). Molecular Cloning and Exploration of the Biochemical and Functional Analysis of Recombinant Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase from Gluconoacetobacter diazotrophicus PAL5. *International Journal of Molecular Sciences,* 24;20(21):5279. doi: 10.3390/ijms20215279.

Ramírez-Nava, E.J., Hernández-Ochoa, B., Navarrete-Vázquez, G., et al., (2021). Novel inhibitors of human glucose-6-phosphate dehydrogenase (HsG6PD) affect the activity and stability of the protein. *Biochim Biophys* Acta Gen Subj., 1865(3):129828. doi: 10.1016/j.bbagen.2020.129828.

Shams, G.D., Fouad, A.A., Noha, N. (2018). Nitazoxanide Adverse Effects on Biochemical Markers of Liver & Kidney Injury and Antioxidant Enzymes on Rats. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences,* 7(4):1-6. ISSN : 2277-3657

Stincone, A., Prigione, A. et al., (2015). The return of metabolism: biochemistry and physiology of the pentose phosphate pathway. *Biol Rev Camb Philos Soc*., 90(3):927-63. doi: 10.1111/brv.12140.

Stover, N.A., Dixon, T.A., Cavalcanti, A.R. (2011). Multiple independent fusions of glucose-6-phosphate dehydrogenase with enzymes in the pentose phosphate pathway. *PLoS One,* 6(8), e22269. doi: 10.1371/journal. pone.0022269.

Swinney, D.C. (2013). Phenotypic vs. target-based drug discovery for first-in-class medicines. *Clin Pharmacol Ther.,* 93(4):299-301. doi: 10.1038/clpt.2012.236.

Williams, C.J., Headd, J.J., et al., (2018). MolProbity: More and better reference data for improved all-atom structure validation. *Protein Science*, 27, 293-315. https://doi: 10.1002/pro.3330.

Zhang, C., Zhang, Z., Zhu, Y., Qin, S. (2014). Glucose-6-phosphate dehydrogenase: a biomarker and potential therapeutic target for cancer. *Anticancer Agents Med Chem.,* 14(2):280-9. doi: 10.2174/187152061131366 60337.

Biotecnología

Fitorremediación como una alternativa biotecnológica para la remediación del suelo agrícola contaminado por atrazina

Jaime Flores Nataly, Espinoza-Castañeda Marisol*, Cruz Colín María del Rocío, Castañeda Briones María Teresa

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: maesca@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-1741-6569

Recibido:
26/abril/2024

Aceptado:
11/noviembre/2024

Palabras clave:
Fitorremediación,
atrazina,
suelo

Keywords:
Phytorremediation,
atrazine,
soil

RESUMEN

La presencia de atrazina en los suelos agrícolas mexicanos retrasa su regeneración y causa repercusiones en la salud, por ello, el desarrollo de alternativas biotecnológicas favorecería su recuperación. Esta investigación tuvo como finalidad conocer sí el Raigrás criollo tiene capacidad de degradar atrazina y el efecto que le causaría la adición de nutrientes. La caracterización del suelo, así como la cuantificación de atrazina presente en la planta y el remanente del suelo fueron claves para la obtención de resultados favorables, alcanzando una degradación de 56%, además, se encontró que en las plantas se incrementó el desarrollo radicular, por lo cual las raíces de la planta acumularon 11.49 mgL^{-1} de atrazina. Entre las propiedades que aportaron los nutrientes se encuentra el aumento en la longitud de las hojas, la promoción, desarrollo y engrosamiento radicular, con eso se confirmó que el Raigrás criollo posee cualidades fitorremediadoras.

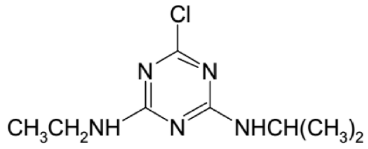
ABSTRACT

The presence of atrazine in mexican agricultural soils delays their regeneration and causes repercussions on health, therefore, the development of biotechnological alternatives would favor their recovery. The purpose of this research was to know if ryegrass has the capacity to degrade atrazine and the effect that the addition of nutrients would cause. The characterization of the soil, as well as the quantification of atrazine present in the plant and the remainder of the soil were key to obtaining favorable results, reaching a degradation of 56%, in addition, it was found that root development increased in the plants, therefore, the roots of the plant accumulated 11.49 mgL^{-1} of atrazine. Among the properties provided by the nutrients is the increase in the length of the leaves, the promotion, development and root thickening, which confirms that ryegrass has phytoremediation qualities.

Introducción

La agricultura es una actividad primaria para el desarrollo económico y como principal proveedor de productos alimenticios, en México es más que un sector productivo, pues también implica una gran contribución cultural. No obstante, para mantener la demanda actual de consumo, se han empleado diversas prácticas que comprometen la regeneración natural del suelo; una de las principales es el uso desmedido de pesticidas, ya que estas sustancias pueden causar la acumulación de nitratos y metales pesados, así como el deterioro de la tierra de labranza, además de bioacumulación y aparición de plagas, sin mencionar que el suelo tarda aún más en reestablecer sus características idóneas para la realización de actividades agrícolas. Las consecuencias a la salud humana son un factor más a considerarse, pues los pesticidas afectan los sistemas nervioso y endócrino, causan enfermedades crónicas como cáncer y defectos de nacimiento (Silveira-Gramont et al., 2018).

Uno de los pesticidas más utilizados para eliminar malas hierbas de los cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar y trigo; es la atrazina (ATZ), que posee una estructura de triazina clorada (Figura 1), lo cual la hace altamente eficaz en este propósito, este herbicida se considera altamente influyente en el suelo y en los organismos presentes en él y para considerarlo apto debe mantenerse en contacto con el suelo por un periodo considerable, lo que produce la formación de residuos vinculados, resistentes a los procesos de extracción (Baba, 2016).



Fdigura 1. Estructura química de la atrazina.

Actualmente es el pesticida más utilizado a nivel mundial con un consumo anual que se encuentra entre 7000 a 9000 ton (Chang et al., 2022), en México su uso ha incrementado a pesar de su falta de regularización (Raffa & Chiampo, 2021). Aunque no es común que se acumule en los alimentos (Zhang et al., 2022), el efecto que cause al ingerirse dependerá de la cantidad, para evitar contraindicaciones se recomienda el uso de protección personal adecuado al momento de aplicarla.

Con la finalidad de incrementar el uso de buenas prácticas que desarrollen la agricultura sostenible y mantengan la seguridad alimentaria, así como el aprovechamiento de los recursos naturales, se ha promovido el uso de biotecnologías para la remediación de suelos contaminados con pesticidas.

Al ser ecológica, económica y de bajo impacto ambiental, la fitorremediación resulta ser una opción viable porque es una técnica asistida por plantas y comúnmente utilizada en el saneamiento de sitios contaminados a través de diversos mecanismos como fitodegradación, fitoestabilización, fitovolatilización, fitoinmovilización y rizodegradación (Lim et al. 2016; Antoniadis et al. 2017; Liu et al. 2018)

El Raigrás criollo (*Lolium multiflorum Lam*) es una especie de pasto que se encuentra de manera silvestre en diversas regiones de México, se produce por semilla con una excelente tasa de germinación y posee alta capacidad fitorremediadora (He et al., 2019), estas características la posicionan como una especie ideal para esta investigación, además, se ha demostrado que variedades de la misma familia (poáceas) realizan una exitosa eliminación de herbicidas, ya que pueden acelerar su degradación en el suelo (Aguiar et al., 2020).

Al implementar la bioestimulación asistida se espera que la adición de nutrientes promueva la degradación del contaminante aumentando la eficiencia de la fitorremediación (Caballero, 2022).

Metodología

El análisis del suelo permite conocer su estado actual, el uso que se le puede dar, la vegetación que puede desarrollarse basándose en el grado de fertilidad, así como las condiciones adversas que puedan afectar los cultivos y para monitorear de forma regular los cambios que ocurren a causa de la explotación agrícola, al igual que los efectos residuales de la aplicación de pesticidas y fertilizantes. Durante la investigación, los suelos A y B se caracterizaron antes de realizar el acondicionamiento con ATZ, una vez realizado y posteriormente en dos ocasiones ya iniciados los ensayos, en la semana 4 y 8.

Curva patrón de atrazina

Se prepararon 8 soluciones con metanol (CH_3OH) y "Gesaprim", que es un producto comercial de uso agrícola y contiene 90% de ATZ; se en un rango de concentración de 0 a 70 mgL^{-1}, con incrementos de 10 mgL^{-1}, Por triplicado, siendo el CH_3OH el blanco. Posteriormente se colocaron 300 µL de cada solución en una placa de pocillos y se leyeron en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 262 nm, con los datos obtenidos se realizó una curva patrón de absorbancia VS concentración de ATZ.

Prueba de fitotoxicidad

Se preparó una suspensión 1:5 con suelo seco acondicionado con 60 mgL^{-1} de ATZ y agua del grifo, se agitó por 20 min, transcurrido este tiempo se dejó sedimentar.

Simultáneamente se prepararon cajas Petri con 10 semillas distribuidas sobre un papel filtro Whatman No. 1 de las especies seleccionadas; Pasto Bermuda, Pasto Raigrás criollo y Trébol rojo, estas semillas se regaron con 4 mL del extracto de suelo obtenido previamente a partir de la suspensión. Se dejaron germinar por 7 días en un sitio oscuro y a temperatura ambiente. Los testigos se prepararon siguiendo el mismo procedimiento, pero se regaron únicamente con 4 mL de agua del grifo.

Después de 7 días se contaron las semillas germinadas de cada caja, incluidos los testigos y se determinó el porcentaje de germinación con la Ecuación 1.

Ecuación 1. Porcentaje de germinación relativo.

$$PGR = \frac{semillas\ germinadas\ en\ el\ extracto}{semillas\ germinadas\ en\ el\ testigo} x\ 100$$

Dónde: PGR es el porcentaje de germinación relativo.

Caracterización del suelo

Se determinó la acidez mediante la resuspensión en agua de una muestra de suelo (1:2), la cual se colocó en agitación durante 10 min a 1,500 rpm y se dejó sedimentar durante otros 15 min para su posterior lectura, con base al valor obtenido se obtuvo su clasificación de acuerdo a la norma.

Partiendo del dato de pH se identificó el método correcto para la extracción de fósforo (Bray-Kurtz) para suelos ácidos, primeramente se realizó una curva de calibración de fósforo con concentraciones de 0-5 mgL^{-1}, para lo cual se pesaron 2.5 g de suelo en un vaso de almacenamiento y se adicionaron 25 mL de solución extractora, esto se colocó en agitación 5 min a 2,600 rpm y después se tomó una alícuota de 1.5 mL para centrifugarse durante 5 min a 1,200 rpm, el sobrenadante se colocó en un matraz volumétrico con 5 mL de solución reductora y se aforó con agua destilada a un volumen de 10 mL, transcurridos 30 min se tomaron 300 µL para realizar su lectura en placa de 96 pocillos a una λ= 862 nm por triplicado, por último, se calculó la concentración de fósforo con la ecuación de la pendiente.

Para determinar el porcentaje de materia orgánica se colocó 0.1 g de suelo en un matraz Erlenmeyer con 2 mL de una solución de dicromato de potasio 1 N en constante agitación, después se agregaron 4 mL de ácido sulfúrico concentrado, esto se dejó reposar por 30 min y posteriormente se adicionaron 40 mL de agua destilada, 1 mL de ácido fosfórico y 5 gotas del indicador difenilamina. Estas muestras se titularon con una solución de sulfato ferroso 1 M y se realizaron los cálculos correspondientes.

Para ello, se sustituyeron los valores obtenidos de la titulación en la Ecuación 2, con lo que se obtuvo el porcentaje de carbono orgánico, este dato fue indispensable para subsecuentemente calcular el porcentaje de materia orgánica con la Ecuación 3.

Ecuación 2. Cálculo para determinar carbono orgánico.

$$\%\ Carbono\ orgánico = \frac{B - T}{g} x\ Nx\ 0.39$$

Dónde:

B= volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (mL)

T= volumen de sulfato ferrosos gastado para valorar la muestra (mL)

N= normalidad exacta del sulfato ferroso g= peso de la muestra empleada (g)

Ecuación 3. Cálculo para determinar materia orgánica.

$$\%\ Materia\ orgánica = \%C.O.x\ 1.724$$

La prueba de nitrógeno inorgánico se realizó destilando una alícuota de 20 mL de los extractos del suelo procedentes de la resuspensión de 5 g de suelo con 50 mL de cloruro de potasio 2 N, que se agitaron por 1 h, ésto se recuperó del destilador en un vaso de precipitados con 10 mL de solución de ácido bórico hasta completar 30 mL y posteriormente se tituló con una solución de ácido sulfúrico 0.005 N hasta lograr un vire a rosa tenue.

Los parámetros para realizar la caracterización del suelo se realizaron conforme a lo que indica la NOM-021-SEMARNAT-2000 en el apartado 5.1 “Determinación de la fertilidad del suelo”.

Acondicionamiento del suelo

Se adquirieron dos muestras de suelo de invernadero, una de 14 Kg (suelo A) y otra de 12 Kg (suelo B), ambas se esterilizaron (por separado) a 200°C y 15 psi por 15 min, después se les agregó fertilizante TRIPLE 17 y para conformar el sustrato, fibra de coco y tezontle.

Para el suelo A, la adición de Gesaprim se realizó regándolo con una solución de 7 g de ATZ en 1 L de agua de grifo, se homogeneizó y se dejó reposar por 3 días para posteriormente determinar la concentración inicial del contaminante, era indispensable mantenerla por debajo de 70 mgL^{-1}, ya que es el valor máximo de la curva patrón. Por otra parte, para el suelo B, se requirió de una concentración menor, que no superara los 50 mgL^{-1}, debido a dos factores importantes; la reacción del Raigrás criollo ante la presencia de ATZ en ensayos previos y a la diversidad que puede existir en el campo de acumulación del pesticida.

Periodo de fitorremediación

El porcentaje de germinación relativo fue indispensable para la selección de la planta con la cual se trabajaría esta investigación, debido a su adaptabilidad y capacidad de germinación en un medio en presencia de ATZ, el estudio se llevó a cabo con pasto de variedad Raigrás criollo.

Se realizaron 4 ensayos , los cuales se distribuyeron como se indica en la tabla 1, para aquellos que se conformaron con planta, se emplearon 12 macetas para cada uno, estas contenían 200 g de suelo previamente acondicionado y semillas de pasto Raigrás, a uno de estos se le aplicó bioestimulación. Cada dos semanas, durante dos meses, se tomarían 3 ejemplares, de los cuales se cuantificaría la ATZ en el suelo y en las plantas.

Para los ensayos que se realizarían únicamente con suelo; se destinaron 9 macetas para cada uno, que contenían 200 g de éste, acondicionado anticipadamente, la cuantificación de ATZ se realizó en las semanas 2, 4 y 8 requiriéndose 3 macetas en cada ocasión, en la mitad de las macetas se aplicó bioestimulación.

Tabla 1. Conformación de los ensayos realizados.

No. De Ensayo	Suelo	Planta	Bioestimulación
1	200g A	X	
2	200g B	X	X
3	200g A		
4	200g B		X

A: suelo acondicionado, se utilizó en los ensayos 1 y 3.
B: suelo acondicionado, se utilizó en los ensayos 2 y 4.

Bioestimulación

La adición de nutrientes esenciales al suelo ayuda al crecimiento de la vegetación, y con la finalidad de favorecer el desarrollo de microorganismos y promover la velocidad de degradación de la atrazina, se bioestimularon dos de los ensayos realizados (2 y 4), para ello, se regaron periódicamente 12 macetas con Raigrás criollo y 9 macetas que contenían únicamente suelo con una solución de fertilizante “Grogreen” y agua de grifo, la cual se preparó conforme a las especificaciones del fabricante.

Cuantificación de atrazina

Para poder determinar la existencia de la disminución en la concentración de ATZ, se cuantificó tanto en el suelo como en la biomasa del pasto cada dos semanas durante un periodo de ocho semanas.

Atrazina presente en la planta

Se adecuó la metodología propuesta por (Pérez et al., 2022), para ello se pesaron los tejidos vegetales separados en dos secciones, tallos con hojas y raíces, se dejaron secar en horno de calor seco a 55°C por 48 h, posteriormente se molieron en el mortero hasta obtener un polvo. Los tejidos ya triturados se colocaron por separado en tubos para centrífuga con 5 mL de metanol, se agitaron en Vórtex por 30 s a alta velocidad y posteriormente se agitaron durante 60 min a 26000 rpm. Se sonicaron por 30 min a 37 kHz y temperatura ambiente, después se centrifugaron a 3000 rpm durante 30 min en 2 ocasiones combinando los extractos y finalmente se evaporaron hasta obtener un volumen final aproximado de 0.5 mL. Por último, se reconstituyeron los extractos con 1 mL de metanol y se midieron en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 262 nm, por triplicado.

Atrazina remanente en el suelo

Para determinar la cantidad de atrazina degradada por el suelo, se tomó una muestra de 10 g de éste cada dos semanas por un periodo de dos meses, la cual se resuspendió en 20 mL de metanol y se colocó en agitación por 22 h. Después se dejaron reposar por 30 min y transcurrido este tiempo se tomó una alícuota de 300 µL del sobrenadante, la cual se colocó en una placa de 96 pocillos y posteriormente se determinó su absorbancia a una λ = 262 nm.

Resultados y discusión

Curva patrón de atrazina

Una vez que se realizó la curva patrón de ATZ, se obtuvo la Figura2, de la cual, la ecuación de la recta fue indispensable para determinar la concentración de la ATZ presente en las muestras de suelo y en la biomasa del Raigrás.

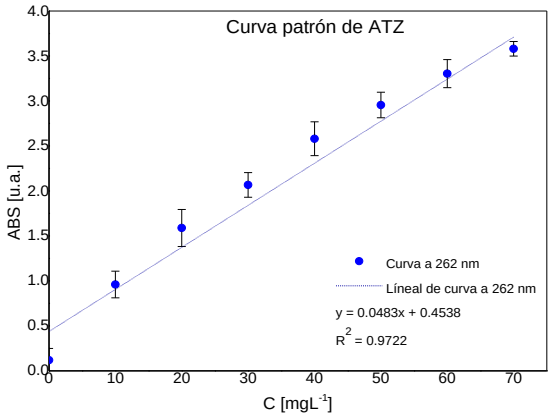


Figura 2. Curva patrón de ATZ realizada de 0-70 mgL^{-1}.

También se calculó la concentración inicial de ATZ en los suelos, las cuales fueron, para el suelo A: 68.37 mgL^{-1} y para el suelo B: 42.571 mgL^{-1}.

Prueba de fitotoxicidad

Se estimó el porcentaje de semillas viables y que podrían convertirse en plantas que se reproducirán si se les siembra en las condiciones de campo apropiadas. Los datos obtenidos con la tabla 2 y como lo indican los datos obtenidos, el Raigrás criollo resultó obtener el porcentaje más alto de germinación, por lo cual fue la planta seleccionada para desarrollar esta investigación. Para determinar la concentración presente en el suelo y plantas después del proceso de fitorremediación.

Tabla 2. Porcentaje de germinación relativo de las semillas seleccionadas.

Raigrás	Bermuda	Trébol
90%	0%	71.4%

Caracaterización del suelo

Para iniciar con la caracterización del suelo, se realizó la determinación de la acidez, en la **¡Error! No se e ncuentra el origen de la referencia.**3 se muestra que este parámetro aumenta con respecto al tiempo, principalmente en el ensayo 1 que contiene Raigrás ya que el suelo se tornó de moderadamente ácido a neutro, esto puede ser causa de la adición de Gesaprim dado que en los ensayos 1 y 3 se utilizó una alta concentración de ATZ, lo cual se corrobora con el comportamiento que muestra la gráfica respecto al suelo correspondiente al ensayo 3.

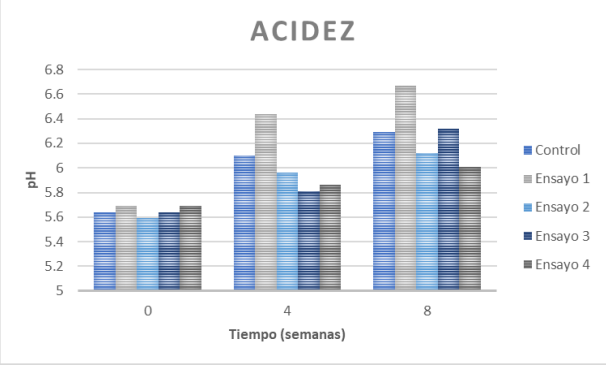


Figura 3. Comportamiento de la acidez en los 4 ensayos realizados por 8 semanas.

Con respecto a los ensayos 2 y 4, que se bioestimularon, también mostraron un incremento y aunque fue significativo, el suelo se mantuvo moderadamente ácido. Esto se atribuye a que la concentración inicial de ATZ fue menor con respecto a los ensayos anteriores y a la adición de nutrientes (N, P y K) presentes en el fertilizante empleado en la bioestimulación.

En las pruebas de extracción de fósforo (Figura 4) realizadas antes de iniciar las 8 semanas de cada ensayo y durante ese periodo, los valores obtenidos fueron bastante similares manteniendo el parámetro en un nivel exceptuando a aquellos en los que se aplicó bioestimulación, puesto que esta acción incrementó el valor al acondicionarse el suelo por la constante adición de fertilizante, que posteriormente fue disminuyendo, siendo los valores más bajos con respecto a las barras que representan al completar las 8 semanas.

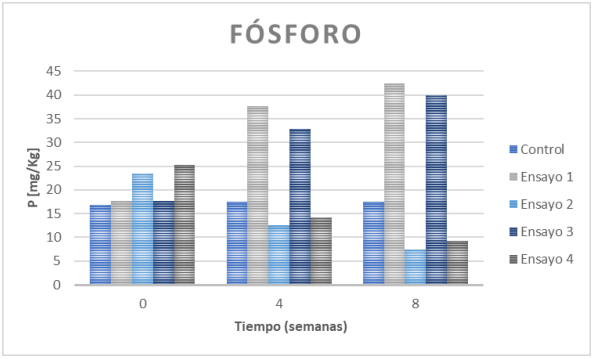


Figura 4. Comportamiento del fósforo extraído de las muestras de suelo.

El suelo, en todo momento mostró un contenido de materia orgánica alto, el cual notoriamente incrementó al transcurrir el tiempo de duración de los ensayos, en la figura 5 se distingue fácilmente que en la semana 8 los ensayos 2 y 4 superan ligeramente el límite de la línea que corresponde al 6% de materia orgánica, lo que indica que este parámetro se modificó a muy alto.

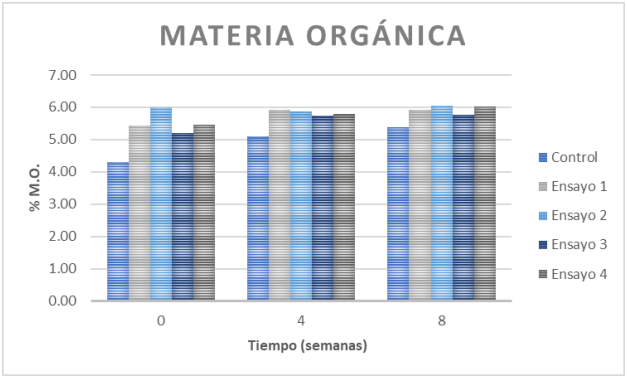


Figura 5. Tendencia del porcentaje de materia orgánica presente en los ensayos.

Este cambio puede estar, de cierto modo, influenciado por el riego constante, ya que, la humedad es un factor importante para la presencia de microorganismos en el suelo que causan la liberación de nutrientes que se encuentran en exceso (P, N y S), en formas que pueden ser usadas por las plantas, por lo cual resulta congruente que estos dos ensayos cuenten con la mayor cantidad de materia orgánica, debido a que el análisis presentado en la muestra en la semana cero un alto contenido de fósforo, el cual posteriormente disminuyó, precisamente porque fue asimilado por las plantas y microorganismos bioestimulados.

Los resultados obtenidos al finalizar las pruebas de nitrógeno inorgánico que se representan en la figura 6, en la mayoría de los ensayos, indican un valor referente muy alto que incluso incrementó al finalizar las 8 semanas, la acumulación de este nutriente podría deberse a que no se asimiló adecuadamente, además, está asociado al contenido de materia orgánica, pues de ésta aproximadamente el 2% son compuestos inorgánicos, por ende; al contar un alto contenido de materia orgánica, es de esperarse que el nitrógeno arroje valores altos. Además, el exceso de nitrógeno en el suelo promueve la acidez del mismo, causa descompensación en los nutrientes y se pierde la diversidad del hábitat, por lo que, en el caso de emplear bioestimulación en la parcela, se recomendaría realizarlo con un fertilizante con bajo contenido de este nutriente.

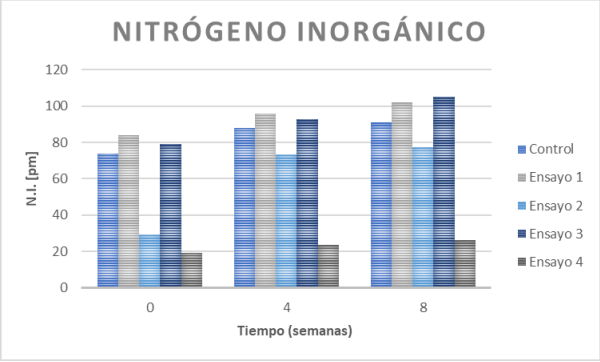


Figura 6. Comportamiento del nitrógeno inorgánico durante las 8 semanas de los ensayos.

Concentración de atrazina remanente en suelo

Durante las semanas en que se desarrolló la experimentación, la experimentación, la disminución del contaminante tuvo un decremento considerable con respecto a la C_0.

Los ensayos 1 y 3, se realizaron al mismo tiempo. La tendencia de ambos con respecto al cambio de concentración de ATZ, se observa en la figura 7.

Aunque el remanente de ATZ del ensayo 1, correspondiente a la fitorremediación con Raigrás criollo fue menor respecto al ensayo 3, que únicamente contenía suelo. Esto demuestra que la presencia de Raigrás criollo es indispensable para la obtención de mejores resultados (Figura 7).

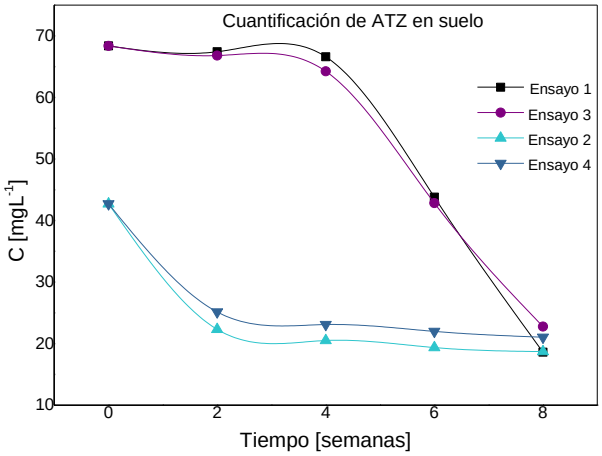


Figura 7. Tendencia de la ATZ cuantificada en los suelos de los ensayos.

Los ensayos 2 y 4 se llevaron a cabo análogamente, y de igual forma el que incluía Raigrás demostró una mayor disminución en la concentración de ATZ. En general, los resultados alcanzados son un indicativo de que el suelo por sí solo puede degradar la ATZ, sin embargo, aquellos ensayos que contenían planta, además de degradar ATZ por parte del suelo, el Raigrás la removió, siendo menor el remanente de pesticida después de 8 semanas.

Concentración de atrazina presente en planta

Las curvas correspondientes al ensayo 1 (en color negro y rojo) que se presentan en la figura 7 indican la cantidad de ATZ que se acumuló en el Raigrás criollo sin bioestimulación, en sus partes aéreas (tallos con hojas) y subterráneas (raíces), claramente se aprecia que el contaminante se concentró en los tallos-hojas, acumulando hasta 9.42 mgL^{-1}.

Cuando esto ocurre, se está llevando a cabo la técnica de fitodegradación, esto puede deberse a que el área superficial de tallos-hojas es mayor respecto a las raíces, por lo que se infiere, que para este ensayo el Raigrás tiene la capacidad de fitodegradar ATZ en concentraciones menores a 70 mgL^{-1}.

Cabe mencionar que la C_0 de este proceso de fitorremediación fue de 68.37 mgL^{-1}, lo cual provocó un cambio de coloración en las plantas, tornándose amarillentas y aceleró su marchitez.

Por el contrario, en el ensayo 2 (curvas azul y rosa), es notable que las raíces extrajeron mayor cantidad del pesticida (11.49 mgL^{-1}) con respecto a lo que se acumuló en tallos-hojas (6.47 mgL^{-1}).

Es así como la influencia del bioestimulante se hace presente, ya que la adición de nutrientes influye en el metabolismo y desarrollo de las plantas, siendo el fósforo el elemento que estimula el desarrollo radicular, el cual se asimiló correctamente, pues en la figura 8 se nota claramente la disminución de éste siendo su valor final menor a 10 $mgKg^{-1}$. Además, los microorganismos presentes provenientes del agua de riego también se benefician, puesto que mejoran la permeabilidad y porosidad del suelo, por consiguiente, mejora el flujo de agua, la aireación de los suelos y la captación de nutrientes por parte de las raíces.

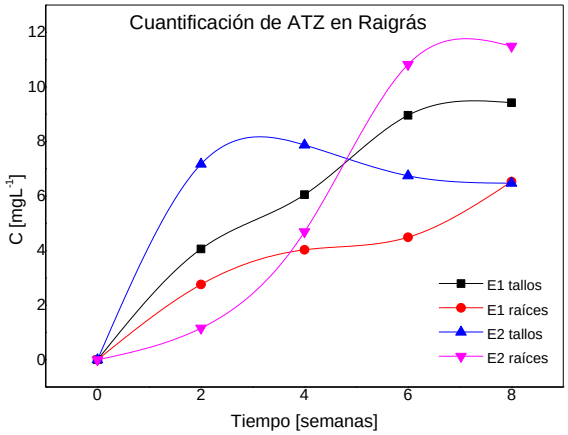


Figura 8. Comportamiento de la ATZ cuantificada en las plantas de los ensayos.

Conclusiones

De acuerdo con la información obtenida correspondiente al contenido de nitrógeno y fósforo de las muestras de suelo, que incrementan en los ensayos 2 y 4, se justifica con la bioestimulación, debido a que se realizó con un fertilizante que los contiene. El hecho de que en los ensayos el contenido de materia orgánica incrementara, resulta favorable, pues esto facilita la retención de humedad, y en conjunto con el ligero incremento de acidez promueve la asimilación de nutrientes.

En general, durante el periodo en el cual se llevaron a cabo los ensayos, desde el momento de su acondiconamiento, los suelos A y B poseen valores mayores en los parámetros con respecto al control, lo cual podría ser a causa de la presencia de ATZ y la adición de fertilizante. En el caso especial del fósforo y nitrógeno, los incrementos representarían su falta de asimilación por parte de la planta.

La degradación en el suelo del herbicida ocurrió de forma satisfactoria en todos los ensayos, sin embargo, al finalizar el estudio, se observó que la mejor respuesta se dio en aquellos que incluían planta, ya que la concentración de ATZ disminuyó en el suelo con bioestimulación un 56%, y en el suelo sin bioestimulación 73%, sin embargo, se debe considerar que en el suelo sin bioestimulación la C_0 fue mayor.

La bioestimulación desempeñó un papel importante puesto que en el ensayo 2, se observó una reacción favorable por parte de Raigrás criollo, siendo el experimento en el cual se eliminó la mayor cantidad de ATZ, concentrándose 11.49 mgL^{-1} en las raíces y 6.47 mgL^{-1} en los tallos-hojas, al ser bioestimuladas, las plantas presentaron mejorías con respecto a las del ensayo 1, ya que su coloración verde fue un idicativo de pastos saludables, se incrementó la longitud de sus tallos-hojas y se promovió el desarrollo, así como un ligero engrosamiento radicular. La adición de los nutrientes en forma de riego al Raigrás criollo potenció su capacidad fitorremediadora. Es probable que la ATZ se absorbiera por las raíces en el ensayo 2 como efecto de la fitoinmovilización; ya que, en esta, la acumulación del contaminante ocurre en la rizosfera.

En concreto, después de realizar este estudio se puede decir que Raigrás criollo resulta una especie vegetal con capacidad de fitodegradar y fitoinmovilizar ATZ en concentraciones ≤70 mgL^{-1} lo cual se favorece con la adición de nutrientes (N, P, K) por medio de riego.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo otorgado a través de la beca 839674.

Referencias

Aguiar, L. M., Souza, M. de F., de Laia, M. L., de Oliveira Melo, J., da Costa, M. R., Gonçalves, J. F., Silva, D. V., & dos Santos, J. B. (2020). Metagenomic analysis reveals mechanisms of atrazine biodegradation promoted by tree species. Environmental Pollution, 267. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115636

Antoniadis V, Levizou E, Shaheen SM et al (2017) Oligoelementos en la interfaz suelo-planta: fitodisponibilidad, translocación y fitorremediación: una revisión. Ciencias de la Tierra Rev 171:621–645. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005

Baba Uqab, S. M. R. N. (2016). Review on Bioremediation of Pesticides. Journal of Bioremediation & Biodegradation. https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000343

Caballero, Michel. (2022). Posibilidades de bioestimulación con ácidos húmicos en plantas utilizadas para fitorremediación. ResearchGate. https://doi.org/10.5281/zenodo.6723403

Chang, J., Fang, W., Chen, L., Zhang, P., Zhang, G., Zhang, H., Liang, J., Wang, Q., & Ma, W. (2022). Toxicological effects, environmental behaviors and remediation technologies of herbicide atrazine in soil and sediment: A comprehensive review. Chemosphere, 307. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136006

He, H., Liu, Y., You, S., Liu, J., Xiao, H., & Tu, Z. (2019). A review on recent treatment technology for herbicide atrazine in contaminated environment. International Journal of Environmental Research and Public Health, 16(24). https://doi.org/10.3390/ijerph16245129

Lim MW, Von LE, Poh PE (2016). Una guía completa de tecnologías de remediación para suelos contaminados con petróleo: trabajos actuales y direcciones futuras. Mar Pollut Bull 109:14-45. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.023

Liu C, Yu R, Shi G (2017). Efectos de la sequía en la acumulación y redistribución de cadmio en cacahuetes en diferentes etapas de desarrollo. Arch Agron Soil Sci 63: 1049–1057. https://doi.org/10.1080/03650340.2016.1271120

Pérez, D. J., Doucette, W. J., & Moore, M. T. (2022). Atrazine uptake, translocation, bioaccumulation and biodegradation in cattail (Typha latifolia) as a function of exposure time. Chemosphere, 287. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132104

Raffa, C. M., & Chiampo, F. (2021). Bioremediation of agricultural soils polluted with pesticides: A review. In Bioengineering (Vol. 8, Issue 7). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/bioengineering8070092

Silveira-Gramont, María Isabel et al. (2018). Plaguicidas agrícolas: Un marco de referencia para evaluar riesgos a la salud en comunidades rurales en el estado de Sonora, México. Rev. Int. Contam. Ambient [online], vol.34, n.1, pp.7-21. ISSN 0188-4999. https://doi.org/10.20937/rica.2018.34.01.01.

Zhang, F., Peng, J., Rong, Y., Sun, S., & Zheng, Y. (2022). Removal of atrazine from submerged soil using vetiver grass (Chrysopogon zizanioides L.). International Journal of Phytoremediation. https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2103091

Determinación de la capacidad de la especie *Helianthus annuus* para remover cromo hexavalente en suelo

Hernández Bobadilla Ana Lilia, Castañeda Briones María Teresa, Cruz Colín María del Rocío, Espinoza-Castañeda Marisol*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: maesca@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-1741-6569

Recibido:
29/abril/2024

Aceptado:
11/noviembre/2024

Palabras clave:
Fitorremediación, biorremediación, cromo hexavalente

Keywords:
Phytoremediation, bioremediation, hexavalent chromium

RESUMEN

La contaminación por metales pesados es un problema que va en aumento día tras día debido a las actividades antropogénicas, causando diversos problemas de salud a las personas expuestas a ellos, así como al medio ambiente. Por lo anterior, nace la necesidad de buscar alternativas eficientes para disminuir su presencia en el ambiente como la técnica de fitorremediación, por lo que en este trabajo se evaluó su eficiencia en suelos contaminados por cromo hexavalente (Cr (VI)), dicha evaluación se realizó cada semana a partir de la segunda semana durante 8 semanas, haciendo uso de las plantas Helianthus annuus gigante y belleza otoñal, donde se observó que transcurrido este tiempo la especie Helianthus annuus belleza otoñal removió con mayor eficiencia el contaminante presente en el suelo, el caso del Helianthus annuus gigante logró remover mayor cantidad de Cr (VI) en las primeras semanas de la experimentación.

ABSTRACT

The pollution by heavy is an issue that is growing day by day for the anthropogenic activities, causing a variety medical issue to people in contact with them and the environment. For the above, the need arises to looking for efficient alternatives to decrease their presence in the environment like phytoremediation technique, for that reason in this investigation the phytoremediation was assessed its efficient in polluted soils by hexavalent chromium (Cr (VI)), this assessment was done weekly from the second week during 8 weeks, doing use of the plants *Helianthus annuus* giant and autumn beauty, where was observed that after this time the specie *Helianthus annuus* autumn beauty removed with better efficient the pollutant in the soil, in the case of *Helianthus annuus* giant got to remove more amount of Cr (VI) in the first weeks of the experimentation.

Introducción

La contaminación del suelo por metales es un problema que aumenta día tras día debido a las actividades humanas, como es el caso de la fabricación de pigmentos y químicos para el curtido de pieles, siendo en México los contaminantes más importantes: el cromo (Cr), mercurio (Hg) y arsénico (As) (Prasad *et al.,* 2021).

Algunas de las consecuencias de la exposición a metales pesados son problemas de salud que van desde problemas digestivos hasta cáncer (Verma et al., 2019). En el caso específico del contacto cutáneo con cromo hexavalente (Cr (VI)) se pueden presentar enrojecimientos en la piel y ulceras. (Munive *et al.,* 2020). La exposición dicho metal también puede ocasionar daños en las vías respiratorias, problemas intestinales e incluso cáncer y anemia. (Tan *et al.,* 2020). Además, a nivel laboratorio se observó que en animales machos que se encontraron expuestos al Cr (VI) presentaron daños en su sistema reproductivo (Domínguez *et al.,* 2016).

De lo anterior surge la importancia de buscar alternativas que ayuden a disminuir la presencia de metales en los suelos, siendo la fitorremediación una alternativa viable para solucionar esta problemática, debido a que es una técnica que ha demostrado eficiencia en la remoción de contaminantes presentes en el suelo, incluidos los metales pesados (Garzón *et al.,* 2017).

Particularmente, la fitorremediación se refiere a la habilidad con la que cuentan ciertas plantas para bioextraer, bioestabilizar, biodegradar o reducir un contaminante, teniendo como ventaja su bajo costo (Delgadillo et al., 2011). Por dicho motivo en el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos después de evaluar 2 especies de *Helianthus annuus*; gigante y belleza otoñal, las cuales tienen la capacidad de desarrollarse ante a la presencia de Cr (VI) en el suelo, de igual manera se realizó la caracterización del suelo a lo largo de la experimentación, para conocer las condiciones de fertilidad del mismo.

Metodología

La caracterización del suelo fue realizada siguiendo lo descrito en la NOM-021-SEMARNAT-2000, durante la semana previa al inicio de la experimentación, así como en las semanas 4 y 8.

En cuanto a la determinación de Cr (VI) presente en el suelo, la cual se realizó cada semana a partir de la segunda semana, durante 8 semanas, Para esto, se tomó una muestra significativa de cada uno de los sistemas, para conocer la concentración de Cr (VI).

Se realizó de manera previa una curva de calibración, la cual nos permitió conocer el comportamiento de la concentración con respecto a la absorbancia, realizando la lectura a 542 nm, dicha determinación se realizó por triplicado.

Para la evaluación de las plantas como agentes fitorremediadores, se consiguieron semillas de *H. annuus*; gigante y belleza otoñal, 20 kg de suelo de invernadero los cuales fueron acondicionados con una solución de 60 g/L de dicromato de potasio, para la preparación de los sistemas.

Caracterización del suelo

Se determinó el nivel de fertilidad del suelo, según lo establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000 analizando los siguientes parámetros: pH, materia orgánica, nitrógeno inorgánico, fósforo, retención de agua y humedad.

Determinación del pH

Se pesaron 20 g de suelo a los cuales se les añadió 20 mL de agua en un vaso, y se mantuvo en agitación durante 5 minutos, posteriormente se dejó reposar durante 1 hora, una vez transcurrido este tiempo se determinó el pH en el sobrenadante, por triplicado.

Determinación de la humedad

Se tomaron 10 g de la muestra de suelo y se colocaron en el horno a 105 °C durante 24 horas, posteriormente el vaso con el suelo se situó en el desecador, para determinar su peso.

El porcentaje de humedad se determinó mediante la ecuación 1.

$$\%humedad = \frac{PSh - PSs}{PSs} x\ 100 \qquad ecuación\ 1$$

Donde:

PSh= Peso del suelo húmedo [g]

PSs= Peso del suelo seco [g]

Determinación de la materia orgánica

La determinación se basó en la cantidad de carbono presente en la muestra, para lo cual se colocaron 0.5 g de la muestra de suelo, agregando 10 mL de una solución de dicromato de potasio 1 N y 20 ml de ácido sulfúrico en un matraz, posteriormente se dejó reposar el matraz durante 30 minutos, transcurrido este tiempo se añadieron 5 mL de ácido fosfórico, 200 mL de agua destilada y 5 gotas de difenilamina 0.3 N. Finalmente se tituló con sulfato ferroso 1 M hasta obtener un color verde claro.

Determinación de la capacidad de retención de agua

Se colocaron en un vaso 10 g de la muestra con 50 mL de agua y se dejó reposar durante 24 horas, posteriormente la muestra fue filtrada para determinar la capacidad de retención de agua mediante la ecuación 2.

$$CRA = \frac{V_i - V_f}{W} \qquad ecuación\ 2$$

Donde:

Vi= Volumen de agua colocada a la muestra de suelo [mL]

Vf= Volumen de agua obtenida posterior a la filtración [mL]

W= Peso de la muestra [g]

Determinación del nitrógeno inorgánico

La determinación se realizó en micro-Kjeldahl, para lo cual se pesaron 5 g de la muestra y se colocaron con 50 mL de cloruro de potasio 2 N en agitación durante 1 hora. Posterior a esto se filtró la muestra, de la cual se tomaron 20 mL del extracto, adicionándole 0.2 g de MgO calcinado y 0.2 g de aleación de Devarda, para ser destilados. La muestra destilada se recolectó en 10 mL de ácido bórico hasta obtener 30 mL, posteriormente se tituló con ácido sulfúrico 0.005 N hasta obtener una muestra de coloración rosada.

Determinación del fósforo

Se tomaron 0.5 g de suelo y se resuspendieron en 10 mL de solución extractora en un vaso colector y se colocó en agitación durante 30 minutos, posteriormente la solución fue filtrada. Se tomó 1 mL de la alícuota y agregó en un matraz de 10 mL agregando 5 mL de solución reductora, se aforó y se dejó reposar durante 30 minutos. Finalmente se realizó la lectura de la absorbancia a 882 nm, por triplicado.

Curva de calibración del cromo hexavalente

Se prepararon diluciones dentro de un intervalo de 0 a 50 mg L^{-1} con incrementos de 5 mg L^{-1}, posteriormente se ajustó el pH a 2 con ácido sulfúrico a 2 M, de las cuales se tomaron 300 µL de cada una de las concentraciones y se colocaron en matraces de 10 mL y se les agregaron 200 µL de difenilcarbazida 0.2 N, posteriormente se aforaron con agua Milli-Q a 10 mL.

Preparación y montaje de los sistemas

Se coloraron 21 sistemas por especie, cada uno con 2 plántulas (las cuales fueron germinadas previamente en cajas Petri con algodón y agua durante 1 semana) y 200 g de suelo con una concentración inicial de Cr (VI) de 93.99±0.02 mg/L.

De igual manera se colocaron sistemas de control, estos en ausencia de plántula, con una concentración inicial de Cr (VI) de 90.44±0.04 mg/L, a los cuales se les determinó la concentración de Cr (VI) en las semanas 2, 5 y 8 (dichos sistemas se caracterizaron en la semana 4).

Determinación de cromo hexavalente no removido en el suelo

Se retiraron las plantas de la maceta, y se les removió el suelo de sus raíces para homogenizarlo con el suelo restante en la maceta, una vez mezclado se tomó una muestra representativa de 10 g y se colocaron en un vaso colector, a los cuales se le agregaron 20 mL de agua y se agitaron durante 1 hora, después se dejó reposar durante 30 minutos.

Transcurrido el tiempo de reposo, se tomó una muestra del sobrenadante y se centrifugó durante 10 minutos, después se retiró el sobrenadante y se le ajustó el pH a 2 utilizando ácido sulfúrico a 2 M, de donde se tomaron 300 µL del sobrenadante y se adicionaron 200 µL de difenilcarbazida, posteriormente se aforó con agua Milli-Q a 10 mL. Finalmente, se determinó su absorbancia a una longitud de onda de 542 nm, dicha determinación se realizó por triplicado.

Resultados y discusión

Caracterización del suelo en los sistemas de fitorremediación

Durante el transcurso de la parte experimental el suelo fue caracterizado durante las semanas 4 y 8, así como la semana previa, obteniéndose lo mostrado en la tabla 1 para el *H. annuus* gigante, donde se puede observar que a lo largo de las 8 semanas el suelo se mantuvo con un pH neutro (con valores dentro del intervalo de 6.6 a 7.3), lo cual resulta favorable para el desarrollo de las plantas.

Tabla 1. Caracterización del suelo en la semana previa al montaje y en la 4 y 8 para el H. *annuus* gigante.

Parámetros	Semana		
	Previo al montaje	4	8
pH	6.86	6.68	6.95
Retención de agua [mL/g]	0.60	0.45	1.00
Humedad [%]	49.62	34.78	50.38
Fósforo [mg/kg]	24.00	36.20	44.20
Materia orgánica [%]	33.08	26.36	24.74
Nitrógeno inorgánico [mg/kg]	68.00	84.00	49.00

En cuanto a la capacidad de retención de agua por gramo de suelo, ésta disminuyó en la semana 4, y aumentó para el final de la experimentación, pero esto no afectó la disponibilidad de agua para el desarrollo de las plantas, ya que nunca se llegó al punto de marchitez.

Al igual que para el caso de la retención de agua, el porcentaje de humedad presentó una disminución durante la semana 4 y un aumento para la semana 8, sin afectar a las plantas, debido a que los porcentajes de humedad óptimos varían entre el 20 y el 60%, menores a estos se tendría un déficit de humedad, y mayor a esto se contaría con un exceso de humedad el cual dañaría a las plantas.

La materia orgánica se mantuvo en intervalos de entre el 20 y 35 %, permitiendo así absorber el agua necesaria para las plantas, sin ocasionar un exceso de humedad.

La concentración de fósforo aumentó a lo largo de la experimentación, siempre manteniéndose en un alto contenido disponible para las plantas, mismo caso para el nitrógeno inorgánico, el cual, si bien tuvo una disminución para la semana 8, se mantuvo con un muy alto contenido disponible en el suelo el cual pudo ser aprovechado por las plantas.

En el caso del *H. annuus* belleza otoñal se obtuvo lo mostrado en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización del suelo semanas previa al montaje, 4 y 8 *H. annuus* belleza otoñal.

Parámetros	Semana		
	Previo al montaje	4	8
pH	6.86	7.23	7.12
Retención de agua [mL/g]	0.60	0.55	0.75
Humedad [%]	49.62	43.26	48.37
Fósforo [mg/kg]	24.00	40.24	53.6
Materia orgánica [%]	33.08	24.47	30.93
Nitrógeno inorgánico [mg/kg]	68.00	76.20	91.00

Se puede observar que el pH se mantuvo neutro a lo largo de las 8 semanas, por lo tanto, las plantas no se vieron afectadas en su desarrollo, con una disminución en la capacidad de retención de agua por gramo de suelo para la semana 4 y un aumento en la semana 8, sin afectar la disponibilidad de agua de manera drástica para las plantas.

Se observó el mismo compartimiento para la humedad, manteniéndose en porcentajes menores al 60 %, evitando así llegar al exceso de humedad, exceder ese porcentaje hubiera afectado al desarrollo de las plantas. En cuanto al porcentaje de materia orgánica con el que se contó a lo largo de las 8 semanas se observó una disminución durante semana 4, y un aumento al final de la experimentación siempre manteniéndose con un muy alto contenido de ella, el cual es necesario para absorber la cantidad de agua necesaria para evitar el exceso de humedad en el suelo, y con él la muerte las plantas.

La disponibilidad de fósforo y nitrógeno inorgánico aumentaron a lo largo de las 8 semanas, manteniéndose en un alto contenido en el caso del fósforo y en muy alto contenido de nitrógeno inorgánico disponible en el suelo.

Caracterización del suelo proveniente de los sistemas de control

Se realizó la caracterización del suelo procedente de los sistemas de control durante la semana previa al montaje, así como durante la semana 4, obteniéndose lo mostrado en la tabla 3.

Tabla 3. Caracterización del suelo procedente de los controles en la semana previa al montaje y semana 4.

Parámetros	Semana	
	Previa al montaje	4
pH	6.65	6.68
Retención de agua [mL/g]	0.40	0.55
Humedad [%]	43.27	51.52
Fósforo [mg/kg]	56.94	13.4
Nitrógeno inorgánico [mg/kg]	105.00	63.00
Materia orgánica [%]	27.16	26.63

Se tiene que el suelo se mantuvo con un pH neutro a lo largo de la experimentación, con un aumento en la capacidad de retención de agua por gramo de suelo durante la semana 4, dicho aumento no afectaría el desarrollo de alguna planta en el suelo, debido a que no es significativo. El porcentaje de humedad se conservó menor al 60 %, lo cual resulta favorable para el desarrollo de cualquier especie.

En cuanto al contenido de materia orgánica disminuyó durante la semana 4, sin afectar la capacidad de retención de agua, evitando así encharcamientos en el suelo.

El fósforo disminuyó de manera considerable durante la semana 4, aunque se siguió contando con un alto contenido disponible en el suelo. Al igual que para el fósforo, el contenido de nitrógeno inorgánico presentó una disminución notable en la semana 4.

Aunque se mantuvo un muy alto contenido de nitrógeno inorgánico disponible en el suelo, lo cual sería favorable en el desarrollo de cualquier especie que quiera ser utilizada para fines de remediación de suelos contaminados.

Curva de calibración del cromo hexavalente

Para determinar la concentración de Cr (VI) presente en el suelo, se realizó una curva de calibración la cual nos permitió conocer el comportamiento de la concentración con respecto a la absorbancia como se muestra en la figura 1, a longitud de onda de 542 nm.

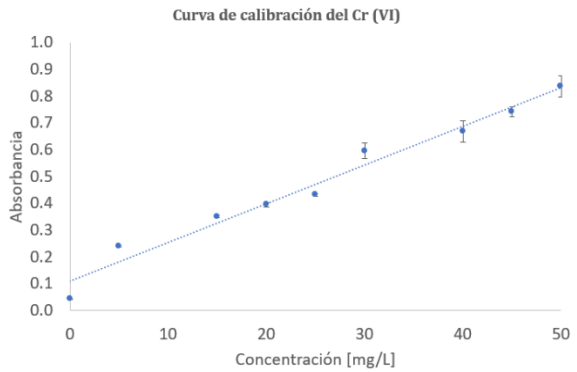


Figura 1.Curva de calibración del Cr (VI).

De la gráfica anterior se obtuvo la ecuación que describe el comportamiento del Cr (VI), como se muestra en la ecuación 3.

$$A = 0.0144\,C + 1092 \quad ecuación\ 3$$

Donde:

A= Absorbancia

C= Concentración de Cromo [mg/L]

Determinación del cromo hexavalente presente en el suelo

Se determinó el Cr (VI) remanente de la semana 2 a la semana 8, cada semana.

La figura 2 muestra el porcentaje de Cr (VI) presente en los sistemas a lo largo de las semanas para las dos plantas, lográndose observar que la especie *H. annuus* belleza otoñal demostró mayor eficiencia en la remoción de Cr (VI), ya que para la semana 8 se logró remover el 52.48 % de la concentración inicial.

Para el caso de la especie *H. annuus* gigante se logró remover el 41.63%, aunque en las primeras 6 semanas logró tener mayor eficiencia que la *H. annuus* belleza otoñal. Por lo tanto, se tiene que para ser utilizadas durante un periodo superior a las 6 semanas el *H. annuus* belleza otoñal resulta ser la planta con mayor eficiencia, ya que, si bien tarda más tiempo en absorber el contaminante, de la semana 6 a la semana 8 logró absorber el 19.48 % de la concentración inicial, a comparación del *H. annuus* gigante, el cual en las últimas 2 semanas solo logró remover el 7.96 % de la concentración inicial.

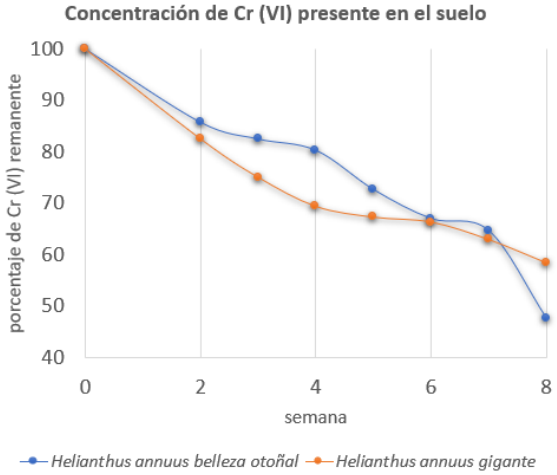


Figura 2. Porcentaje de Cr (VI) no removido del suelo.

Cromo hexavalente presente en el suelo procedente del control

Se determinó la concentración de Cr (VI) en los sistemas de control, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados del Cr (VI) remanente en el suelo control.

Semana	Concentración de Cr (VI) [mg/L]
Previa al montaje	90.44 ± 0.04
2	89.31± 0.05
5	87.63± 0.09
8	86.83± 0.06

Se observó que para la semana 8 la concentración de Cr (VI) disminuyó un 3.99 %, con respecto de su concentración inicial, lo cual indica que el suelo por sí solo no disminuye de manera notable la concentración de Cr (VI).

Conclusiones

Se demostró la eficiencia remediadora de la especie *H. annuus* en suelos contaminados por Cr (VI), en especial de la especie *H. annuus* belleza otoñal, la cual logró remediar el 52.48 % de la concentración inicial, pudiéndose observar que su porcentaje de remoción mejora a partir de la semana 8, donde supera el porcentaje de concentración de Cr (VI) removido comparado con la especie *H. annuus* gigante, el cual para la semana 8 logró disminuir la concentración un 41.63 %. Por otra parte, se puede observar que, la especie *H. annuus* gigante tiene mayor eficiencia durante las primeras semanas de experimentación. Por lo tanto, se concluye que el *H. annuus* belleza otoñal resulta ser la mejor opción para remediar sitios contaminados por Cr (VI) sobre todo se planea utilizar la técnica de fitorremedación por más de 6 semanas. Con base en los resultados observados a partir de la semana 7 para el *H. annuus* belleza otoñal, se sugiere continuar con la evaluación más de 8 semanas, ya que puede ser ahí donde haya una mayor efciencia en poco tiempo.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por el apoyo brindado a través de la beca número 838821.

Referencias

Delgadillo López A., González Ramírez C. y Prieto García F., (2011). Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación, Tropical and subtropical agroecosystems. https://www.redalyc. org/articulo.oa?id=93918231023

Domínguez M., Gómez S., y Ardila, A. (2016). Fitorremediación de mercurio presente en aguas residuales provenientes de la industria minera. UGCiencia. https://doi.org/10.18634/ugcj.22v.1i.705

Garzón M., Rodríguez Miranda J., y Hernández Gómez, C. (2017). Aporte de la biorremediación para solucionar problemas de contaminación y su relación con el desarrollo sostenible. Universidad y salud. https://revistas.udenar.edu.co/index.php/usalud/article/view/3120

Munive Cerrón R., Gamarra Sánchez G., Munive Yachachi Y., Puertas Ramos F., Valdiviezo L., y Cabello Torres, R. (2020). Absorción de plomo y cadmio por girasol de un suelo contaminado, remediado con enmiendas orgánicas en forma de compost y vermicompost. Scientia Agropecuaria. https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.02.04

Prasad S., Yadav K., Kumar S., y Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. Journal of Environmental Management. https://doi.org/10.1016/j.jenvman. 2021. 112174

Tan H., Wang C., y Zeng G. (2020). Bioreduction and biosorpton of Cr (VI) by novel Bacillus Sp. CRB-B1 strain. Journal of Hazardous Materials. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121628

Verma S., y Kuila A. (2019). Bioremediation of heavy metals by microbial process. Environmental Technology & Innovation. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100369

Biosorción de triclosán en biomasa oleaginosa inactiva del hongo filamentoso *Rhizopus oryzae* CDBB–H–1187

Benítez Cortez Juan José[1], Jiménez Chávez Jairo Aldair[1], Pérez Pérez Wylma Dolores[2], Tomasini Campocosio Araceli[2], León Santiesteban Héctor Hugo[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Biotecnología. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09310. México.
*Autor para correspondencia: hels@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7512-2737

Recibido:
29/abril/2024

Aceptado:
20/diciembre/2024

Palabras clave:
Triclosán,
lípidos,
biosorción

Keywords:
Triclosan,
lipids,
biosorption

RESUMEN

El triclosán forma parte de los contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales del mundo, su remoción es prioridad mundial. En esta investigación se utilizó la biomasa del hongo *Rhizopus oryzae* enriquecida con lípidos intracelulares para sorber triclosán. Se encontraron condiciones óptimas de pH (5.68), dosis de biosorbente (60.5 mg), agitación (115.91 rpm) para maximizar la eficiencia de sorción de triclosán mediante un Diseño Central Compuesto 2^3 con puntos de estrella, rotable y ortogonal. En condiciones óptimas, el triclosán alcanzó el equilibro de sorción en menos de 2 horas. El modelo de pseudo–primer orden de Lagergren describió correctamente las dinámicas de remoción de triclosán. El modelo de difusión intrapartícula permitió identificar dos etapas limitantes de velocidad durante la sorción, la difusión intrapartícula y la difusión externa, siendo esta última etapa la que mayor limito la sorción de triclosán en la biomasa de *R. oryzae*.

ABSTRACT

Triclosan is an emerging contaminant highly persistent in wastewater and its removal is a priority worldwide nowadays. In this research, oleaginous biomass of the fungus *Rhizopus oryzae* was used to sorb triclosan. By means of a Central Composite Design 2^3 + star was found the optimal conditions of pH (5.68), biomass dose (60.5 mg) and agitation speed (115.91 rpm) to maximize the sorption efficiency of triclosan. Under optimal conditions, the sorption equilibrium of triclosan was achieved in less than 2 hours. Pseudo–second order kinetic model described properly the sorption dynamic of triclosan (R^2 =0.997, χ^2 = 0.113). Intraparticle diffusion model was useful to identify the rate–limiting steps during the sorption process. The sorption rate of triclosan into biomass was mainly controlled by the intraparticle diffusion and the external diffusion. However, the latter was stage was the slowest in the sorption process.

Introducción

El triclosán (TCS, Figura 1) es un microbicida sintético lipófilo (Log K_{OW} = 4.76), ampliamente usado en una gran variedad de productos de cuidado y aseo personal, incluidos jabones, detergentes para platos, enjuagues bucales, pastas dentales, desodorantes y desinfectantes para manos. Este microbicida también es ampliamente usado en entornos de atención médica, en uniformes quirúrgicos y lavados de manos, por su eficacia contra bacterias Gram positivas, la mayoría de las Gram negativas, bacterias anaerobias estrictas, esporas y hongos (Adolfsson–M *et al.,* 2002; Balmer *et al.,* 2004).

Diversos estudios sugieren que la exposición a contaminantes emergentes (CE) pertenecientes a productos farmacéuticos y de cuidado personal, representan un riesgo considerable a largo plazo para organismos acuáticos y para la salud humana (Yang *et al.,* 2022; Suárez *et al.,* 2008; Calderón et al., 2018). El TCS forma parte de los contaminantes que merecen mayor atención global y prioridad en su remoción.

La mayor parte de los CE no son removidos de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), debido a que dichas instalaciones no han sido diseñadas específicamente para su remoción (Calderón *et al.,* 2018).

Los procesos de biosorción resultan ser un proceso alternativo, viable y económico para la remoción de los CE, debido al empleo de materiales de origen microbiológico como las biomasas fúngicas, que en muchos casos son residuos de las industrias fermentativas a gran escala.

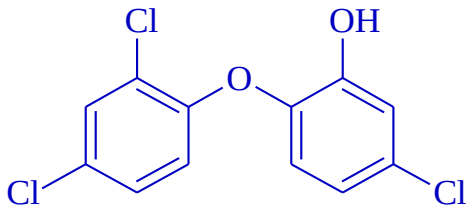


Figura 1. Molécula de triclosán

El objetivo de la presente investigación fue encontrar las condiciones óptimas de pH, dosis de biomasa, y velocidad de agitación para maximizar la eficiencia de remoción de TCS por la biomasa inactiva del hongo *Rhizopus oryzae* mediante un Diseño Central Compuesto 2^3 con puntos de estrella.

Además, de modelar los perfiles cinéticos de biosorción de TCS e identificar la etapa limitante de velocidad durante la sorción TCS en la biomasa de *R. oryzae*.

Metodología

Preparación del biosorbente

Se utilizó la biomasa de *R. oryzae* CDBB–H–1877 como biosorbente para la remoción de TCS. La biomasa se produjo en condiciones fermentativas en reactores agitados con volumen nominal de 2 L, inoculando una concentración de $2.5x10^5$ esporas mL^{-1} en 1400 mL de medio de cultivo Melin–Norkrans (León–Santiesteban *et al.,* 2014); el medio de cultivo contenía una relación carbono–nitrógeno (C/N) de 50 para favorecer la acumulación de lípidos intracelulares en la biomasa. Los biorreactores se incubaron a 30°C a 150 rpm durante 6 días. Después del crecimiento, se desactivó metabólicamente a la biomasa mediante calor húmedo a 121°C. La biomasa producida se separó del medio de cultivo por filtración al vació, se lavó y seco a 60°C, se pulverizó y tamizó con una malla del No. 50 (León–Santiesteban *et al.,* 2014).

Optimización de la biosorción de TCS

Las condiciones óptimas de pH, dosis de biomasa (mg) y velocidad de agitación (rpm) para la biosorción de TCS se determinaron mediante el Método de Superficie de Respuesta (MSR) usando un Diseño Central Compuesto (DCC) 2^3 con puntos de estrella, rotable y ortogonal (Tabla 1).

Tabla 1. Intervalos de las variables independientes estudiadas en el diseño de optimización.

Variables independientes	Niveles				
	−1.682	−1	0	+1	+1.682
pH	2.32	3	4	5	5.86
Biomasa [mg]	12.73	40	80	120	147.27
Velocidad de agitación [rpm]	115.91	150	200	250	284.09

El diseño experimental completo contó con 23 corridas experimentales realizadas por duplicado. El punto central fue replicado 18 veces. El volumen de reacción fue de 80 mL de solución amortiguadora a los respectivos valores de pH establecidos en el diseño de experimentos (Tabla 1). Los datos obtenidos de las corridas experimentales fueron analizados en el Software Statgraphics centurión 18 y se ajustaron por regresión múltiple a un modelo cuadrático (ecuación 1) con un nivel de confianza del 95% (α = 0.05).

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i^2 + \sum\sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

Donde:

y es la variable de respuesta del diseño; la eficiencia de remoción de TCS (%S)

X_i y X_j son las variables independientes

β_0 es la intercepción del modelo

β_i, β_j y β_{ij}, son los coeficientes para los términos lineales cuadráticos y de intersecciones o de productos cruzados, respectivamente,

ε es el error experimental aleatorio.

Las superficies de respuesta fueron generadas con el Software OriginPro 2019b manteniendo una variable independiente en el valor óptimo fijo y variando las otras dos variables independientes.

Experimentos de biosorción

Los experimentos de biosorción se llevaron a cabo a una temperatura de 30°C durante 24 h; todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. Una vez alcanzado el equilibrio de sorción, se tomaron muestras del sobrenadante para cuantificar la concentración de TCS residual mediante espectrofotometría UV–VIS (Gopalakrishnan *et al.,* 2021). El TCS residual se consideró como la concentración de TCS al equilibrio y se utilizó para calcular las eficiencias de biosorción (ecuación 2).

$$\%S = \frac{C_o - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de TCS [mg L^{-1}] en la fase acuosa, C_e es la concentración de TCS en el equilibrio [mg L^{-1}].

Estudios cinéticos

Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 500 mL con 400 mL de solución amortiguadora citratos 0.1 M pH 5. 7 con 10 ppm de TCS y dos dosis de biosorbente 30.5 y 60.5 mg por cada 80 mL de solución. Las cinéticas de sorción se llevaron a cabo bajo las condiciones óptimas de pH, dosis de biosorbente y velocidad de agitación resultantes del modelo (DCC) a 30°C. Las muestras fueron tomadas de la fase acuosa en los intervalos de tiempo: 0, 5, 10, 30, 60, 180, 360, 720 y 1440 min para determinar la concentración no sorbida de TCS. El TCS cuantificado se utilizó para calcular las capacidades de sorción en el tiempo (ecuación 3; q_t). Las ecuaciones de pseudo–primer orden (ecuación 4; Lagergren 1898) y pseudo–segundo orden (ecuación 5; Ho y McKay 1999) se utilizaron para modelar las cinéticas de sorción. Además, se empleó el modelo intrapartícular (Weber & Morris, 1963) para identificar la etapa limitante de la transferencia de masa de TCS en las partículas de biomasa (ecuación 6).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e^2} \quad (5)$$

$$q_t = k_p\sqrt{t} + C \quad (6)$$

Donde:

V es el volumen de la solución del TCS [L]

m es la biomasa de *R. oryzae* [g]

q_e es la capacidad de sorción en el equilibrio [mg g^{-1}]

q_t es la capacidad de sorción en el tiempo [mg g^{-1}]

k_1 es la constante cinética de pseudo–primer orden [h^{-1}]
k_2 es la constante cinética de pseudo–segundo orden [mg g^{-1} h^{-1})]

K_p es la constante de velocidad del modelo de difusión intrapartícula [mg·(g·min)$^{-0.5}$]

C [mg · g^{-1}] es una constante asociada con el espesor de la capa límite; un valor alto de C indica un mayor efecto sobre la capa límite (Tran *et al*., 2017).

Métodos analíticos

Cuantificación del TCS

Se cuantificó el TCS no sorbido por el método espectrofotométrico UV–VIS a 452 nm propuesto por GopalaKrishnan *et al.,* 2021, donde el TCS se trasforma en un colorante azo con el reactivo de Pauly. Previamente se estudió el efecto del pH en la formación del compuesto azo, encontrando que el pH óptimo para llevar a cabo la reacción es cercano a 9.0, como lo muestra la figura 2.

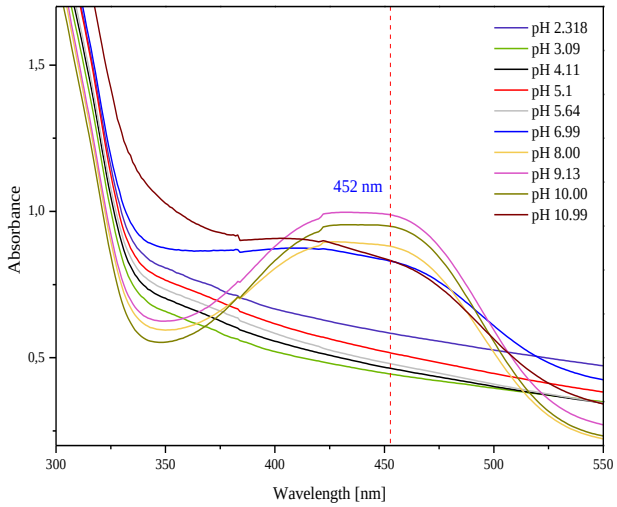


Figura 2. Espectros de absorción que muestran el efecto del pH en la formación del compuesto azo–TCS a una concentración de 10 ppm.

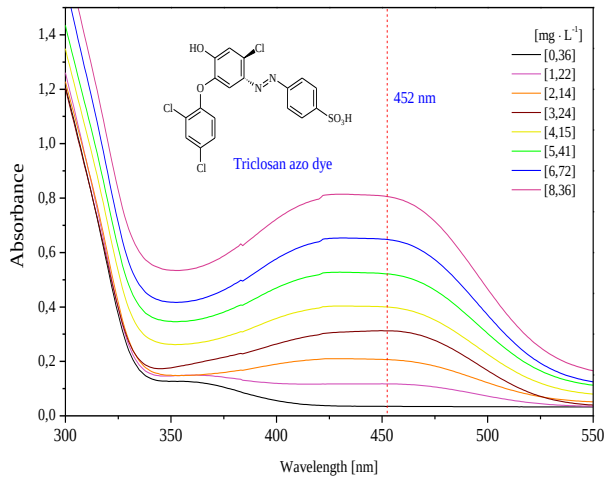


Figura 3. Espectros del compuesto azo–TCS a diferentes concentraciones.

Una vez determinado el pH óptimo para la formación del compuesto azo, se verificó la longitud de onda máxima (λ_{max}) del colorante azo a diferentes concentraciones para la posterior construcción de una curva de calibración para la cuantificación de TCS, como se muestran en las figuras 3 y 4, respectivamente. Se construyó la curva de calibración con 13 niveles de TCS dentro de un intervalo lineal. Las concentraciones de TCS utilizadas en la calibración fueron de (0.125, 0.25, 0.5, 1, 2.2, 3.5, 4.4, 5.6, 6.5, 7.8, 8.6, 9.6 y 10 mg · L^{-1}). La curva de calibración obtenida presentó un rango de linealidad de R^2 = 0.99495.

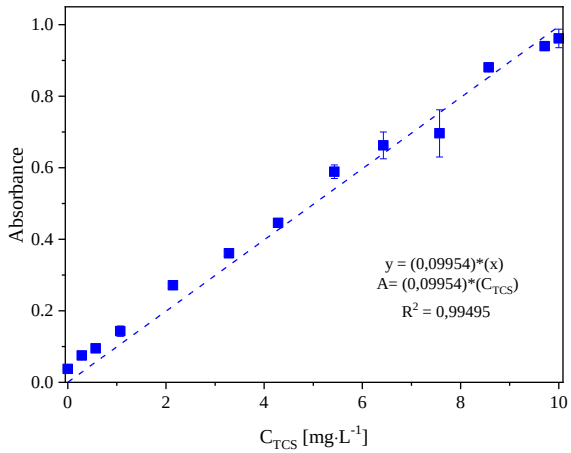


Figura 4. Curva de calibración en la cunatificación de TCS.

Espectroscopia FT–IR.

El espectro FT–IR de la biomasa no viable de *R. oryzae* control y la resultante de la experimentación, fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro FT–IR GX (Perkin–Elmer, Shelton, CT, EE.UU.) acoplado a un accesorio ATR Duran Sample II. Los espectros fueron un promedio de 16 escaneos de 4,000 a 650 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1}.

Resultados y discusión

Optimización de los parámetros de sorción

El Análisis de Varianza (ANOVA) aplicado en el DCC mostró que los factores lineales (pH, biomasa y velocidad de agitación) afectaron significativamente la eficiencia de sorción de TCS, al igual que el termino cuadrático de pH y los términos de interacción pH-velocidad de agitación y biomasa–velocidad de agitación (*P–value* < 0.05). Sin embargo, los efectos cuadráticos de biomasa y velocidad de agitación, y el termino de interacción pH-biomasa resultaron no afectar significativamente la eficiencia de sorción de TCS (*P–value* > 0.05) (Tabla 2).

Con base en los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple, el modelo cuadrático propuesto para representar la relación empírica entre la eficiencia de sorción, el pH la fase acuosa, la masa de biomasa y la velocidad de agitación fue el descrito con la ecuación 7.

%Sorción = 17.063 + 20.2073 · pH + 0.109181 · Biomasa + 0.361919 · Velocidad – 0.855658 · pH^2 - 0.0123028 · pH · Biomasa - 0.07602 · pH · Velocidad + 0.000320767 · $Biomasa^2$ – 0.000670119 · Biomasa · Velocidad – 0.00022894 · $Velocidad^2$ (7)

Tabla 2. Análisis de Varianza para %Sorción (ANOVA).

Efectos	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Value
A:pH	218.17	1	218.17	48.61	0.0000
B:Biomasa	22.581	1	22.581	5.03	0.0311
C:Velocidad	520.97	1	520.97	116.08	0.0000
AA	23.2667	1	23.2667	5.18	0.0288
AB	3.8748	1	3.8748	0.86	0.3590
AC	231.162	1	231.162	51.50	0.0000
BB	8.37066	1	8.37066	1.87	0.1805
BC	28.7398	1	28.7398	6.40	0.0159
CC	10.4104	1	10.4104	2.32	0.1365
Total error	161.576	36	4.48821		
Total (corr.)	1229.23	45	R^2_{adj} = 83.569%		

Los valores de eficiencia de sorción predichos por el modelo de segundo orden (ecuación 7) fueron similares a los obtenidos experimentalmente. La bondad de ajuste del modelo cuadrático con los datos experimentales mostró valores aceptables. El modelo cuadrático propuesto explicó el 83.569% (R^2_{adj}) de la variabilidad observada de la eficiencia de sorción de TCS experimental.

A pesar de que el valor de R^2_{adj} pudiera parecer bajo, Pinho *et al.,* 2011, enfatiza en la aceptación de un modelo de segundo orden cuando R^2_{adj} > 0.75.

El efecto combinado del pH, la dosis de biomasa y la velocidad de agitación se muestran en la superficie de respuesta en la figura 5, cuya forma es de silla de montar. En una superficie de respuesta tipo silla de montar, el punto medio estacionario es un mínimo si se sigue la trayectoria parabólica sobre la superficie.

Sin embargo, al seguir la trayectoria parabólica hacia abajo, se observa un máximo. A ese punto estacionario se le conoce como punto de silla, el cual no es un máximo absoluto, ni mínimo absoluto; depende del estado de referencia que se considere. Los resaltante de la figura 4 es que existe una zona amplia en la que se pueden encontrar eficiencias de sorción superiores al 85% (zona roja).

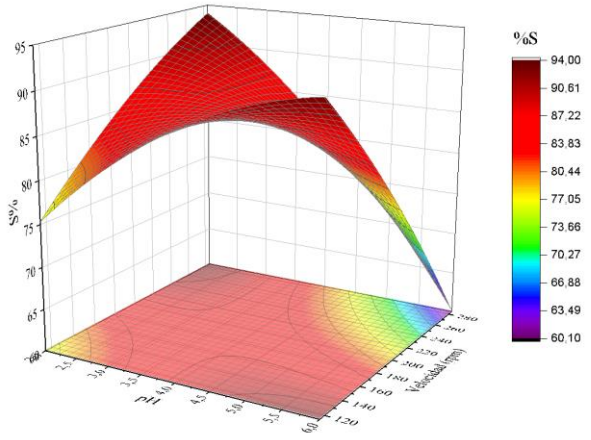


Figura 5. Superficie de respuesta para la eficiencia de sorción de TCS en fución del pH y velocidad de agitación manteniendo una dosis de biomasa de 60.5 mg constante (óptimo).

El análisis de optimización realizado con el software Statgraphics indicó que la dosis de biomasa que maximiza la remoción de TCS era 60.5 mg. Sin embargo, el análisis de optimización mostró también dos escenarios en las que el efecto del pH y la agitación maximizan la remoción de TCS.

El primer escenario ocurre a un pH de 2.3 y una velocidad de 280 rpm; escenario poco realista para la aplicación de un proceso de sorción de CE en una PTAR. El segundo escenario, ocurre a un pH de 5.68 y una velocidad de agitación de 115.91 rpm, el cual resulta más factibles.

En condiciones óptimas operativas (pH =5.68, biomasa = 60.5 mg y velocidad de agitación = 115.91 rpm) la respuesta predicha promedio por el modelo de regresión múltiple cuadrático (ecuación 7) fue de 91.91% con un intervalo de confianza de predicción de 85.61% y 98.19% (α = 0.05).

Al evaluar experimentalmente las condiciones operativas óptimas para maximizar la eficiencia de sorción de TCS se encontró una eficiencia promedio de 88.2%, con un intervalo de confianza de 84.83% y 91.57% (α = 0.05). Dado que el valor promedio de la eficiencia de sorción obtenido experimentalmente cayó dentro del intervalo de confianza de predicción del modelo de regresión cuadrático, se concluye que las condiciones óptimas de pH, biomasa y velocidad de agitación predichas por el modelo de regresión cuadrático son válidas para maximizar la eficiencia de sorción de TCS experimentalmente.

Cinéticas de sorción

En la figura 6 A) se muestran las cinéticas de sorción de TCS por las diferentes dosis de biomasa de *R. oryzae* en condiciones óptimas de pH y velocidad de agitación. Los resultados indican que el equilibrio de sorción de TCS se alcanza en las primeras dos horas. En el equilibrio, la biomasa fúngica sorbió el 85.06 y 87.02% del TCS inicial para las dosis de 30.5 y 60.5 mg de biosorbente por cada 80 mL, respectivamente.

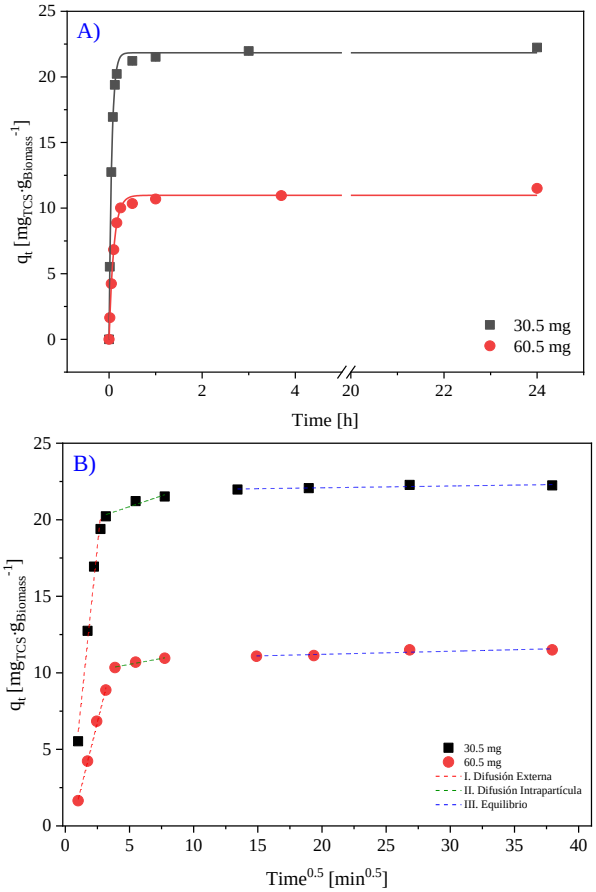


Figura 6. A) Cinéticas de sorción de TCS modelas con la ecuación cinética de pseudo–primer orden. B) Modelo intrapartícula.

Los parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos del ajuste de los modelos de pseudo–primer y pseudo–segundo orden descritos por Lagergren (1898) y Ho y McKay (1999) se muestran en la Tabla 3.

Ambos modelos cinéticos ajustaron bien los datos experimentales ($R^2 > 0.98$). Sin embargo, el modelo de pseudo–primer orden (Lagergren, 1898) describió mejor los comportamientos cinéticos porque este modelo presenta los mayores coeficientes de determinación (R^2) y valores mínimos de chi–cuadrada (χ^2) para cada dosis de biosorbente evaluada.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de biosorción y estadísticos calculados por regresión no lineal para la sorción de TCS con biomasa de *R. oryzae* C/N = 50 a diferentes dosis de biosorbente.

Modelo	Parámetros	Dosis de Biosorbente	
		30.5 mg	60.5 mg
Lagergren	q_e [mg·g^{-1}]	21.8299 ± 0.13136	10.97468 ± 0.10617
	k_1 [h^{-1}]	17.5162 ± 0.5441	9.7504 ± 0.472736
	R^2	0.99792	0.99569
	χ^2	0.11335	0.06955
Ho & McKay	q_e [mg·g^{-1}]	22.64547 ± 0.43272	11.48508 ± 0.2293
	k_2 [mg·g^{-1}·h^{-1}]	1.3054 ± 0.17348	1.31353 ± 0.16588
	R^2	0.98108	0.98405
	χ^2	1.02915	0.25761

En la figura 6 B) se muestra la representación gráfica del modelo cinético de difusión intrapartícula.

En el gráfico se puede observar tres regiones lineales correspondientes a la difusión externa, difusión intrapartícula y el equilibrio de sorción del TCS.

En la biosorción de TCS en biomasa de *R. oryzae* no existe sólo una etapa controlante en la transferencia de TCS.

Los resultados experimentales muestran que existen dos etapas controlantes en la sorción de TCS; la difusión intrapartícula y la difusión externa (Tabla 4).

Sin embargo, la difusión externa es la etapa de transferencia de TCS que limita en mayor medida la sorción de este CE, ya que la transferencia de TCS en la capa límite de las partículas de biomasa es lenta, lo cual se ve reflejado en una mayor pendiente en el gráfico 6 B) (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros cinéticos y estadísticos calculados para el modelo intrapartícular en la sorción de TCS con biomasa de *R. oryzae* R C/N 50 a diferentes dosis de biosorbente.

Parámetros	Difusión externa	Difusión intrapartícula	Equilibrio
Para 30.5 mg			
k_p [mg·(g·min)$^{-0.5}$]	8.11 ± 0.82	0.28 ± 0.09	0.018 ± 0.01
C [mg · g^{-1}]	–1.96 ± 1.66	19.44± 0.49	21.85± 0.13
R^2	0.97027	0.83238	0.62149
Para 60.5 mg			
k_p [mg·(g·min)$^{-0.5}$]	3.37 ± 0.12	0.15 ± 0.03	0.02 ± 0.01
C [mg · g^{-1}]	–1.64± 0.27	9.79 ± 0.17	10.81± 0.19
R^2	0.99614	0.92946	0.67699

FT–IR de la biomasa no viable de *R. oryzae*

Se interpretaron los espectros IR de las biomasas control con y sin lípidos, así como la biomasa resultante de los experimentos de sorción en condiciones óptimas, tal como se exhibe en la figura 7.

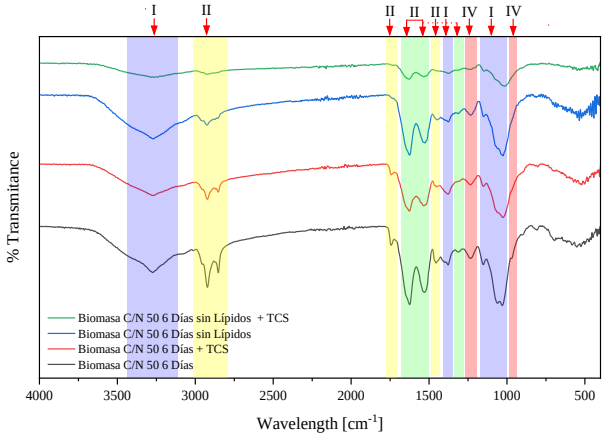


Figura 7. Espectros FT–IR de las biomasas de *R. oryzae*.

En el gráfico 7 es apreciable el efecto de los lípidos en la sorción de TCS, pues al comparar las biomasas con lípidos y las resultantes de la sorción con TCS, las señales características de lípidos (**grupo I**) disminuyen significativamente; seguido de las señales características de carbohidratos (**grupo II**) y grupos fosfato (**grupo IV**). Las señales pertenecientes a proteínas (**grupo III**) no sufren un cambio significativo. Sin embargo, esto cambia cuando se compara a las biomasas sin lípidos antes y después de sorber TCS, la mayor participación en la sorción de TCS es debida a los carbohidratos y las proteínas que se involucran significativamente cuando los lípidos son extraídos.

Conclusiones

La sorción de TCS por biomasa de *R. oryzae* es un proceso fuertemente influenciado por el pH de la fase acuosa, la dosis de biosorbente y la velocidad de agitación del sistema. En condiciones óptimas de sorción (pH =5.68, biomasa = 60.5 mg y velocidad de agitación = 115.91 rpm) la biomasa del hongo es capaz de remover hasta el 88.2 ± 3.37 % de 10 mg TCS por litro. Los experimentos cinéticos demostraron que el equilibro de sorción de TCS se alcanza en un tiempo no mayor a dos horas.

El modelo pseudo-primer orden de Lagergren fue la ecuación cinética que mejor explico los datos cinéticos de sorción experimentales. Este modelo cinético es típico para explicar procesos de sorción debidos a interacciones sorbente-sorbato de tipo físicas.

En la sorción de TCS en biomasa de *R. oryzae*, la mayor etapa limitante del proceso fue la transferencia de TCS a través de la capa límite de las partículas de biomasa, también conocida como difusión externa. Los lípidos intracelulares de la biomasa de *R. oryzae* son las principales macromoléculas relacionadas con la sorción de TCS.

Referencias

Adolfsson–M., Pettersson M., Parkkonen J. y Sturve J. (2002). Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere, 46*, 1485–1489.
DOI: https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00255-7

Balmer ME, Poiger T, Droz C, Romanin K, Bergqvist PA, MNller MD. (2004) Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan in fish from various lakes in Switzerland. *Environ Sci Toxicol*, *38*, 390–395.
DOI: https://doi.org/10.1021/es030068p

Calderón A., Meraz M., Tomasini A. (2018). Pharmaceuticals Present in Urban and Hospital Wastewaters in Mexico City, *Journal of Water Chemistry and Technology, 41*(2), 105–112.
DOI: https://doi.org/10.3103/S1063455X19020073

Gopalakrishnan Saranya, Ghosh Rajesh, Renganathan T. & Pushpavanam S. (2021) Sensivite and selective determination of triclosan using visual spectroscopy. *Spectrochimical Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy 254*.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119623

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry, 34*(5), 451–465.
DOI: https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar, 24*(4), 1–39
DOI: https://doi.org/10.1007/BF01501332

León-Santiesteban, H. H., Wrobel, K., García, L. A., Revah, S., Tomasini, A. (2014). Pentachlorophenol Sorption by *Rhizopus oryzae* ENHE: pH and Temperature Effects. *Water Air Soil Pollution*. 225–1947.
DOI: https://doi.org/10.1007/s11270-014-1947-4

Pinho C, Melo A, Mansilha C, Ferreira IM. (2011). Optimization of conditions for anthocyanin hydrolysis from red wine using response surface methodology (RSM). *Journal of Agricultural Food Chemestry. 59*,50–55.
DOI: https://doi.org/10.1021/jf103839j

Suárez S., Carballa M., Omil F., Lema J. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewasters? *Environ Sci Biotechnol*, *7*, 125–138.
DOI: https://10.1007/s11157-008-9130-2

Tran Hai Nguyen, You Sheng–Jie, Hosseini–Bandegharaei Ahmad and Chao Huan–Ping. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, *120*, 88–116.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014

Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division, 89,* 31-39.
DOI: https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430

Yang Yung, Zhang Xiangru, Jiang Jingyi, Han Jiarui, Li Wanxin, Li Xiaoyan, Yee Leung KennethMei, Snyder Shane A. and Alvarez Pedro J.J. (2022). Which micropollutants in water environments deserve more attention globally? *Enviromental Science & technology, 56*, 13–19.
DOI: https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04250

Síntesis de (R)-2-cloromandelonitrilo utilizando hidroxinitrilo liasa de mamey

Romero Torres Saúl[1], Fuentes Moreno Evelyn[1], Solís Oba Aida[1], Martínez Casares Rubria Marlen[1], Solís Oba Myrna[2], Hernández Vázquez Liliana[1]

[1]Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, Calz. del Hueso 1100, Coapa, colonia Villa Quietud, Coyoacán, C. P. 04960, Ciudad de México.
[2]Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Instituto Politécnico Nacional, Ex hacienda San Juan Molino, C.P. 90700, Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala, México.

*Autor para correspondencia: rmartinezc@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-1172-8721

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
20/diciembre/2024

Palabras clave:
Cianohidrinas, biocatálisis

Keywords:
Cyanohydrins, biocatalysis

RESUMEN

La semilla de mamey se desengrasó con acetona, la harina resultante es fuente de la enzima hidroxinitrilo liasa (HNL), la cual se utilizó para la conversión de 2-clorobenzaldehido (1a) a (*R*)-2-cloromandelonitrilo (2a). La enzima inmovilizada se reutilizó 3 veces consecutivas, en uno de los procesos de reciclado se utilizaron 0.54 mmol de 1a y en el segundo proceso se usaron 0.35 mmol de 1a. Para los tres ciclos realizados el % exceso enantiomérico (%ee) no se ve afectado con 97.1, 93.0 y 94.3%, respectivamente. La conversión (%conv.) incremento al reutilizar la harina. La conversión, así como el exceso enantiomérico es mayor al utilizar 0.35 mmol de sustrato, ya que la conversión pasa de 34.6 % con 0.54 mmol a 82.4% si se utilizan 0.35 mmol.

ABSTRACT

The mamey seeds were defatted with acetone, the meal is a source of the enzyme hydroxynitrile lyase (HNL) and was used for the conversion of 2-chlorobenzaldehyde (1a) to (*R*)-2-chloromandelonitrile (2a). The immobilized enzyme was reused 3 times consecutively, in one of the recycling processes 0.54 mmol of 1a was used and in the second process 0.35 mmol of 1a was used. For the three cycles carried out, the % enantiomeric excess (%ee) was not affected, with 97.1, 93.0 and 94.3%, respectively. The conversion (%conv.) increased when the reuse of the immobilized HNL. The conversion and the enantiomeric excess were greater with 0.35 mmol of substrate was used since the conversion goes from 34.6% with 0.54 mmol to 82.4% with 0.35 mmol.

Introducción

Aproximadamente el 56% de los medicamentos disponibles en el mercado cuenta con al menos un centro quiral en su estructura; de estos, el 86% se comercializan como mezclas racémicas, las mezclas racémicas son una pareja de compuestos orgánicos estructuralmente idénticos que son imágenes especulares no superponibles (enantiómeros), presentes en el mismo fármaco. Cada enantiómero puede presentar diferentes efectos en el organismo, cada una de las formas enantioméricas de un fármaco quiral, puede tener actividades biológicas diferentes, uno ser más activo que el otro; también podría ser que un enantiómero sea activo y el otro inactivo y, por último, que uno tenga un efecto beneficioso, mientras que el otro sea tóxico (Guevara-Pulido y col. 2017). Por esta razón, la síntesis de fármacos enantipuros se ha enfocado en la síntesis asimétrica o síntesis enantioselectiva, la cual se ha desarrollado en tres pilares catalíticos: la catálisis organometálica, la organocatálisis y la biocatálisis.

La biocatálisis utiliza enzimas denominadas biocatalizadores, estas enzimas se encuentran distribuidas ampliamente en la naturaleza y se obtienen de bacterias, hongos, levaduras, plantas o animales; y se pueden utilizar puras, semipurificadas o como células completas. (Cui, J. y col. 2022; Delgado, A. y col. 2002). Los biocatalizadores se han empleado en la síntesis orgánica para la preparación de compuestos como: fármacos, productos agroquímicos y otros productos con actividad biológica.

Los biocatalizadores tienen ventajas importantes sobre los catalizadores químicos, lo que ha promovido su empleo ya que pueden usarse en condiciones de reacción suaves es decir, las reacciones generalmente se pueden llevar a cabo en un medio acuoso a temperatura ambiental y presión atmosférica, limitando o evitando así la isomerización, la racemización, la epimerización y el reordenamiento (Rossino G. y col. 2022); además biocatalizadores presentan propiedades que los catalizadores inorgánicos no poseen, como selectividad por sustrato, enantioselectividad; otra ventaja de los biocatalizadores es que son recursos renovables, biocompatibles, biodegradables y no peligrosas (Sheldon-Robert, 2016). Actualmente, con el avance en genética, biotecnología y computación se han diseñado biocatalizadores mejorados que cada vez son más precisos y fáciles de utilizar. Por lo anterior, en los últimos años han surgido un número considerable de procesos industriales que utiliza biocatalizadores para la síntesis de fármacos, agroquímicos y compuestos con actividad biológica.

La International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUBMB) ha clasificado a las enzimas en seis grupos, de acuerdo con el tipo de reacción que catalizan (Cornish-Bowden, A., 2014), se clasifican en 6 grandes grupos: oxidorreductasas, ligasas, transferasas, hidrolasas, liasas.

Dentro de las liasas se encuentran las enzimas hidroxinitrilo liasas (HNL) también conocidas como oxinitrilasas son enzimas que catalizan la adición enantioselectiva de cianuro a aldehídos o cetonas, para formar cianohidrinas ópticamente puras, las cuales son intermediarias importantes en la síntesis de compuestos con actividad biológica como fármacos y agroquímicos.

Las cianohidrinas son intermediarios importantes en la preparación de compuestos quirales como α-hidroxiácidos y sus ésteres, α-aminoácidos, α-hidroxialdehídos, glicoles y α-hidroxicetonas (Figura 1a) presentes en fármacos, vitaminas, aditivos alimenticio y agroquímico, por ejemplo (*R*)-salbutamol y (*R*)-terbutilna, los cuales son broncodilatadores; la norstatina que es un intermediario para la síntesis de agentes anticancerígeno y antivirales inhibidores de la proteasa de virus de inmunodeficiencia humana VIH; enalapril que se utiliza en el tratamiento de la hipertensión renovascular y algunos tipos de insuficiencia cardíaca, ver figura 1b (Nanjo T. y col. 2019; Yerabolu J. R. y col. 2017; Tchesnokov E. y col. 2019; Wu W. 2020; Wu G. y col. 2021).

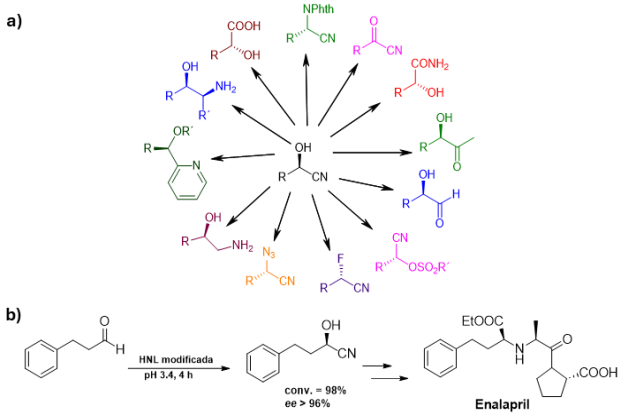


Figura 1. a) Obtención de diferentes intermediarios a partir de cianohidrinas, b) Síntesis de Enalapril catalizada por hidroxinitrilo liasas (HNL).

Las plantas son la fuente principal de (*R*)-HNL o (*S*)-HNL; por ejemplo, las fuentes de (*R*)-HNL son plantas del género *Prunus, Eriobotrya japonica, Phlebodium aureum, Passiflora edulis , Chaenomeles sinensis, Sorbus aucuparia, Vicia sativa L., Cydonia oblonga, Cucumis melo*.

Mientras que se han encontrado (*S*)-HNL en Ximenia americana L., Sorghum bicolor, Manihot esculenta, Hevea brasiliensis, Anona muricata, Baliospermum montanum (Martínez-Casares y col. 2020; Bracco P. y col. 2018; Solís A. y col. 2004; Solís A. y col. 2011). En estudios anteriores encontramos que las semillas y hojas de *Pouteria sapota* de nombre común mamey (Solís A. y col., 2004; Hernández L. y col., 2006) son fuente de (*R*)-HNL.

Es importante mencionar que la mayoría de dichas HNL no aceptan como substrato benzaldehídos sustituidos en la posición 2 (*orto*), las conversiones y el exceso enantiomérico de las correspondientes cianohidrinas es muy bajo. En nuestro grupo de investigación demostramos que la HNL de la semilla de *Pouteria sapota* cataliza la adición de HCN a benzaldehídos *orto* sustituidos, obteniendo cianohidrinas *orto* sustituidas con altos excesos enantioméricos (Solís A. y col. 2023; Martínez-Casares y col. 2020). Por adición enantioselectiva de HCN a 2-clorobenzaldehído, se obtiene (*R*)-2-cloromandelonitrilo, precursor de clopridogel, fármaco que se utiliza para prevenir el accidente cerebrovascular, coagulo sanguíneo, o problemas serios del corazón.

Con la finalidad de aumentar la estabilidad de las enzimas se han utilizado diversos métodos de inmovilización, este proceso le confiere a la enzima mayor estabilidad y la posibilidad de ser reutilizadas en varios ciclos, lo cual disminuye la generación de residuos, además de obtener enzimas más estables (Basso y Serban 2019). En un estudio anterior encontramos que la harina natural de la semilla de mamey funciona como un soporte que mantienen la estabilidad de la enzima por varios ciclos de reacción. Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo el uso de HNL obtenidas de semillas de mamey inmovilizadas sobre su soporte natural, para la síntesis de (*R*)-2-cloromandelonitrilo, así como reutilizar la HNL inmovilizada y evaluar su eficiencia.

Metodología

Las semillas de mamey (*Pouteria sapta*) se obtuvieron de frutos disponibles comercialmente. Los disolventes fueron grado analítico de Tecsiquim, el 2-clorobenzaldehido se adquirió de Aldrich, y se utilizaron sin ninguna purificación adicional.

Preparación de Harina desgrasada de semillas como fuente cruda de HNL

Las semillas se obtuvieron de frutos maduros adquiridos en un mercado local. Se quita la capa superior y el tegumento de las semillas, se molió con acetona en una licuadora, a 4 °C, se filtró la suspensión y el proceso se repitió tres veces.

El polvo resultante se secó, tamizó y se utilizó como fuente de *R*-HNL (HNL-HD), se almacenó a 4 °C hasta su uso. La harina se colocó en pequeñas bolsas de nailon (0.025 mm) para manipular fácilmente la fuente de HNL y realizar el reciclado, ver figura 2.



Figura 2. Preparación de la harina desengrasada (HD) de semillas de mamey (*Pouteria sapota*).

Evaluación de la Actividad enzimática de HNL

El HCN de solución amortiguadora de KCN/ácido cítrico (0.55 mL, 1 N, pH 5.0, 1.5 eq.) se extrajo con diisopropil éter (DIPE) (2 × 2 mL). Al DIPE saturado con HCN se le añadió 5 % (v/v) de la solución amortiguadora KCN/citratos y 100 mg de la harina desengrasada (HD) en la bolsa de nailon. La mezcla se agitó durante 10 min a 5 °C, posteriormente se adicionó el 2-clorobenzaldehído (0.54 mmol ó 0.35 mmol), se continuó la agitación a 5 °C por 48h, ver Figura 3. Se tomaron 400 µL de la fase orgánica, se secó con sulfato de sodio anhidro. 50 µL de la muestra anterior se diluyeron con 200 µL con hexano: alcohol isopropílico (90:10) y se analizaron por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), para determinar el % ee. Los 350 µL restantes se utilizaron para la formación de acetatos y determinación del % conversión por cromatografía de gases (CG). Las reacciones se realizaron por triplicado.

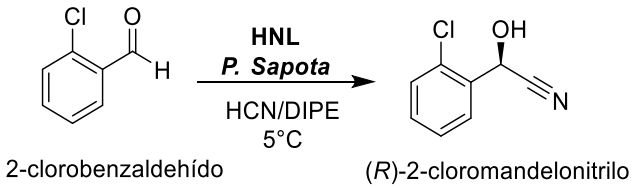


Figura 3. Adición biocatalizada de HCN a 2-clorobenzaldehído.

Reciclado de la HNL

Se pesaron 100 mg de HNL y se colocaron en bolsitas de malla de nailon (0.025 mm) para manipular fácilmente la fuente de HNL durante el reciclado, después de las 48 h, las bolsitas se separaron del medio de reacción, ver la figura 4.

Las bolsitas de nailon se lavaron con DIPE entre cada ciclo de reacción y se almacenaron a 5°C hasta su reutilización. Los experimentos se realizaron por triplicado.

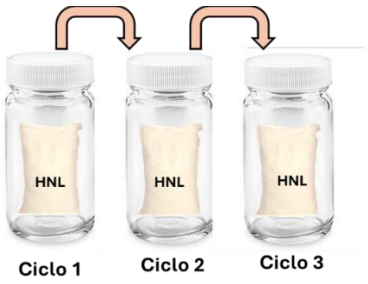


Figura 4. Reciclado de la HNL durante 3 ciclos de reacción.

Síntesis del acetato del 2-cloromadelonitrilo para determinar el % de conversión por GC

El 2-cloromandelonitrilo (3.25 mg) obtenido por medio de biocatálisis, se mezcló con 350 µL de diclorometano, 10 µL de anhídrido acético y 10 µL de trietilamina, se agitó 24 h a temperatura ambiente, se lavó con agua, se secó con Na_2SO_4 y se analizó por GC, para determinar el % conversión, ver Figura 5.

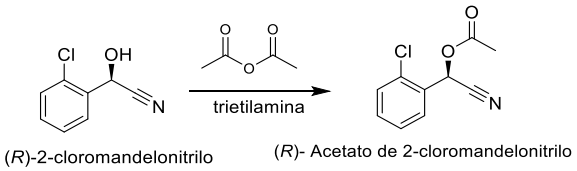


Figura 5. Acetilación de (*R*)-2-cloromandelonitrilo.

Métodos de CG para determinar el % de conversión

Para determinar el porcentaje de conversión se utilizó un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de ionización de flama (FID), la temperatura del inyector y detector fue de 250 °C, columna HP-5 (30 m × 0,32 mm, 0,25 µm, Agilent Technolgies), se empleó una rampa de temperatura de 160°C por 3 minutos con un incremento de 10°C por min hasta 170°C durante 3 min, el tiempo de análisis fue de 7 min se utilizó N_2 como gas portador a 0.8 $mLmin^{-1}$. Los tiempos de retención (t_R) para 2-clorobenzaldehído y el acetato del 2-cloromandelonitrilo fueron de 2.6 y 5.8 min, respectivamente, ver figura6.

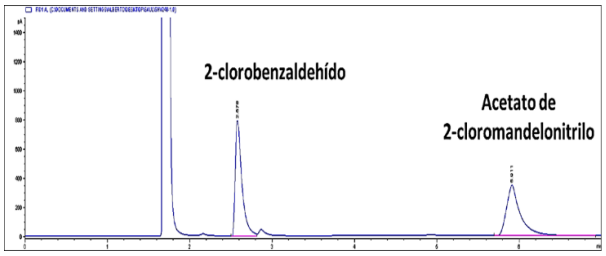


Figura 6. Cromatograma de 2-clorobenzandehído y acetato de 2-cloromandelonitrilo por CG.

Métodos de HPLC para determinar el % de exceso enantiomérico

El porcentaje de exceso enantiomérico se determinó por HPLC en un equipo Agilent 1100, se utilizó una columna quiral Chiralcel OJ-H, fase móvil hexano:isopropanol (96:4) con una velocidad deflujo de 1 mL/min, el tiempo de análisis fue de 21 min. Los tiempos de retención para (*R*)-2-cloromandelonitrilo y (*S*)-2-cloromandelonitrilo fueron de 16.6 y 18.0 min, respectivamente, ver figura 7.

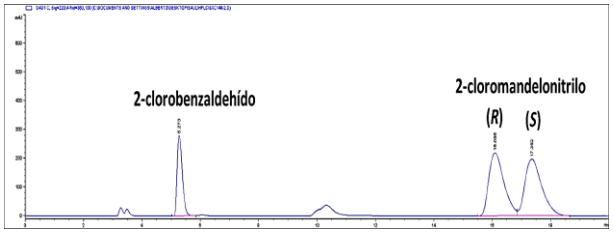


Figura 7. Cromatograma de 2-clorobenzandehído y (*R*) y (*S*)-2-cloromandelonitrilo por HPLC.

Resultados y discusión

La síntesis de cianohidrinas a partir de benzaldehídos estéricamente impedidos es difícil con la mayoría de las fuentes de HNL, pero la HNL de la semilla de mamey es una alternativa para obtener mandelonitrilos estéricamente impedidos con alta conversión y exceso enantiomérico. En la figura 8, se observa que la conversión de 0.54 mmol de 1a a la correspondiente cianohidrina (*R*)-2a fue de solo 34.6 en el primer ciclo de reacción, pero el exceso enantiomérico fue muy alto, 97.1%. La enantioselectividad de la reacción se mantuvo alta (> 93 %ee) durante los tres ciclos estudiados, y se mantuvo casi constante, es decir que la HNL de la harina desengrasada no perdió selectividad. Se observó que la conversión casi se duplicó en el segundo ciclo con respecto al primer ciclo, pero volvió a disminuir en el último ciclo. La enzima no se perdió ni se desactivó durante los tres ciclos.

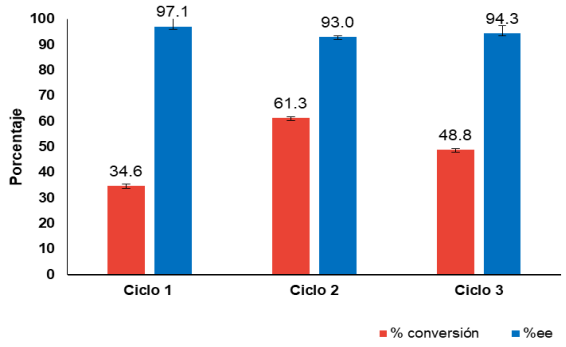


Figura 8. Adición biocatalizada de HCN a 2-clorobenzaldehido (0.54 mmol), 48 h de reacción, utilizando HNL de semilla de mamey

Debido a que la conversión de 0.54 mmol de 2-clorobenzaldehido a 2a fue baja, se decidió estudiar el efecto de la concentración del aldehído sobre la actividad biocatalítica de la HNL. En la figura 9, se observa la comparación del porcentaje de conversión y exceso enantiomérico al utilizar diferentes cantidades de 1a. La conversión se vio favorecida cuando se utilizó una menor cantidad del aldehído, con 0.35 mmol la conversión a (*R*)-2a fue del 82.4% mientras que con 0.54 mmol se obtuvo 34.6%. Este resultado corresponde a lo reportado por Martinez-Casares y col., 2020 quienes obtuvieron 84.8% de conversión de 2a al utilizar 0.35 mmol. Es decir que la actividad biocatalítica de la HNL es afectada notablemente por la concentración del sustrato. Pero la enantioselectividad de la reacción se mantuvo alta para ambas concentraciones de sustrato, es decir que la enantioselectividad de la enzima fue independiente de la concentración del sustrato.

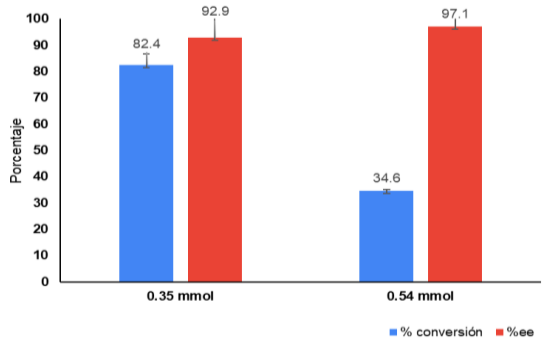


Figura 9. Biotransformación de 2-clorobenzaldehído utilizando dos cantidades de sustrato 0.35 mmol y 0.54 mmol a las 48 horas de reacción.

Para llevar a cabo la determinación del porcentaje de conversión es necesario realizar una protección al hidroxilo de la cianohidrina por medio de una reacción de acetilación, debido a que si se analizaran las cianohidrinas directamente el método no sería confiable, ya que pueden descomponerse, en la figura 10 se observan los cromatogramas obtenidos en los tres ciclos de reciclado de la enzima HNL, donde podemos observar los picos que corresponden al 2-clorobenzaldehido con un tiempo de retención de 2.6 min y el acetato de 2-cloromandelonitrilo con un tiempo de 5.8 min.

La determinación del exceso enantiomérico se realizó por HPLC, la metodología utilizada y el uso de la columna Chiralcel OJ-H, nos permite la separación de los enantiómeros. La columna OJ-H es una columna quiral que permite la separación de enantiómeros, esto no es posible de realizar si se utilizará una columna cromatográfica de fase normal.

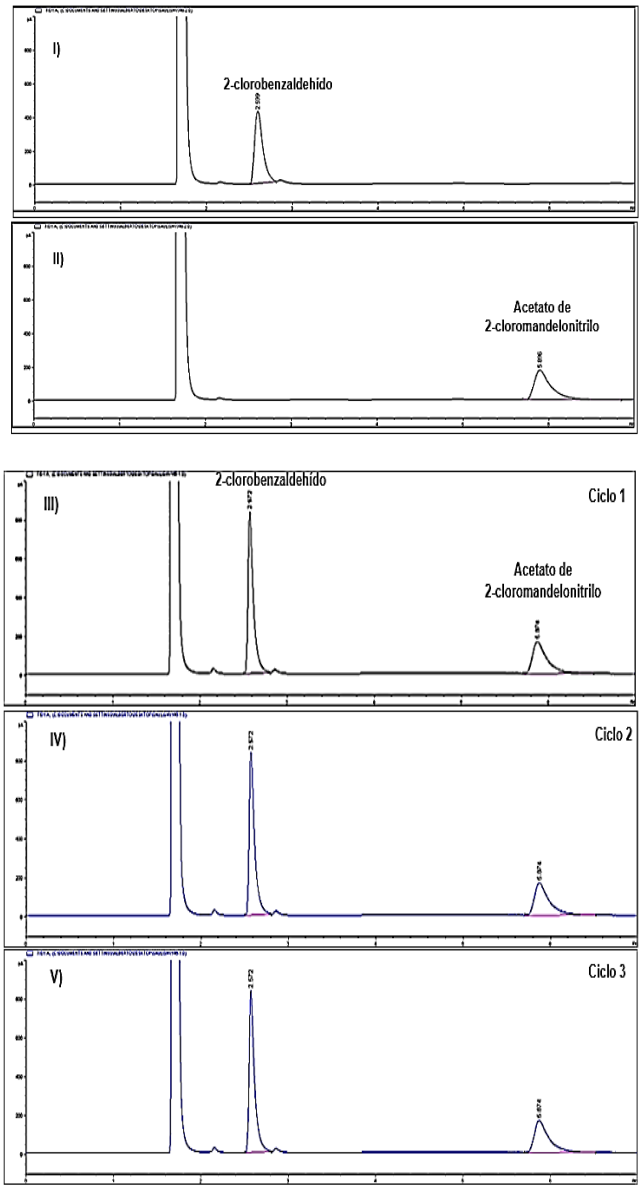


Figura 10. Cromatogramas obtenidos por cromatografía de gasee, I) Cromatograma de 2-clorobenzaldehído; II) Cromatograma del acetato de 2-cloromandelonitrilo III-IV) cromatogramas de los tres ciclos de reciclado de HNL para la conversión de 2-clorobenzaldehido (1a) a 2-cloromandelonirilo (2a).

En la figura 11 se observan los cromatogramas de los 3 ciclos de reciclado de HNL, se puede observar que la enzima HNL presenta enantioselectividad por el enantiómero *R*, el cual tiene un tiempo de retención en el minuto16.6 min. A lo largo de los tres ciclos la enzima no pierde su enantioselectividad, dando preferencia al (*R*)-2-cloromandelonitrilo.

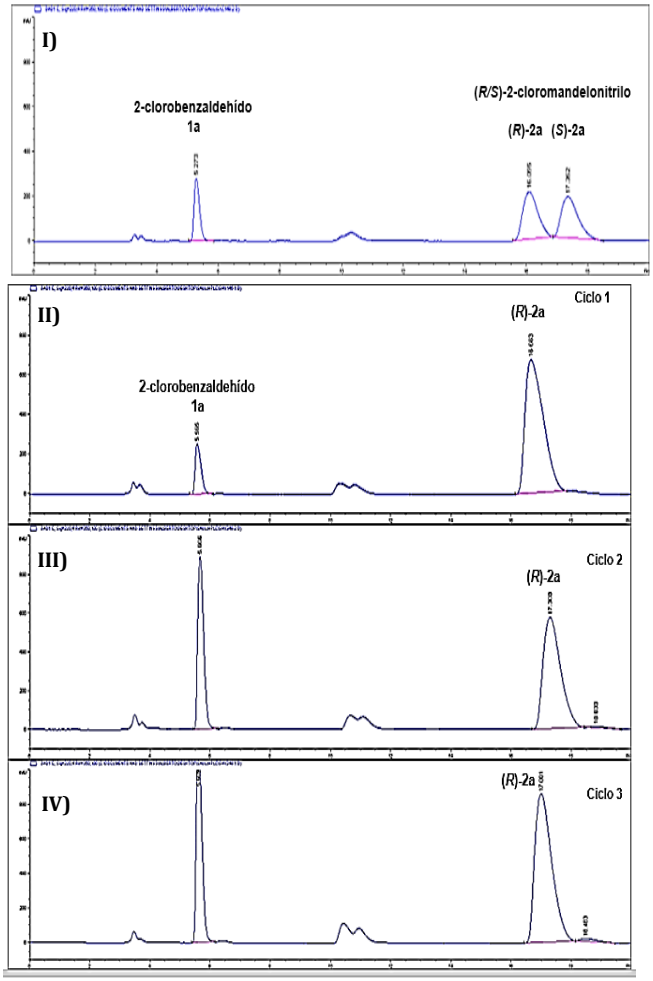


Figura 11. Cromatogramas de HPLC, porcentaje de exceso enantiomérico de (R)-2-cloromandelonitrilo con tiempo de retención de 16.6 min. I) Cromatograma de 2-clorobenzaldehído a 5.8 min y (*R*/*S*)-2-cloromandeontrilo 16.6 y 18.0 min, respectivamente; II-IV) cromatogramas de los tres ciclos de reciclado de HNL para el % ee de (*R*)-2-cloromandelonitrilo (2a).

Conclusiones

La harina de mamey es fuente de HNL, a su vez los mismos constituyentes naturales de la harina actúan como soporte de la enzima. La enzima se comporta como si estuviera inmovilizado, ya se mantuvo en las bolsas que la contenían, y mantuvo su actividad biocatalítica durante 3 ciclos de reacción. La enzima es más eficiente con menores concentraciones del aldehído, se observó que una mayor conversión se logró con 0.35 mmol, pero el exceso enantiomérico no se vio afectado por la concentración del benzaldehído.

Referencias

Basso A, Serban S. (2019). Industrial applications of immobi-lized enzymes–a review. Mol Catal. 479:110607.

Bracco, P., Torrelo, G., Noordam, S., De Jong, G., Hanefeld, U. (2018). Immobilization of Prunus Amygdalus Hydroxynitrile Lyase on Celite. Catalysts, 8 (7), 287. https://doi.org/10.3390/catal8070287.

Cornish-Bowden, A. (2014). Current IUBMB recommendations on enzyme nomenclature and kinetics. Perspectives in Science, 1(1), 74-87. https://doi.org/10.1016/j.pisc.2014.02.006

Guevara-Pulido, J. O., Caicedo, J., David, F., Vela, M., & González, J. (2017). Catálisis asimétrica, una nueva era en la síntesis de fármacos: Historia y evolución. Revista Facultad de Ciencias Básicas, 13(2), 105-116. https://doi.org/10.18359/rfcb.2747

Martínez-Casares R.M., Pérez H., Manjarrez N., Solís-Oba M., Ortega L., Solís A. (2020). Pouteria sapota hydroxynitrile lyase catalyzed synthesis of optically active cyanohydrins from ortho-substituted benzaldehydes. Ind Crops Prod.153:112606.

Nanjo T, Zhang X, Tokuhiro Y, Takemoto Y. (2019). Divergentand scalable synthesis ofa-hydroxy/keto-b-amino acidanalogues by the catalytic enantioselective addition ofglyoxylate cyanohydrin to imines. ACS Catal. 9(11):10087–10092.

Rossino, G., Robescu, M. S., Licastro, E., Tedesco, C., Martello, I., Maffei, L., Vincenti, G., Bavaro, T., & Collina, S. (2022). Biocatalysis: A smart and green tool for the preparation of chiral drugs. Chirality, 34(11), 1403-1418. https://doi.org/10.1002/chir.23498

Sheldon, R. A. (2016). Biocatalysis and Biomass Conversion in Alternative Reaction Media. Chem. Weinh. Bergstr. Ger., 22 (37), 12984–12999. https://doi.org/10.1002/chem.201601940.

Solís, A., Cano, A., Martínez-Casares, R. M., Solís-Oba, M., Castro-Rivera, R., & Velázquez Flores, O. (2023). Preparation of optically active cyanohydrins from 2-substituted benzaldehydes using a hydroxynitrile lyase from Pouteria sapota seeds immobilized on celite. Biocatalysis and Biotransformation, 41(5), 344–352. https://doi.org/10.1080/10242422.2022.2070430

Solís A, Luna H, Manjarrez N, Pérez HI. (2004). Study on the (R)-oxynitrilase activity of Pouteria sapota. Tetrahedron. 60(46):10427–10431.

Solís A, Solís-Oba M, Pérez HI, Manjarrez N, Cassani J. (2011). Hydroxynitrile lyases from prunus seeds in the preparation of cyanohydrins. Biosci Biotechnol Biochem. 75(5):985–986.

Tchesnokov E, Feng J, Porter D, G€otte M. (2019). Mechanismof inhibition of ebola virus RNA-dependent RNA polymer-ase by remdesivir. Viruses. 11(4):326.

Wu, G., Wu, J. R., Huang, Y., Yang, Y. W. (2021). Enantioselective synthesis of quaternary carbon stereocenters by asymmetric allylic alkylation: a review. Chemistry–An Asian Journal, 16(14), 1864-1877.

Wu, W.-B.; Yu, J.-S.; Zhou, J. (2020). Catalytic Enantioselective Cyanation: Recent Advances and Perspectives. ACS Catal., 10 (14), 7668–7690. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01918.Yerabolu JR, Liotta CL, Krishnamurthy R. (2017). Anchimeric-assisted spontaneous hydrolysis of cyanohydrins underambient conditions: implications for cyanide-initiatedselective transformations. Chemistry. 23(36):8756–8765.

Adición de HCN a benzaldehído utilizando HNL de *Pouteria sapota* inmovilizada y reciclado

Fuentes Moreno Evelyn, Solís Oba Aida, Hernández Vázquez Liliana, Martínez-Casares Rubria Marlen*, Luna Contla Héctor, Cassani Hernández Julia

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calzada del Hueso 1100, Coapa, Villa Quietud, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: rmartinezc@correo.xoc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-1172-8721

Recibido:
28/marzo/2024

Aceptado:
20/diciembre/2024

Palabras clave:
Hidroxinitrilo liasa, mamey, mandelonitrilo

Keywords:
Hydroxynitrile lyase, mamey, mandelonitrile

RESUMEN

La hidroxinitrilo liasa (HNL) de mamey se inmovilizó sobre celita, para aumentar su estabilidad y reciclarla. Se utilizaron 3 tipos de celitas: una sin caracterizar (HNL-NB), HNL-SF con tamaño de partícula <14µm y HNL-560 <148.5 µm. Se evaluó la actividad biocatalítica y el reciclado de las HNL inmovilizadas, la HNL de la harina desengrasada (HNL-HD) y la HNL semipurificada (HNL-sp). La conversión de benzaldehído a mandelonitrilo fue aumentando con el reuso en el caso de todas las HNL, excepto HNL-sp, en el ciclo 8 la conversión fue >87%. El % de exceso enantiomérico (ee) del (*R*)-mandelonitrilo fue menor con HBL-HD pero fue aumentando con el uso. En el caso de las HNL inmovilizadas sobre celita, el % ee se mantuvo casi constante durante todos los ciclos. En el caso de la HNL-sp, el % ee fue alto al inicio del proceso, pero fue disminuyendo al aumentar los ciclos de reuso.

ABSTRACT

Mamey hydroxynitrile lyase (HNL) was immobilized on celite to increase its stability and recycle it. 3 types of celites were used: one uncharacterized (HNL-NB), HNL-SF with particle size <14µm and HNL-560 <148.5 µm. The biocatalytic activity and recycling of immobilized HNL, HNL from defatted flour (HNL-HD) and semi-purified HNL (HNL-sp) were evaluated. The conversion of benzaldehyde to mandelonitrile increased with reuse in the case of all HNL, except HNL-sp, in cycle 8 the conversion was >87%. The % enantiomeric excess (ee) of (R)-mandelonitrile was lower with HBL-HD but increased with use. In the case of HNL immobilized on celite, the %ee remained almost constant during all cycles. In the case of HNL-sp, the % ee was high at the beginning of the process but decreased as the reuse cycles increased.

Introducción

La adición enantioselectiva de cianuro a aldehídos y cetonas se utiliza para obtener cianohidrinas quirales (Zeng et al., 2019), las cuales son bloques sintéticos importantes para preparar sustancias con actividad biológica. Los grupos hidroxilo y nitrilo de las cianohidrinas pueden transformarse en otros compuestos quirales como α-hidroxialdehídos y cetonas, β-aminoalcoholes, α-fluorocianuros, etc. (Torrelo et al., 2014) Esto ha provocado interés en el desarrollo de procedimientos más eficientes, enantioselectivos y versátiles para la adición de cianuro a aldehídos y cetonas.

Las hidroxinitrilo liasas (HNL) son enzimas que catalizan la adición enantioselectiva de HCN a aldehídos o cetonas para producir cianohidrinas ópticamente activas (Wu et al., 2020). Las plantas son las principales fuentes de HNL, principalmente en el género Prunus, se ha reportado que las semillas de mamey (*Pouteria sapota*) son una de las pocas fuentes de HNL que cataliza la adición enantioselectiva de HCN a benzaldehídos *orto*-sustituidos para dar el correspondiente (*R*)-mandelonitrilo *orto*-sustituido, con alta conversión y exceso enantiomérico (Solís et al., 2004; Martínez-Casares et al., 2020).

Las enzimas tienen ventajas importantes sobre los catalizadores químicos, ya que pueden usarse en condiciones de reacción suaves. Sin embargo, entre los inconvenientes de las enzimas se encuentran que pueden ser desactivadas por la concentración de reactivos, disolvente, temperatura, además de que no son reutilizables. Una forma de proteger, recuperar y reutilizar la enzima es la inmovilización, además el producto se puede separar fácilmente de la mezcla de reacción, y después del acondicionamiento adecuado, la enzima se puede reciclar, también se ha reportado que la actividad y la selectividad pueden mejorar (Bolivar et al., 2016; Basso y Serban 2019).

La celita ha sido utilizada ampliamente para la inmovilización no covalente de diferentes tipos de enzimas, es un procedimiento de inmovilización simple y de bajo costo (Cesarini et al., 2014; Aggarwal et al., 2021). Se han reportado varios ejemplos de inmovilización de HNL sobre celita con buenos resultados, por ejemplo, las HNL de *P. amygadlus* (Bracco et al., 2018), *B. montanum* (Jangir et al., 2020), *Arabidopsis thaliana* (Okrob et al., 2011; Rao et al., 2021) y *M. esculenta* (Leemans et al., 2019), en donde han demostrado que las enzimas son estables y se pueden utilizar repetidamente, observándose buenas conversiones y enantioselectividad.

Se sabe que las características físicas de los sustratos utilizados en la inmovilización son importantes para la actividad biocatalítica de la enzima sin embargo no se discuten las características de la celita, ni la influencia que esta podría tener en la actividad enzimática. Por lo anterior, en esta investigación se estudió la inmovilización de HNL semipurificada de *P. sapota* en 3 diferentes tipos de celita con diferentes tamaños de partícula. Se evaluó el reciclado de la HNL inmovilizada sobre diferentes soportes, para determinar si se mantiene la actividad biocatalítica de la HNL después de reusarla 8 veces, se llevó a cabo la adición de HCN a benzaldehído para obtener (*R*)-mandelonitrilo y se determinó el exceso enantiomérico del producto, así como el grado de conversión del benzaldehído en cada uno de los ciclos.

Metodología

Los disolventes fueron grado analítico de Tecsiquim, el benzaldehído y el mandelonitrilo se adquirieron de Sigma-Aldrich. Las semillas de mamey fueron adquiridas de un mercado local. El porcentaje de exceso enantiomérico (%ee) se determinó por cromatografía de líquidos, usando un cromatógrafo Agilent serie 1100, equipado con una columna Chiralcel® OJ-H (250 × 4,6 mm, 5 µm, Daicel® Chemical Industries) y un detector de arreglo de diodos, el eluyente fue una mezcla de hexano y alcohol isopropílico (70:30) a 1mL min^{-1}. La conversión se determinó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Serie 6890 A, equipado con un detector de ionización de llama, columna HP-5 (30 m × 0,32 mm, 0,25 µm, Agilent Technolgies) a 160 °C, con N_2 como gas portador a 0.8 mL min^{-1}.

Harina desgrasada de semillas de mamey como fuente de HNL

Las semillas de mamey se obtuvieron de frutos maduros comprados en un mercado local. Se quitó la capa superior y el tegumento de las semillas, se molieron con acetona en una licuadora a 4 °C, la suspensión se filtró y el proceso se repitió tres veces, el polvo resultante se secó, tamizó y se utilizó como fuente de *R*-HNL (HNL-HD), se almacenó a 4 °C hasta su uso (Solís et al., 2004).

HNL semipurificada

La harina desgrasada (3 g) se suspendió en 45 mL de agua desionizada y se homogeneizó con un ultraturrax por 10 min a 0 °C, luego se centrifugó a 4000 rpm por 15 min a 5 °C, se recuperaron 35 mL de sobrenadante. El extracto acuoso de harina desgrasada se liofilizó (-47 °C y 0.242 mbar) y se usó como HNL semipurificada (HNL-sp) o como fuente de HNL para inmovilizar sobre celita.

Inmovilización de la HNL semipurificada

La inmovilización se realizó utilizando 3 tipos de celita: Standard Super Cel® fine (SF), Celite® 560 (560) y celita sin caracterización (NB), se utilizó una relación 1:4 de HNL:celita. Tres gramos de celita se mezclaron con 35 mL de acetona, la suspensión se enfrió a 0 °C y se agitó magnéticamente (30 min), luego se adicionaron gota a gota 35 mL del extracto de harina desgrasada, la mezcla se agitó 2 h a 0 °C, se filtró y el sólido se secó en una campana de extracción.

Adición biocatalizada de HCN a benzaldehído

El HCN de 0.55 mL solución amortiguadora de KCN/ácido cítrico (1 N, pH 5.0, 1.5 eq.) se extrajo con diisopropil éter (DIPE) (2 × 2 mL). Al DIPE saturado con HCN se le añadió 5 % (v/v) de la solución amortiguadora KCN/citratos y las diferentes fuentes de enzima HNL-sp, HNL-HD, HNL-NB, HNL-560 o HNL-SF).

La mezcla se agitó durante 10 min a 5 °C, posteriormente se adicionó el benzaldehído (0.35 mmol) y se continuó la agitación a 5 °C, ver Figura 1, se tomaron muestras (400 µL) después de 5, 24 y 48h, que se secaron con sulfato de sodio anhidro. 50 µL de la muestra anterior se diluyeron con 200 µL con hexano: alcohol isopropílico (90:10) y se analizaron por HPLC, para determinar el %ee. Los 350 µL restantes se utilizaron para la formación de acetatos y determinación del % conversión por CG. Las reacciones se realizaron por triplicado.

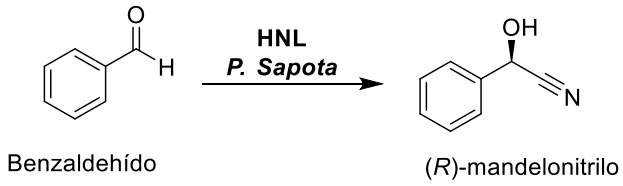


Figura 1. Adición biocatalizada de HCN a benzaldehído.

Reciclado de la HNL

Se pesaron 30 mg de HNL-sp, 100 mg de HNL-HD o 200 mg de HNL-Celite (HNL-NB-MA, HNL-NB-MB, HNL-560-MA, HNL-560-MB, HNL-SF-MA, HNL-SF-MB) y se colocaron en bolsitas de malla de nailon (0.025 mm) para manipular fácilmente la fuente de HNL para el reciclado, que se llevó a cabo tres veces consecutivas durante 24h, como se describe en la adición de HCN a benzaldehído.

Las bolsitas se lavaron con DIPE entre cada ciclo de reacción y se almacenaron a 5°C hasta su reutilización. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Formación de los acetatos para determinar el % de conversión por GC

El mandelonitrilo (3.25 mg) se mezcló con 350 mL de diclorometano, 10 µL de anhídrido acético y 10 µL de trietilamina, se agitó 24 h a temperatura ambiente, ver Figura 2, se lavó con agua, se secó con Na_2SO_4 y se analizó por GC, para determinar el % conv.

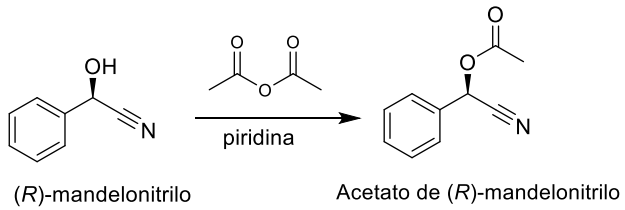


Figura 2. Acetilación de (*R*)-mandelonitrilo.

Actividad enzimática de HNL y determinación de proteína

La actividad de la HNL se determinó monitoreando la conversión de mandelonitrilo a benzaldehído por 10 min. Las diversas fuentes de HNL-HD, HNL-sp o la HNL semipurificada inmovilizada (3, 10 y 20 mg respectivamente) se suspendieron en 25 mL de solución amortiguadora de citratos (0.2 M, pH 5.0), la mezcla agitó durante 60 min a 5°C, se centrifugó a 4000 rpm, 5min, 5°C. A 3.5 mL del sobrenadante, fuente de HNL, se agregaron 500µL de una solución de mandelonitrilo (equivalente a 0.084µmol) en la solución amortiguadora de citratos. Cada minuto se determinó la absorbancia de la mezcla de reacción a λ249 nm, durante 10 min. Una unidad de actividad de HNL se define como la cantidad de HNL que produce 1.0 µmol de benzaldehído en 1 min en las condiciones del ensayo. La concentración de proteína se determinó utilizando albúmina de suero bovino como estándar, por el método de Lowry et al. (1951).

Análisis estadístico

Se realizó un análisis de varianza unidireccional (ANOVA) seguido de HDS de Tukey-Kramer Test, $p < 0.05$ se consideró estadísticamente significativo, utilizando el software JMP versión 13 (SAS Institute Inc., North Caroline, EE. UU.). Los resultados se expresaron como media ± desviación estándar, el número de muestra fue tres (n=3).

Resultados y discusión

Para poder determinar los porcentajes de conversión y se desarrollaron los métodos analíticos por cromatografía de gases (CG) y por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) empleando columnas quirales.

En la figura 3 se muestran los cromatogramas obtenidos para determinar el % conversión, los tiempos de retención (t_R) de benzaldehído y del acetato de mandelonitrilo fueron de 2.4 y 4.5 min, respectivamente.

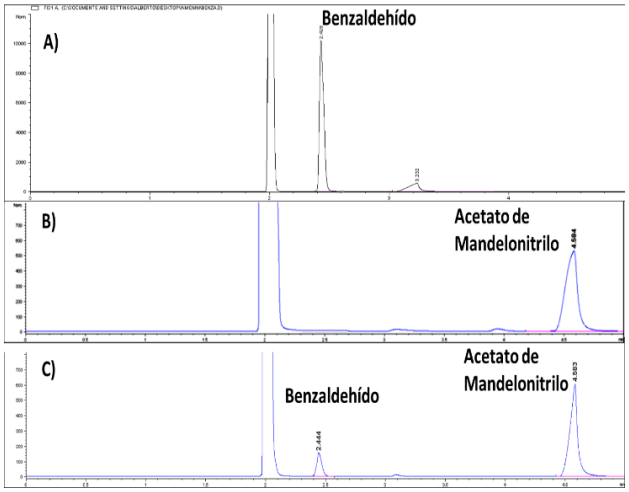


Figura 3. Cromatogramas de CG para determinar el porcentaje de conversión de benzaldehído a mandelonitrilo. A) Estándar de benzaldehído, B) Acetato de mandelonitrilo y C) Mezcla de benzaldehído y el acetato de mandelonitrilo.

En la figura 2 se muestran los cromatogramas para determinar el % ee, los tiempos de retención para (*R*) y (*S*)-mandelonitrilo fueron de 7.0 y 8.3 min, respectivamente y t_R de benzaldehído fue de 5.1 min.

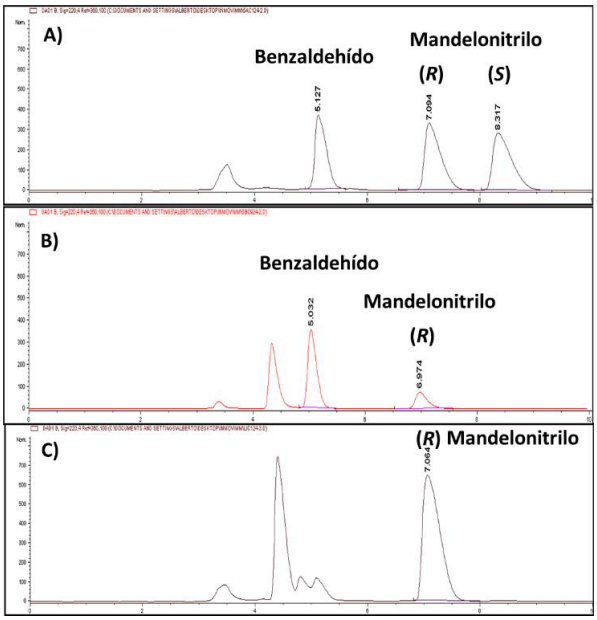


Figura 4. Cromatogramas de HPLC para determinar el porcentaje de exceso enantiomérico del mandelonitrilo. A) Estándar de benzaldehído y mezcla racémica de madelonitrilo (*R* y *S*), B) Mezcla de benzaldehído y (*R*)-mandelonitrilo y C) (*R*)-mandelonitrilo.

Estudio de reciclado

En la figura 5 se muestran los resultados del %ee del (*R*)-mandelonitrilo (R-man) obtenido en los diferentes ciclos de reciclado de HNL-HD, HNL-sp y de las HNL inmovilizadas sobre celita (HNL-NB, HNL-SF y HNL-560). Se observó que el %ee de R-man se mantuvo entre 94 y 100% con HNL-HD, HNL-NB y HNL-SF, durante los ocho ciclos. En el caso de HNL-sp el ee fue >96%, durante cuatro ciclos, en los siguientes dos ciclos disminuyó a 93% y en el último ciclo disminuyó hasta 80%. a enantioselectividad que se mantuvo en todos los siguientes ciclos. Sin embargo, en el caso del biocatalizador inmovilizado HNL-560 en el primer ciclo se obtuvo un 50% de ee, y en los siguientes ciclos se observa un aumento gradual del ee, llegando hasta un 85% en el último ciclo.

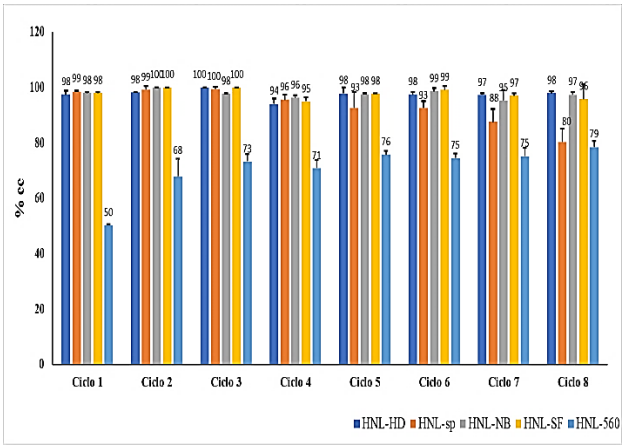


Figura 5. % de ee del (*R*)-mandelonitrilo obtenido por adición de HCN a benzaldehído, reciclando la HNL en ocho ciclos de reacciones sucesivas.

La harina desengrasada de la semilla de mamey (HNL-HD), los biocatalizadores inmovilizados en celita sin caracterización (HNL-NB) y en celita super fina (HNL-SF), se puede reutilizar 8 ciclos con %ee > al 97% favoreciendo la obtención de (*R*)-mandelonitrilo. La HNL semipurificada puede ser utilizada hasta 4 ciclos.

Sin embargo, al inmovilizar el biocatalizador en Celite® 560, el mayor %ee fue <85%, con estos datos podemos asumir que se está favoreciendo la reacción química, la reacción química se minimiza, al disminuir el pH y la temperatura.

Sin embargo, las características fisicoquímicas de la celita 560 reportadas son: tamaño de partícula < 148.5 µm, fue tratada con carbonato de calcio, un pH > a 8.5 en suspensión al 10%, el pH alto favorece la reacción química.

En la figura 6 se muestran los % de conversión de benzaldehído a (*R*)-mandelonitrilo, en el reciclado de HNL-HD, HNL-sp y de las HNL inmovilizadas en los diferentes tipos de celita (HNL-NB, HNL-SF y HNL-560). En el ciclo 1 el % de conversión de benzaldehído a mandelonitrilo fue entre 72 y 66%, con todas las fuentes de HNL. En el segundo ciclo se observó una disminución del % de conversión fue > 56% con todas las HNL evaluadas. En el tercer ciclo 3 la conversión fue >80%, excepto con HNL-HD, que fue 65%. Desde el cuarto hasta el último ciclo, la conversión se mantuvo entre 80 y 92% usando como biocatalizadores HNL-HD, HNL-sp, HNL-SF y HNL-NB. Al utilizar los biocatalizadores HNL-HD, HNL-NB, HNL-SF y HNL-560, se observa un incremento en la conversión durante el ciclo 3, comparando con los ciclos anteriores. Sin embargo, a partir del cuarto ciclo el porcentaje de conversión va disminuyendo a mayor número de ciclos al utilizar HNL-sp % de conversión.

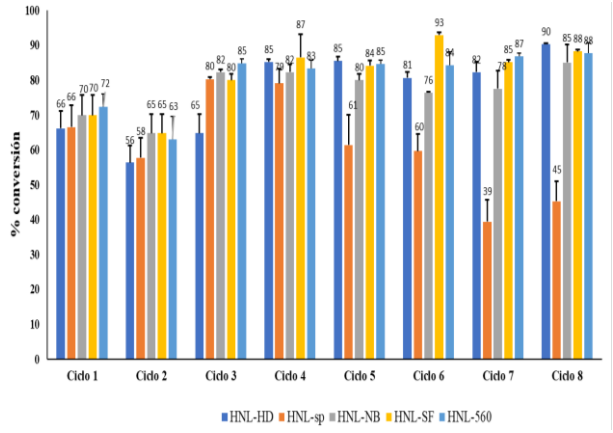


Figura 6. % de conversión de benzaldehído a mandelonitrilo, reciclando la HNL en ocho ciclos de reacciones sucesivas.

Contenido de proteína

Las enzimas son proteínas que catalizan alguna reacción química en los sistemas biológicos. Las enzimas sin purificar se pueden utilizar como biocatalizadores, con la ventaja de evitar los largos y a veces costosos procesos de purificación, además de que a veces durante el proceso de purificación se puede inactivar la enzima. Como fuente de HNL se utilizó la harina desengrasada de semilla de mamey (HNL-HD), el extracto acuoso de la harina desengrasada (HNLEA), el liofilizado de HNLEA (HNL-sp), la que se usó como HNL semipurificada, y la enzima inmovilizada sobre tres tipos de celita con diferentes tamaños de partícula, HNL-560, HNL-SF y HNL-NB. Se evaluó el contenido de proteína a cada una de las fuentes de HNL mencionadas, los resultados se observan en la gráfica 2.

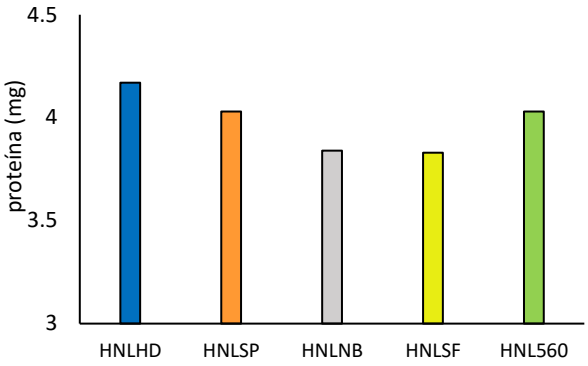


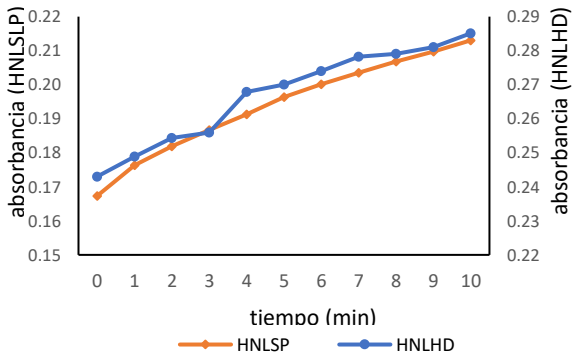
Figura 7. Contenido de proteína en harina desengrasada de semilla de mamey (HNL-HD), semipurificada (HNL-sp), inmovilizada celita HNL-560, HNL-SF y HNL-NB.

En la figura 7se observa que la cantidad de proteína que se adsorbió fue dependiente del tamaño de partícula de la celita, la partícula más grande es la de celita 560, luego las NB y las más pequeñas las SF, en estas dos últimas se retuvo la menor cantidad de proteína con respecto a la harina desengrasada.

Actividad enzimática

Para determinar la actividad enzimática de las fuentes de HNL se utilizó la reacción de descomposición de mandelonitrilo a benzaldehído durante 10 min, para comprobar que el mandelonitrilo no se descompone en el medio acuoso en ese tiempo se llevó a cabo una reacción sin enzima. En la figura 8 se observa el curso de las reacciones estudiadas, la pendiente de cada recta fue: $4.1X10^{-3}$ para HNL-HD, $4.4X10^{-3}$ para HNL-sp, $3.8X10^{-3}$ para HNL-560, 2.9X10-3 para HNL-SF y HNL-NB, sin enzima $7x10^{-4}$. Con estos resultados se puede concluir que la descomposición de mandelonitrilo a benzaldehído se debe a la acción de la HNL, ya que en ausencia de la enzima no se observó benzaldehído.

A)



B)

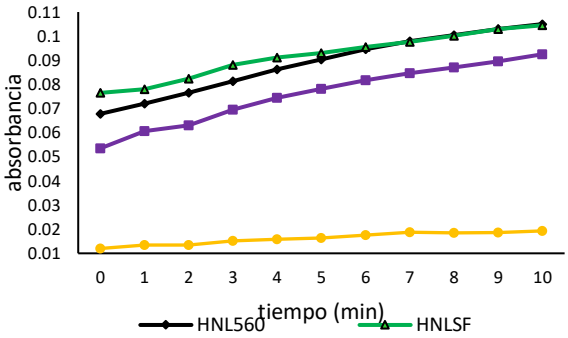


Figura 8. Cinética de reacción de mandelonitrilo a benzaldehído, utilizando A) HNL-HD y HNL-SP, B) HNL inmovilizadas con diferentes celitas HNL-NB, HNL-560, HNL-SF y control negativo (sin enzima).

En la figura 9 se observa que la actividad enzimática fue mayor con HN-sp, es decir que la semi purificación permitió tener una fuente más rica enzima que la harina desengrasada, mientras que la actividad fue similar en HNL-HD, HNL-SF y HNL-NB. Aunque la cantidad de proteína fue mayor en HNL560 que en HNL-sp y HNL-NB, los resultados indican que no necesariamente fue la mayor cantidad de HNL.

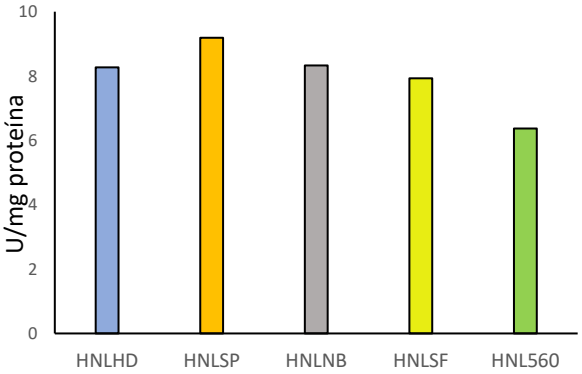


Figura 9. Actividad enzimática específica (mmol/min* mg proteína) de HNL-HD, HN-sp, HNL inmovilizadas con diferentes celitas HNL-NB, HNL-560, HNL-SF.

Conclusiones

La HNL de la semilla de mamey inmovilizada sobre celita se logró reciclar ocho veces, para obtener (*R*)-mandelonitrilo por adición de HCN a benzaldehído, sin que disminuyera significativamente la conversión o la enantioselectividad de la reacción.

El contenido de proteína y la actividad biocatalítica de la HNL cruda no disminuyó significativamente durante la inmovilización.

Referencias

Aggarwal, S., Chakravarty, A., Ikram, S. (2021). A Comprehensive Review on Incredible Renewable Carriers as Promising Platforms for Enzyme Immobilization & Thereof Strategies. Int. J. Biol. Macromol., 167, 962–986. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.052.

Basso, A., Serban, S. (2019). Industrial Applications of Immobilized Enzymes—A Review. Mol. Catal., 479, doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607.

Bolivar, J. M., Eisl, I., Nidetzky, B. (2016). Advanced Characterization of Immobilized Enzymes as Heterogeneous Biocatalysts. Catal. Today, 259, 66–80. doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.004.

Bracco, P., Torrelo, G., Noordam, S., De Jong, G.; Hanefeld, U. (2018). Immobilization of Prunus Amygdalus Hydroxynitrile Lyase on Celite. Catalysts, 8 (7), 287. doi.org/10.3390/catal8070287.

Cesarini, S., Infanzón, B., Pastor, F. I. J., Diaz, P. (2014). Fast and Economic Immobilization Methods Described for Non-Commercial Pseudomonaslipases. BMC Biotechnol., 14 (1), 27. doi.org/10.1186/1472-6750-14-27.

Jangir, N., Preeti Padhi, S. K. (2020). A Study on Increasing Enzymatic Stability and Activity of Baliospermum Montanum Hydroxynitrile Lyase in Biocatalysis. Process Biochem., 88, 78–89. doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.014.

Leemans, L., van Langen, L., Hollmann, F., Schallmey, A. (2019). Bienzymatic Cascade for the Synthesis of an Optically Active O-Benzoyl Cyanohydrin. Catalysts, 9 (6), 522. doi.org/10.3390/catal9060522.

Martínez-Casares, R. M., Pérez, H., Manjarrez, N., Solís-Oba, M., Ortega, L.; Solís, A. (2020). Pouteria Sapota Hydroxynitrile Lyase Catalyzed Synthesis of Optically Active Cyanohydrins from Ortho-Substituted Benzaldehydes. Ind. Crops Prod., 153, 112606. doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112606.

Okrob, D., Paravidino, M., Orru, R. V. A., Wiechert, W., Hanefeld, U., Pohl, M. (2011). Hydroxynitrile Lyase from Arabidopsis Thaliana: Identification of Reaction Parameters for Enantiopure Cyanohydrin Synthesis by Pure and Immobilized Catalyst. Adv. Synth. Catal., 353 (13), 2399–2408. doi.org/10.1002/adsc.201100199.

Rao, D. H. S., Shivani, K., Padhi, S. K. (2021). Immobilized Arabidopsis Thaliana Hydroxynitrile Lyase-Catalyzed Retro-Henry Reaction in the Synthesis of (S)-β-Nitroalcohols. Appl. Biochem. Biotechnol., 193 (2), 560–576. doi.org/10.1007/s12010-020-03442-3.

Solís, A., Luna, H., Manjarrez, N., Pérez, H. I. (2004). Study on the (R)-Oxynitrilase Activity of Pouteria Sapota. Tetrahedron, 60 (46), 10427–10431. doi.org/10.1016/j.tet.2004.07.102.

Torrelo, G., van Midden, N., Stloukal, R., Hanefeld, U. (2014). Immobilized Hydroxynitrile Lyase: A Comparative Study of Recyclability. ChemCatChem, 6 (4), 1096–1102. doi.org/10.1002/cctc.201300892.

Wu, W.-B., Yu, J.-S., Zhou, J. (2020). Catalytic Enantioselective Cyanation: Recent Advances and Perspectives. ACS Catal., 10 (14), 7668–7690. doi.org/10.1021/acscatal.0c01918.

Zeng, X.-P., Sun, J.-C., Liu, C., Ji, C.-B., Peng, Y.-Y. (2019). Catalytic Asymmetric Cyanation Reactions of Aldehydes and Ketones in Total Synthesis. Adv. Synth. Catal., 361 (14), 3281–3305. doi.org/10.1002/adsc.201900015.

Aislamiento e identificación de levaduras silvestres involucradas en la producción de mezcal artesanal

Martínez Avelino Paola Monserrat[1], Compeán Rojas Diego[1], Rivero Aranda Ramón Eduardo[1], Pérez Loredo María Guadalupe[1,2*]

[1]Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México, Escuela de Ingeniería y Ciencias. Av. Lago de Guadalupe KM 3.5, Margarita Maza de Juárez, Cd. López Mateos, Atizapán de Zaragoza 52926, México.
[2]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, División Académica de Tecnología Ambiental, Av. Emiliano Zapata S/N, El Tráfico, Nicolás Romero, Estado de México, C.P.54400.

*Autor para correspondencia: mg.perez@tec.mx

Recibido:
30/abril/2024

Aceptado:
06/mayo/2024

Palabras clave:
Fermentación,
levaduras,
aislamiento

Keywords:
Fermentation,
yeast,
isolation

RESUMEN

Este estudio busca aislar e identificar levaduras silvestres presentes en el mosto de mezcal, evaluando su potencial biotecnológico. Hasta el momento, se han aislado cinco cepas y se ha estudiado la morfología de una con similitudes al género *Saccharomyces*, destacando su rápido crecimiento en 12 horas. Este fenómeno la convierte en un candidato interesante para futuros estudios y aplicaciones prácticas. Los aislamientos se llevaron a cabo utilizando el medio Yeast Peptone Dextrose (YPD). En las siguientes fases, se llevará a cabo un análisis detallado de la morfología de todas las cepas aisladas, seguido de la identificación molecular mediante secuenciación genética. Esto permitirá obtener información valiosa sobre la diversidad y el potencial de estas cepas en diversas áreas de la biotecnología, tales como la producción de biocombustibles, la ingeniería genética y la síntesis de metabolitos secundarios.

ABSTRACT

This study seeks to isolate and identify wild yeasts present in mezcal must, evaluating their potential in biotechnology. So far, five strains have been isolated and the morphology of one with similarities to *Saccharomyces* has been studied, highlighting its rapid growth in 12 hours. This phenomenon makes it an interesting candidate for future studies and practical applications. Isolations were carried out using Yeast Peptone Dextrose (YPD) medium. In the next phases, a detailed analysis of the morphology of all isolated strains will be carried out, followed by molecular identification by genetic sequencing. This will provide valuable information on the diversity and potential of these strains in various areas of biotechnology, such as biofuel production, genetic engineering and secondary metabolite synthesis.

Introducción

El mezcal es una bebida alcohólica, muy popular en México, elaborada principalmente en el estado de Oaxaca, en su mayoría de forma artesanal y obtenida por destilación del mosto fermentado que se prepara con magueyes mezcaleros (González et al., 2012).

La elaboración de dicha bebida comienza con la recolección del agave; en esta etapa las plantas se cortan a partir de la base y se eliminan todas sus hojas, obteniendo así el tallo de la planta denominado piña de agave, la cual se cuece en hornos cónicos bajo tierra. En esta etapa, los polisacáridos (fructanos), son hidrolizados térmicamente a jarabe de fructosa, que luego se somete a fermentación alcohólica con levaduras autóctonas habitualmente del género *Saccharomyces*, en este paso los microorganismos transforman los azúcares en etanol y otros metabolitos secundarios que contribuyen a la composición química del mezcal (Reyes et al., 2021).

La fermentación es un proceso bioquímico complejo en el que intervienen diferentes microorganismos, como levaduras, bacterias y otros. Entre estos, las levaduras desempeñan un papel clave, ya que son las responsables de la fermentación alcohólica, la principal reacción que convierte el mosto en vino (Pérez et al., 2013).

Las cepas de levaduras, tanto convencionales como no convencionales, tienen la capacidad de producir etanol bajo distintas condiciones operativas y nutricionales durante la fermentación. Además, muestran variaciones en los rendimientos de biomasa y etanol dependiendo de estas condiciones, lo que subraya la importancia de seleccionar cepas específicas para optimizar el proceso fermentativo (Pérez et al., 2013).

En el caso de las fermentaciones espontáneas, estas ocurren de forma natural, sin necesidad de agregar un inóculo externo. Un ejemplo notable se encuentra en la producción de mezcal, donde las levaduras involucradas provienen tanto del agave como del ambiente del espacio de producción. Este tipo de fermentación no es dominado por una única especie o cepa de levadura, sino que se caracteriza por la interacción de un consorcio diverso de especies y cepas a lo largo del proceso. Este fenómeno resalta la relevancia de estudiar la dinámica poblacional de las levaduras en fermentaciones espontáneas para comprender mejor su impacto en el producto final (Pérez et al., 2013).

Se ha evidenciado que ciertas cepas de levaduras *no-Saccharomyces* también juegan un papel relevante durante el proceso de fermentación, pues su capacidad de supervivencia supera las expectativas iniciales. Esto les permite alcanzar niveles significativos de crecimiento que impactan la calidad organoléptica de las bebidas alcohólicas. Estas levaduras *no-Saccharomyces* son especialmente importantes debido a su capacidad para producir una amplia gama de compuestos volátiles que influyen de manera significativa en el aroma característico del mezcal. Estas cepas no convencionales, de los géneros *Hanseniaspora, Candida, Pichia, Rhodotorula y Metschnikowia,* tienden a proliferar en la fase inicial de la fermentación, aunque su población se reduce drásticamente debido a la supuesta intolerancia al etanol y/o a restricciones nutricionales, permitiendo el crecimiento de especies más resistentes, como *Saccharomyces* (González et al., 2012).

Tradicionalmente, los métodos utilizados para la identificación y caracterización de especies y cepas de levadura se han basado en características morfológicas y sexuales, pero estos rasgos están muy influenciados por las condiciones de cultivo y pueden dar resultados inexactos. Para llevar a cabo la selección de cepas, es esencial establecer sus propiedades enológicas y para ello existen diferentes criterios que pueden dividirse en: favorables, como la tolerancia al etanol, el buen rendimiento en la transformación de azúcares en etanol, la capacidad de crecer a altas concentraciones de azúcar, etc., y desfavorables, como la producción de ácido sulfhídrico, formación de espuma o acidez volátil (Jacques et al., 2006).

Aunque las levaduras han desempeñado un papel fundamental en la producción de alimentos y bebidas a lo largo de la historia, su utilidad se ha ampliado considerablemente en la actualidad, abarcando diversas áreas de la biotecnología como la ambiental, el bio-control y la investigación biológica, entre otras aplicaciones relevantes (Mejía et al., 2016).

Por ello, el objetivo primordial de esta investigación consiste en realizar el aislamiento y la identificación de levaduras silvestres presentes en el mosto de mezcal, con el fin de explorar y comprender sus potenciales aplicaciones en diversas áreas de la biotecnología, tales como la producción de biocombustibles, la ingeniería genética y la síntesis de metabolitos secundarios.

Metodología

Muestreo

Se recolectaron siete muestras de mosto procedentes de dos mezcaleras artesanales ubicadas en el estado de Oaxaca.

Siembra de muestras

Se llevó a cabo el enriquecimiento de cada una de las muestras por duplicado utilizando como medio de cultivo caldo Yeast Peptone Dextrose (YPD).

Durante un periodo de incubación de tres días, manteniendo una temperatura constante de 28°C y una velocidad de agitación de 150 revoluciones por minuto (rpm). El propósito de este enriquecimiento fue estimular el crecimiento de las levaduras presentes en las muestras.

Al término del periodo de enriquecimiento, se efectuó la siembra por agotamiento en placas con agar YPD por duplicado. Dichas placas fueron incubadas a 28 °C durante cuatro días para favorecer el desarrollo y crecimiento de las colonias.

Una vez finalizada la incubación, se procedió a identificar las colonias individuales con base en la morfología macroscópica de cada una de ellas, realizando el pase de estas mediante siembra por estría en cajas con agar YPD proporcionando así una primera aproximación a la diversidad microbiana presente en las muestras.

Las colonias aisladas se sembraron por separado en caldo YPD, se incubaron durante tres días a 28 °C con agitación a 150 rpm, asegurando condiciones óptimas para su crecimiento.

Al observar la presencia de biomasa en los caldos, se procedió a realizar nuevas siembras por agotamiento en placas con agar YPD, también por duplicado, incubándolas durante tres días a 28 °C.

Finalmente, se llevó a cabo una tinción de contraste con safranina en una de las colonias aisladas. Este procedimiento permitió observar las características morfológicas microscópicas y estructurales de la levadura presente en dicha colonia.

Resultados y discusión

Siembra en caldo de enriquecimiento

Se observó un crecimiento positivo en todas las muestras de caldos de fermentación analizadas, manifestando de manera consistente la formación de biomasa tras la siembra de muestras en el caldo de cultivo YPD (Tabla 1). Este fenómeno fue evidente en todos los muestreos realizados, indicando un desarrollo activo de microorganismos en el medio de cultivo utilizado.

Primera siembra en placas

Durante el primer proceso de plaqueo, se lograron identificar un total de 7 especies distintas de levaduras gracias a las diferencias observadas en su morfología. Es importante destacar que, si bien se identificaron múltiples especies.

Muchas colonias mostraban una distribución repetida entre las diferentes placas utilizadas en el estudio, lo que sugiere una posible superposición o coexistencia de especies de levaduras en distintos puntos de muestreo (Tabla 1).

Dos días después de realizar la siembra individual de cada una de estas colonias en el caldo de cultivo YPD, se observó un cambio de color en el medio, manifestándose en diferentes tonalidades en cada tubo.

Este fenómeno sugiere la posibilidad de que las colonias pertenezcan a especies distintas, ya que las variaciones en el color del medio son indicadores iniciales de diferencias metabólicas y bioquímicas entre las cepas de levaduras analizadas, esto debido a que algunas levaduras tienen la capacidad de producir metabolitos o ácidos que pueden influir en el pH o en la composición química del medio, lo que a su vez puede provocar cambios visibles en el color del medio.

Tabla 1. Registro de crecimiento de biomasa de cada muestra en caldo YPD y número de morfologías de levaduras observadas en placas con YPD agar.

Muestra	Crecimiento de biomasa en caldo YPD (Sí/No)	Número de morfologías encontradas en placas**
1A	Sí*	NA
1B	Sí*	NA
2A	Sí*	NA
2B	Sí	2
3A	Sí	2
3B	Sí*	NA
4A	Sí	3
4B	Sí	3
5A	Sí	3
5B	Sí	2
6A	Sí	4
6B	Sí	3
7A	Sí*	NA

*Presentó contaminación (crecimiento de micelio)
** Teniendo en cuenta los duplicados de cada muestra
NA: No hubo siembra en YPD agar

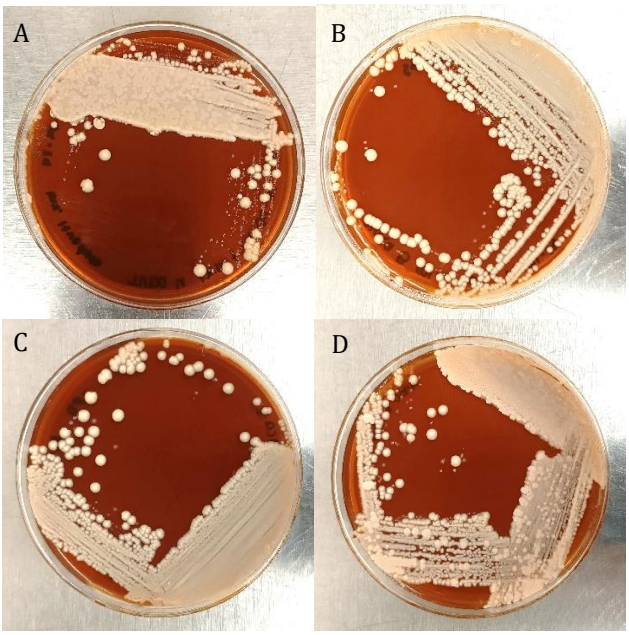


Figura 1. Placas de cultivo con colonias aisladas de diferentes levaduras en medio YPD, obtenidas tras 4 días de incubación. A. Placa 4B Duplicado 1, B. Placa 6A Duplicado 2, C. Placa 4A Duplicado 1, D. Placa 6A Duplicado 1 .

Segunda siembra en placas

Tras analizar la segunda siembra en placas, se confirmó el aislamiento de cinco tipos diferentes de levaduras (Figura 2). Entre estas variedades, una en particular destacó por su rápido crecimiento, desarrollando colonias aisladas en aproximadamente 12 horas.

Estas colonias se caracterizaron por tener un color crema con una ligera elevación y una textura cremosa (Figura 3). La cepa seleccionada fue sometida a una tinción de safranina y su morfología fue estudiada bajo el microscopio. Los resultados revelaron la presencia de levaduras grandes y ovaladas, con una pared celular notablemente gruesa (Figura 4).

Los resultados muestran una marcada similitud morfológica con las especies del género *Saccharomyces*, lo que sugiere una estrecha relación taxonómica con este grupo de levaduras.

Por ejemplo, *Saccharomyces cerevisiae* se caracteriza por presentar células de forma ovalada, cilíndrica o elíptica, con un tamaño que oscila entre 2 y 7 micras de longitud, dependiendo de la edad de la célula y de si se encuentra aislada o en colonias.

Esta observación se corrobora con la Figura 5, la cual exhibe la apariencia de colonias aisladas (Figura 5A y 5B) y la morfología de las células de *S. cerevisiae* bajo el microscopio (Figura 5C y 5D).

Según el estudio "The morphology of *Saccharomyces cerevisiae* colonies is affected by cell adhesion and the budding pattern" (Vopálenská et al., 2005). Además, es importante tener en cuenta que el color de las células puede variar según el medio de cultivo en el que se desarrollen, como señala Arias et al. (2019).

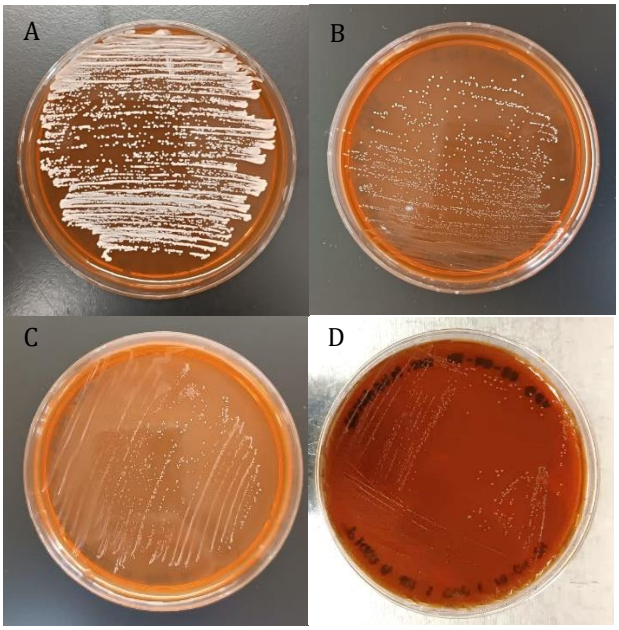


Figura 2. Placas de cultivo con colonias aisladas de diferentes levaduras en medio YPD, obtenidas tras 3 días de incubación. A. Cepa 1 aislada, B. Cepa 2 aislada, C. Cepa 3 aislada, D. Cepa 4 aislada.



Figura 3. Placa de cultivo con colonias aisladas de levadura pura que coincide morfologicamente con *Saccharomyces* en medio YPD, obtenida tras 3 días de incubación.

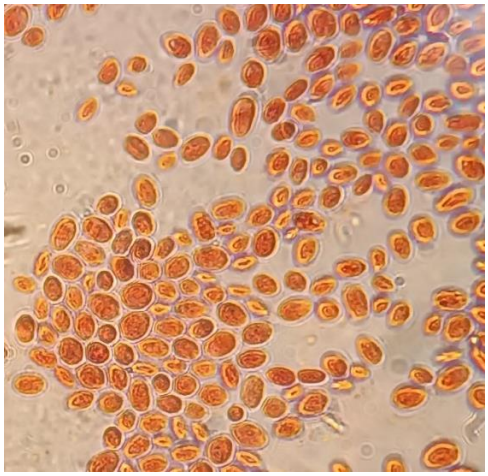


Figura 4. Levaduras con tinción de safranina observadas bajo el microscopio con un aumento de 100x .

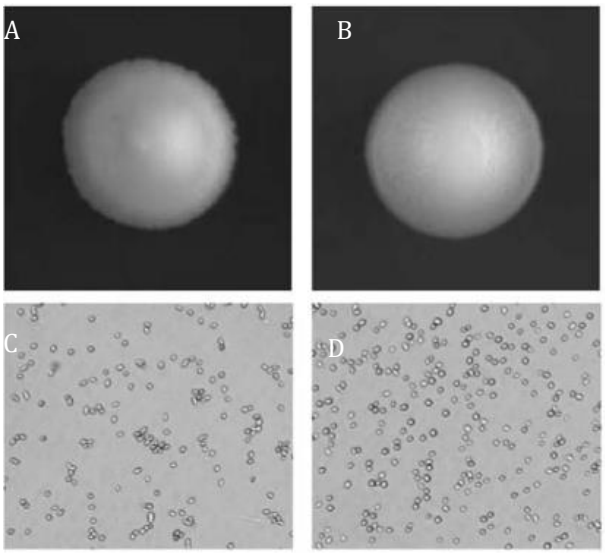


Figura 5. Monocolonias de *S. cerevisiae* a los 6 días de cultivo. A. Colonia 1 de *S. cerevisiae,* B. Colonia 2 de *S. cerevisiae,* C. Colonia 1 a 40x de aumento, D. Colonia 2 a 40x de aumento (Vopálenská et al., 2005).

El crecimiento excepcionalmente rápido de esta cepa en comparación con las otras colonias aisladas puede atribuirse a una combinación de factores adaptativos. Es probable que esta cepa haya adquirido mutaciones genéticas que la hacen más eficiente en la utilización de nutrientes y en la replicación celular, lo que favorece su rápida proliferación.

Además, el entorno en el que se desarrolla esta cepa podría ser más propicio en términos de condiciones ambientales y disponibilidad de recursos, lo que contribuye a su crecimiento acelerado (García y Guillamón, 2019).

Es importante señalar que, si bien la colonia aislada en este estudio muestra muchas similitudes con las levaduras del género *Saccharomyces*, no se puede asumir automáticamente que pertenezca a este grupo. En caso de que lo fuera, sería crucial determinar el tipo específico de *Saccharomyces* para poder atribuirle un campo de aplicación más preciso.

Campos de aplicación

Siguiendo la línea de origen de las levaduras, se podría aplicar directamente su uso en el desarrollo de un inoculante específico para la producción de mezcal artesanal. Este enfoque permitiría identificar con precisión qué cepas intervienen en este proceso, asegurando la calidad y consistencia del producto final, pues al conocer y seleccionar las cepas específicas que contribuyen de manera positiva al proceso de producción, se puede optimizar el rendimiento, mejorar el perfil de sabor y mantener una producción más uniforme y controlada a lo largo del tiempo.

Sin embargo, el interés en la producción biotecnológica de productos químicos mediante actividades metabólicas microbianas está en constante crecimiento y las levaduras, reconocidas por su versatilidad y capacidad de producción, han surgido como actores clave en este campo. La ingeniería genética ha permitido el desarrollo de cepas base para la producción de múltiples productos químicos. Esto se debe a las características fisiológicas de las levaduras, como sus altas tasas de absorción de sustratos y su robustez contra condiciones estresantes (Mattanovich et al., 2024).

Por ejemplo, el etanol es el principal producto obtenido mediante fermentación por levaduras y ha sido durante mucho tiempo el producto biotecnológico más prominente. Es la base de las grandes industrias de bebidas alcohólicas. Sin embargo, como biocombustible, enfrenta limitaciones en su rendimiento de sustrato y contenido energético. Por tanto, se están explorando alternativas como el butanol o el isobutanol, los cuales ofrecen ventajas en términos de eficiencia y densidad energética (Mattanovich et al., 2024).

En el estudio de Branduardi et al. (2013), se propone una vía metabólica alternativa para la producción de butanol e isobutanol en la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, utilizando glicina como sustrato. A pesar de estas investigaciones, la búsqueda de mayores rendimientos en la producción de etanol continúa, y también se ha documentado el uso de la ingeniería metabólica en *S. cerevisiae* para la producción de biodiesel (Wang, et al., 2014).

Además de los biocombustibles, las levaduras también se han utilizado con éxito en la producción industrial de ácidos orgánicos de cadena corta, como el ácido láctico y el ácido succínico. La ingeniería genética ha permitido la modificación de las vías metabólicas de las levaduras para optimizar la producción de estos compuestos, lo que ha llevado a la implementación de procesos a escala industrial (Mattanovich et al., 2024).

Por otro lado, los metabolitos secundarios también han sido de gran relevancia en la industria, ya que si bien no participan directamente en el proceso metabólico central, muchos de estos son compuestos de defensa que protegen contra el estrés biótico y abiótico, como infecciones, depredación, radiación ultravioleta y sequía (Siddiqui et al., 2012).

Se ha descubierto que si bien las bacterias fungen como gran hospedador de metabolitos secundarios, las levaduras presentan una interesante alternativa, ya que realizan modificaciones postraduccionales que les otorgan la habilidad de expresar de manera funcional compuestos provenientes de diferentes organismos, incluyendo plantas y mamíferos.

Esto permite a los investigadores incorporar enzimas específicas en las rutas metabólicas de la levadura para sintetizar compuestos de interés con mayor facilidad. Esto último se empieza a utilizar tanto en la industria cosmética como lociones, shampoos y cremas (Siddiqui et al., 2012).

Otro campo donde las levaduras han sido pioneras, es en la producción de proteínas heterólogas gracias a su caracterización genética molecular. Dichas levaduras recombinantes son utilizadas para producir una variedad de enzimas industriales, como amilasas, proteasas y lipasas, con aplicaciones en diversas industrias.

También se emplean en la producción de factores de crecimiento, hormonas y anticuerpos monoclonales para aplicaciones médicas, desde medicina regenerativa hasta terapias contra el cáncer y enfermedades autoinmunes.

Estos productos son solo algunos ejemplos de las numerosas aplicaciones que ofrecen las levaduras recombinantes en la medicina, la biotecnología y la industria en general (Mattanovich et al., 2024).

El interés de este estudio por aislar las levaduras presentes en muestras de mosto se fundamenta en la necesidad de dirigir estas especies hacia aplicaciones biotecnológicas específicas. Este enfoque busca generar una gama diversa de productos de gran relevancia y valor para distintos sectores industriales y científicos.

Conclusiones

Hasta el momento, se ha logrado el aislamiento de cinco tipos diferentes de levaduras a partir de muestras de mosto de mezcal artesanal y se ha estudiado la morfología de una de ellas, revelando similitudes morfológicas con las especies del género *Saccharomyces.*

En los próximos pasos de investigación, se llevará a cabo un análisis más detallado de la morfología de todas las levaduras aisladas. Este enfoque meticuloso permitirá comprender a fondo las características físicas y estructurales de estas especies, lo cual es esencial para comprender su funcionamiento biológico y su posible aplicabilidad en diversas áreas.

Además, se pretende realizar la identificación molecular de las cinco levaduras aisladas. Este proceso incluirá la extracción de ADN de cada una y su posterior secuenciación genética, lo que nos proporcionará información detallada sobre su composición genética y relaciones filogenéticas. Estos estudios combinados permitirán obtener una visión integral de la diversidad y el potencial biotecnológico de las levaduras presentes en el mosto de mezcal artesanal, sentando las bases para investigaciones futuras y aplicaciones prácticas en diversos campos de la biotecnología.

Agradecimientos

Agradecemos al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey por las facilidades prestadas para el desarrollo de esta investigación y a los productores de mezcal de Matatlán, Oaxaca, por su colaboración y las facilidades brindadas para la toma de muestras.

Referencias

Branduardi, P., Longo, V., Berterame, N. M., Rossi, G., y Porro, D. (2013). A novel pathway to produce butanol and isobutanol in Saccharomyces cerevisiae. Biotechnol Biofuels. 4;6(1):68. DOI: 10.1186/1754-6834-6-68. PMID: 23642236; PMCID: PMC3662618.

García Ríos, E., y Guillamón, J.M. (2019). Mechanisms of Yeast Adaptation to Wine Fermentations. In: Sá-Correia, I. (eds) Yeasts in Biotechnology and Human Health. Progress in Molecular and Subcellular Biology, vol 58. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-13035-0_2

González Hernández, J.C.; Pérez, E.; Damián, R.M. y Chávez Parga, M.C. (2012). Isolation, molecular and fermentative characterization of a yeast used in ethanol production during mezcal elaboration. Rev. Mex. Ing. Quím [online]. 2012, vol.11, n.3, pp.389-400.

Jacques Hernández, C., Soto Cruz, O. N., Rutiaga, M., y Sifuentes Rincón, A. M. (2006). Ecología de levaduras del mezcal de San Carlos: Identificación y caracterización de la flora nativa. In Resumen en las memorias del XII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería y VII Simposium Internacional de producción de alcoholes y levaduras.

Mattanovich D., Sauer M., y Gasser B. (2014). Yeast biotechnology: teaching the old dog new tricks. Microb Cell Fact.;13(1):34. DOI: 10.1186/1475-2859-13-34. PMID: 24602262; PMCID: PMC3975642.

Mejía Barajas, J. A., Montoya Pérez, R., Cortés Rojo, C., y Saavedra Molina, A. (2016). Levaduras Termotolerantes: Aplicaciones Industriales, Estrés Oxidativo y Respuesta Antioxidante. Información tecnológica, 27(4), 03-16.

Siddiqui, M. S., Thodey, K., Trenchard, I., y Smolke, C. D. (2012). Advancing secondary metabolite biosynthesis in yeast with synthetic biology tools, FEMS Yeast Research, Volume 12, Issue 2, Pages 144–170, https://doi.org/10.1111/j.1567-1364.2011.00774.x

Ochoa, A. A., Rodríguez, A. B., Cavanzo, E. S., y Santamaría, S. T. (2019). Identificación morfológica, fisiológica y molecular de levaduras del género Saccharomyces para la elaboración de cerveza. Mente Joven, 8, 55-64.

Pérez, E., González Hernández, J. C., Chávez Parga, M. D. C., y Cortés-Penagos, C. (2013). Fermentative characterization of producers ethanol yeast from Agave cupreata juice in mezcal elaboration. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 12(3), 451-461.

Reyes Rodríguez, E., Martínez Ariasb, M., López Sánchez, C., y Palma Cruza, F. J. (2021). Aislamiento, Selección y Caracterización de la Cinética Fermentativa de Saccharomyces (Itoyisv001) Obtenida de Mostos de Fermentación del Proceso de Producción de Mezcal Artesanal de Oaxaca. Frontera Biotecnológica, 2448-8461.

Vopálenská, I., Hůlková, M., Janderová, B., y Palková, Z. (2005). The morphology of Saccharomyces cerevisiae colonies is affected by cell adhesion and the budding pattern. Research in microbiology, 156(9), 921-931.

Wang, L., Liu, B., y Meng, Q. (2024). Saccharomyces cerevisiae cellular engineering for the production of FAME biodiesel. AMB Expr 14, 42 https://doi.org/10.1186/s13568-024-01702-7

Efecto de la temperatura en la sorción de sulfametoxazol por biomasa inactiva de *Rhizopus oryzae* CDBB–H–1877

Benítez Cortez Juan José[1], Paola Camacho Orozco[1], María del Mar Mondragón Aguilar[1], Pérez Pérez Wylma Dolores[2], León Santiesteban Héctor Hugo[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Biotecnología. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09310. México.

*Autor para correspondencia: hels@azc.uam.mx ORCID *: 0000-0002-7512-2737

Recibido:
28/marzo/2024

Aceptado:
20/diciembre/2024

Palabras clave:
Sulfametoxazol,
R. oryzae,
biosorción

Keywords:
Sulfamethoxazole,
R. oryzae,
biosorption

RESUMEN

Los productos farmacéuticos representan gran parte de los contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales en el mundo. Tecnologías para remoción de contaminantes emergentes como la sorción por biomasas fúngicas resultan muy atractivas, debido a sus bajos costos de obtención. Por lo anterior, en esta investigación se caracterizó termodinámicamente la sorción de sulfametoxazol por biomasa de *Rhizopus oryzae*. Los estudios de isotermas se realizaron a pH 4.0. Los datos experimentales analizados revelaron que el modelo lineal ajustó mejor a los datos experimentales en comparación a los modelos de Langmuir y Freundlich. La sorción de sulfametoxazol por biomasa fúngica es un proceso espontáneo, endotérmico y es debida a interacciones físicas (ΔH^0 = 17.671 $kJ \cdot mol^{-1}$). A través de un análisis FT–IR se determinó que los grupos carbonilo y fosfodiéster pertenecientes a lípidos y fosfolípidos, respectivamente, están ampliamente involucrados en la sorción de sulfametoxazol en la biomasa.

ABSTRACT

Nowadays, one of the most worrying pollutants in wastewater are pharmaceutical active compounds (PhACs). Biosorption with fungal biomass have emerged as cost-effective and eco-friendly technology to remove PhACs. In this work was thermodynamically characterized the sorption of the antibiotic sulfamethoxazole by non-viable *Rhizopus oryzae* biomass. Sorption tests were carried out at pH 4.0 and 200 rpm. Linear isotherm was better adjusted to sorption data rather than Langmuir and Freundlich isotherms. Sulfamethoxazole sorption by *R. oryzae* biomass was a spontaneous and endothermic phenomenon carried out by weak physical interactions (ΔH^0=17.671 kJ mol^{-1}). Through a FT-IR analysis was found that carbonyl and phosphodiester groups from lipids and phospholipid were related to sulfamethoxazole biosorption.

Introducción

El sulfametoxazol (SMX, Figura 1) es un antibiótico bacteriostático sintético del tipo sulfonamida, el cual es comúnmente empleado para el tratamiento de infecciones sistemáticas (Chen *et al.,* 2011). En los últimos años se ha detectado al SMX en efluentes de aguas residuales hospitalarias, urbanas y de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la Ciudad de México lo cual lo ha llevado a considerarse dentro de los contaminantes emergentes (CE) (Suárez *et al.,* 2008; Calderón *et al.,* 2018). Los CE disueltos en aguas residuales, en general, no suelen ser eliminados completamente y en algunos casos no se eliminan en absoluto en las PTAR convencionales, debido a que estas instalaciones no han sido diseñadas para su eliminación (Calderón *et al.,* 2018). La biosorción resulta ser un proceso alternativo, viable y económico al remover CE empleando materiales de origen microbiológico como las biomasas fúngicas. Las cuales resultan ser económicamente factibles, ya que son residuos de las industrias fermentativas de gran escala (León–Santiesteban *et al.,* 2014).

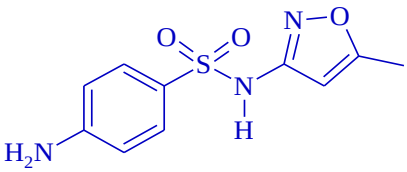


Figura 1. Molecula de sulfametoxazol.

Metodología

Preparación del biosorbente

Se utilizó la cepa *R. oryzae* CDBB–H–1877 como microrganismo para la propagación, crecimiento, producción de esporas asexuales. La biomasa se produjo en reactores de columna de burbujeo con volumen nominal de 1.1L, inoculando a cada reactor 1x10^6 esporas · mL^{-1} en 700 mL de medio Melin–Norkrans enriquecido (León–Santiesteban *et al.,* 2014a). Los biorreactores se alimentaron con un caudal de aire de 740 mL · min^{-1}, se incubaron a 30°C durante 24 horas. Después el crecimiento, se desactivó metabólicamente la biomasa con calor húmedo a 121°C. La biomasa producida se separó del medio de cultivo por filtración al vacío, se secó a 60°C, se pulverizó y tamizó con una malla del número 50 (León–Santiesteban *et al.,* 2014a).

Efecto del pH

Se estudió el efecto del pH en la sorción de SXM por biomasa inactiva de *R. oryzae,* empleando los valores de pH, 4.0 y 6.0, debido a que es donde mejor ocurre la sorción de SMX de acuerdo con Sánchez *et al.,* 2020.

Los experimentos de sorción se llevaron a cabo a una temperatura de 303.15 K, 200 rpm y concentraciones de SMX de 0–2500 µg · L^{-1} durante 3 días. Todos los experimentos se realizaron por triplicado en soluciones amortiguadoras de citratos.

Experimentos de sorción

Los estudios de biosorción se llevaron a cabo a 301.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K, a pH 4.0, a una velocidad de agitación de 200 rpm y concentraciones de SMX de 0–2500 µg · L^{-1}. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Una vez alcanzado el equilibrio de sorción, se tomaron muestras del sobrenadante para cuantificar la concentración de SMX residual mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) (Calderón *et al.,* 2018). El SMX residual se consideró como la concentración de SMX al equilibrio (C_e) y se utilizó para calcular las capacidades de sorción en el equilibrio (q_e, µg de sulfametoxazol · g de biomasa^{-1}) dada por la ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de SMX [µg · L^{-1}] en la fase acuosa, C_e es la concentración de SMX cuantificada en el equilibrio [µg · L^{-1}], V es el volumen de la solución de SMX [L] y m es la biomasa de *R. oryzae* [g]. Se utilizaron los modelos no lineares de Langmuir y Freundlich, así como el modelo lineal para describir la sorción de SMX por la biomasa fúngica (Salvestrini *et al.,* 2015; Domènech *et al.,* 2016; Atkins *et al.,* 2006; Tran *et al.,* 2017; Rani *et al.,* 2015):

$$\text{Langmuir, } q_e = \frac{q_m K_e C_e}{1 + K_e C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich, } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\text{Lineal, } q_e = K_L C_e \quad (4)$$

Donde q_m [µg · g^{-1}] es la capacidad máxima de sorción, K_e [L · μg^{-1}] es la constante de Langmuir, K_F [µg · g^{-1}][L · μg^{-1}]$^{1/n}$ es la constante de Freundlich, K_L [L · g^{-1}] es la constante de Freundlich cuando n = 1, conocida también como constante lineal.

Espectroscopia FT–IR

El espectro FT–IR de la biomasa no viable de *R. oryzae* control y la resultante de la experimentación, fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro de sistema FT–IR GX (Perkin–Elmer, Shelton, CT, EE. UU.) acoplado a un accesorio ATR DuranSample II. Los espectros fueron un promedio de 16 escaneos de 4,000 a 650 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1}.

Resultados y discusión

Efecto del pH

En la tabla 1 se muestran los parámetros de los modelos de isotermas de sorción de Langmuir, Freundlich y el modelo lineal, para ambos valores de pH estudiados, así como los parámetros estadísticos obtenidos.

Tabla 1. Parámetros de las isotermas de sorción de SMX en biomasa de *R. oryzae* a 303.15 K por modelos no lineales (Freundlich, Langmuir) y el modelo lineal ± desviación estándar (SD).

Modelo	Parámetros	pH 4.0	pH 6.0
Langmuir	q_m [μg · g^{-1}]	81,770.22 ± 2297.22	75,963.28 ± 1526.22
	K_a [L · μg^{-1}]	2.46x10^{-6} ± 6.92x10^{-8}	1.26x10^{-6} ± 4.56x10^{-8}
	R^2	0.97345	0.98204
	χ^2	0.01473	0.02658
Freundlich	K_F [μg · g^{-1}] · [L · μg^{-1}]$^{1/n}$	0.1374 ± 0.0666	0.3346 ± 0.3783
	$1/n$	1.0413 ± 0.0752	0.9251 ± 0.1794
	n	0.96031	1.08099
	R^2	0.9731	0.76913
	χ^2	1.04415	3.9176
Lineal	K_F [L · g^{-1}]	0.2110 ± 0.0098	0.1857 ± 0.0069
	R^2	0.98918	0.99308

Como se observa en la tabla 1, los tres modelos de isotermas de sorción se ajustaron adecuadamente a los valores experimentales, obteniendo grandes valores de R^2 y bajos valores de χ^2. Sin embargo, se encontró que los datos experimentales tuvieron el mejor ajuste con el modelo lineal teniendo valores de R^2 superiores a 0.989, comparado con el resto de los modelos. Los datos ajustados por el modelo de Freundlich como puede observarse en la Figura 2a), poseen un comportamiento lineal, pues los valores de n se aproximan a la unidad, mientras que los valores de R^2 son más bajos en comparación al modelo lineal (Figura 2b)), y principalmente notable en la isoterma de pH 6.0, teniendo el más bajo ajuste de R^2 (0.76913). El valor de la pendiente en el modelo lineal refleja la capacidad de sorción de SMX del biosorbente fúngico. Los datos ajustados por el modelo de Freundlich como puede observarse en la Figura 2a), poseen un comportamiento lineal, pues los valores de n se aproximan a la unidad, mientras que los valores de R^2 son más bajos en comparación al modelo lineal (Figura 2b)), y principalmente notable en la isoterma de pH 6.0, teniendo el más bajo ajuste de R^2 (0.76913). El valor de la pendiente en el modelo lineal refleja la capacidad de sorción de SMX del biosorbente fúngico.

En la experimentación llevada a pH 4.00 se encontró que la pendiente K_F es 13.65% mayor que a pH de 6.0, en consecuencia, esta posee una mayor capacidad de sorción del fármaco a la misma temperatura y velocidad de agitación.

Por lo que los estudios posteriores del efecto de la temperatura se llevaron a cabo en un pH de 4.00, ajustados mediante solución buffer de citratos.

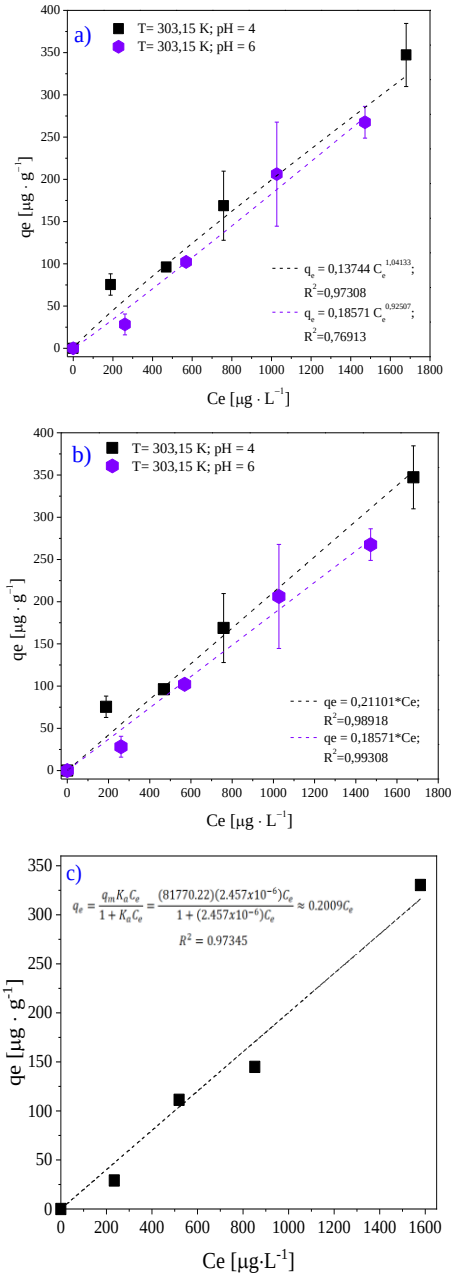


Figura 2. Comparación de las isotermas de sorción de SMX en biomasa inactiva de *R. oryzae*. *a)* Ajuste del modelo de Freundlich a 303.15 K. *b)* Ajuste del modelo lineal a 303.15 K. c) Ajuste del modelo de Langmuir a 303.15 K.

Cabe resaltar que pese a los buenos valores de ajuste R^2 y χ^2 obtenidas por el modelo de Langmuir, este es incapaz de describir el comportamiento de la sorción de SMX, ya que los valores de la constante K_L y la capacidad máxima de sorción q_m, no poseen sentido físico, pues si observamos el ajuste de los datos experimentales llevados a cabo a pH 4.0 por el modelo de Langmuir (Figura 2c), la q_m es superior al rango de q_e calculadas y graficadas, además de que el ajuste se ve claramente como una línea recta, cuando el comportamiento típico de este tipo de isotermas son curvas. Si usamos los parámetros (q_m = 81770.22 μg · g^{-1} y $K_a = 2.457x10^{-6}$ L · μg^{-1}) obtenidos del ajuste por el modelo de Langmuir del gráfico anterior y los representamos en la ecuación del modelo, puede observarse que el término del denominador es cercano a la unidad, pues debido a que valor de la constante de Langmuir K_L es muy pequeño, al multiplicarlo por cualquier concentración en el orden de los microgramos, el aporte que dará a la suma es despreciable, de modo que puede considerar que la ecuación anterior se aproxima a la forma de una línea recta.

Isotermas de sorción

En la tabla 2 se muestran los parámetros de los modelos de isotermas de sorción de Freundlich y el modelo lineal, así como los parámetros estadísticos obtenidos. Los valores de la constante *n* del modelo de Freundlich suelen tomar valores positivos e inferiores a la unidad (Mihelcic & Zimmerman 2012). Sin embargo, el inverso de la constante *1/n* puede adquirir valores positivos superiores o inferiores a la unidad, de este modo, cuando $1/n < 1$ la isoterma se considera favorable para la adsorción de SMX porque los valores bajos de concentraciones del adsorbato, en la fase líquida, dan como resultado a valores altos en la concentración de la fase sólida. Mientras que con valores de $1/n > 1$ la isoterma de adsorción se considera desfavorable, ya que se requieren de concentraciones de adsorbato en la fase líquida para conseguir que ocurra la adsorción en el adsorbente (Mihelcic & Zimmerman 2012). Sin embargo, los valores obtenidos de *1/n* muestran una gran aproximación a la unidad y cuando $1/n \approx 1$, a la isoterma se le llama isoterma lineal.

Observando los valores de R^2 del modelo lineal, estos son superiores a los del modelo de Freundlich, con valores superiores a 0.989 para cada isoterma por lo que el modelo lineal ajusta mejor los datos experimentales, que el modelo de Freundlich.

Como se observa en la Figura 3, la capacidad de sorción de SMX aumenta con el aumento de la temperatura, fenómeno muy característico de los procesos endotérmicos (Tran *et al.,* 2017).

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de sorción de SMX en biomasa de *R. oryzae* por el modelo Freundlich y el modelo lineal ± desviación estándar (SD).

T [K]	K_F [μg g^{-1}] · [L · μg^{-1}]$^{1/n}$	1/n	n	R^2	χ^2
Modelo de Freundlich					
301,15	0.115± 0.092	1.080±0.111	0.925	0.9873	0.5385
303,15	0.334± 0.378	0.925± 0.179	1.081	0.9702	3.9176
308,15	0.083± 0.806	1.148± 0.100	0.871	0.9958	1.1033
313,15	0.159± 0.044	0.850± 0.046	1.176	0.9882	0.4396
318,15	0.008± 0.044	1.086± 0.042	0.920	0.9564	0.4600

Modelo Lineal		
Temperatura [K]	K_L [L · g^{-1}]	R^2
301.15	0.20033 ± 0.00933	0.98924
303.15	0.21101 ± 0.00986	0.98918
308.15	0.24679 ± 0.01038	0.99123
313.15	0.26981 ± 0.00953	0.99379
318.15	0.28992 ± 0.00245	0.99964

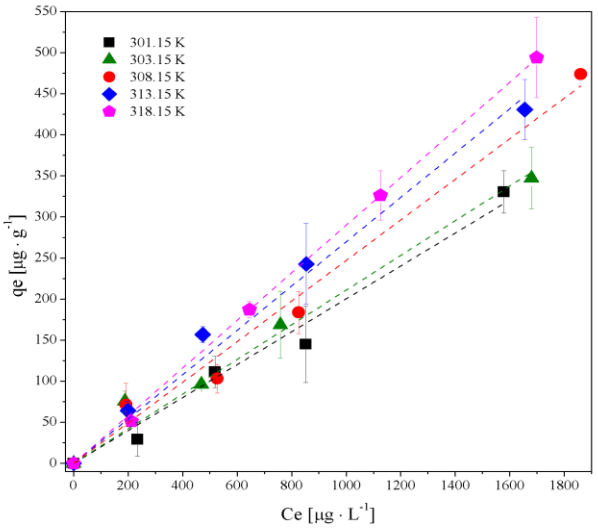


Figura 3. Isotermas de sorción lineales de SMX a diferentes temperaturas en la biomasa de *R. oryzae*.

Efecto de la temperatura

Para verificar la naturaleza del proceso de adsorción, se midió el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG^0), la entalpía (ΔH^0) y la entropía (ΔS^0), empleando las ecuaciones termodinámicas estándares:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Donde K_e es la constante de equilibrio del proceso de adsorción adimensional (Rani et al., 2015; Hong et al., 2009; Mathialagan et al., 2009), R es la constante universal de los gases (8.314 $J/mol \cdot K$) y T es la temperatura absoluta [K], Figura 4. Al realizar un análisis dimensional de las constantes del modelo lineal (K_L) encontramos que sus dimensiones están expresadas como [$L \cdot g_{biosorbente}^{-1}$], por lo que el emplear K_L como K_e en argumento en la ecuación 5, es un error. Para realizar la corrección se empleó la expresión de adimensionalización de la ecuación 7.

$$K_e = K_L \cdot \rho_{solución} \cdot 10^3 \quad (7)$$

Donde K_e es la constante de equilibrio adimensional, K_L [$L \cdot g_{adsorbente}^{-1}$] es la constante del modelo lineal, $\rho_{solución}$ es la densidad de la solución adsorbente considerada como 1 $g_{adsorbente} \cdot mL^{-1}$ y 10^3 corresponde al factor de conversión de mL a L.

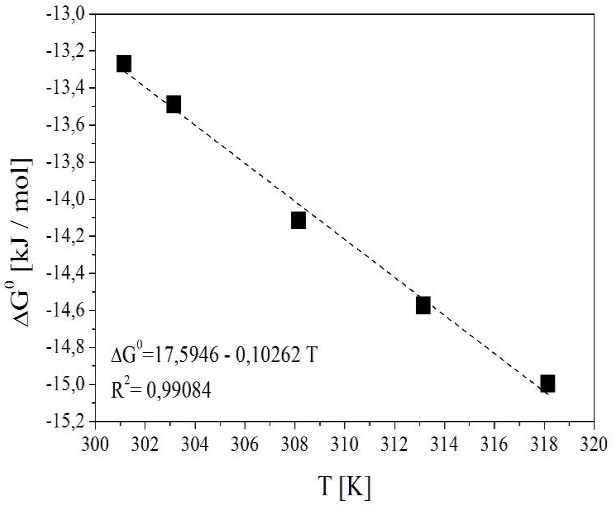


Figura 4. Efecto de la temperatura en la sorción de SMX en biomasa de *R. oryzae*.

Los valores calculados de ΔG^0, ΔH^0 y ΔS^0 se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros termodinámicos de la sorción de SMX en biomasa inactiva de *R. oryzae* ± desviación estándar (SD).

Temperatura, [K]	K_e	ΔG^0, [kJ/mol]	ΔG^0 vs T	
			ΔH^0, [kJ/mol]	ΔS^0, [kJ/mol]
301.15	200.30	-13.269	17.5946 ± 1.52135	0.10262 ± 0.00493
303.15	211.00	-13.489		
308.15	247.00	-14.115		
313.15	269.80	-14.574		
318.15	289.90	-14.996		

Los valores negativos y decrecientes del cambio de la energía libre de Gibbs sugieren que la sorción de SMX es un proceso de naturaleza no espontánea, la cual se favorece con el incremento de la temperatura (Mathialagan *et al.,* 2009), mientras que el cambio de la entalpía al ser positivas y estar en el rango de los 20 kJ/mol, indica una sorción de naturaleza endotérmica y que se debe a fuerzas físicas (Mathialagan *et al.,* 2009; Atkinson *et al.,* 1998). Finalmente, la entropía al ser positiva indica que el proceso de sorción es fácilmente reversible (Mathialagan *et al.,* 2009).

FT–IR de la biomasa no viable de R. oryzae

Se determinaron los espectros IR de las biomasas control y la biomasa resultante de los experimentos de sorción a pH 4. En la figura 5 y tabla 4, el intervalo marcado con el **número I** (encontrado en la región de 3440–3100 cm^{-1}), se muestra un pico relacionado al estiramiento del enlace N–H del grupo amida, característico de la quitina/quitosano, ambos carbohidratos (Barraza–Garza *et al.,* 2013; Dzurendova *et al.,* 2021). Por otra parte, en el intervalo **número II** (región de los 2800–3010 cm^{-1}) se muestran cuatro picos, tres de tensiones asimétricas de los enlaces CH_3 asimétrico (~2960 cm^{-1}), CH_2 asimétrico de la cadena del acilglicerol (~2930 cm^{-1}) y CH_3 simétrico (~2870 cm^{-1}); y la última de tensión simétrica de CH_2 (~2850 cm^{-1}), que caracterizan a los lípidos.

Mientras que en la región de los 1750–1720 cm^{-1} y a ~1460 cm^{-1} se encuentran la tensión por estiramiento del doble enlace del grupo C=O (de ésteres) y la flexión simétrica del enlace CH_3, respectivamente, las cuales también son señales características de los lípidos (Dzurendova *et al.,* 2021; Souza *et al.,* 2019). En el intervalo **número III** (1680–1540 cm^{-1}), se encuentran dos picos pertenecientes a grupos funcionales de proteínas y quitina, el primero en ~ 1630 cm^{-1} se presenta una tensión del enlace C=O de una amida primaria, el segundo en ~ 1545 cm^{-1}, correspondiente a una flexión del enlace N–H de una amida secundaria (Souza *et al.,* 2019; Svecova *et al.,* 2006).

El intervalo con el **número IV** (~1265 cm^{-1}), se aprecia un pico relacionado a la tensión asimétrica del enlace P=O del grupo polifosfato, perteneciente a los ácidos nucleicos. Finalmente, el intervalo **número V** (1200–900 cm^{-1}) comprende señales de flexión asimétrica de los enlaces C–O–C, C–O–H (~1170 cm^{-1}), así como señales de tensión generados por estiramientos de polisacáridos y flexión de los enlaces C–O y C–C; dominado por vibraciones de los anillos de los carbohidratos C–O–P, P–O–P (1175 – 1125cm^{-1}) (Svecova *et al.,* 2006).

La disminución o desaparición de señales de los grupos funcionales presentes en la biomasa de *R. oryzae*, demuestra la importancia que tienen en la biosorción de SMX pues a medida que las señales se reducen o desaparecen, puede saberse cuál es la macromolécula que mayormente aporta al fenómeno; en este caso son los lípidos, pues estos muestran ser quienes contribuyen mayoritariamente en la sorción de SMX, ya que todas las señales asociadas a sus grupos funcionales disminuyen, y en el caso del intervalo II a 1743 cm^{-1} y en el intervalo IV a 970 cm^{-1}, se observa la ausencia total de las señales de estiramiento del grupo carbonilo pertenecientes a lípidos y fosfolípidos. Mientras que las bandas representantes de los grupos funcionales de los carbohidratos como la quitina y quitosano, así como las bandas de los anillos de otros polisacáridos, son quienes después de los lípidos sufren las mayores atenuaciones en las señales, y contribuyen superficialmente (adsorción) a la sorción de SMX, interactuando mediante fuerzas de ionización.

Tabla 4. Frecuencias, grupos funcionales y macromoléculas asociadas encontradas en los espectros FT–IR de la biomasa *R. oryzae*.

#	Frecuencia [cm^{-1}]			Grupo funcional	Macromolécula asociada
	Control	pH 4.00	pH 6.00		
I	3277	3279	3278	–N–H	Carbohidratos (quitina/quitosán)
II	3010	3008	3006	=C–H	Lípidos (Acilglicerol)
	2955	2956	2957	$–CH_3$	
	2924	2923	2923	$–CH_2$	
	2872	2875	2878	$–CH_3$	
	2854	2854	2853	$–CH_2$	
	1743	----	----	–C=O	
	1455	1455	1454	–C=O	
	1381	1378	1379	–N–H	
	700	697	696	$–(CH_2)_n$	
III	3105	3096	3078	–N–H	Quitina/quitosán
	1625	1626	1626	–C=O	Quitina
	1529	1520	1525	–N–H	Quitosán
	1309	1315	1314	–C–N–H	Quitina
IV	1229	1228	1230	–P=O	Ácidos nucleicos
	970	----	----	–P–O–C –P–O–P	Fosfolípidos
V	1152	1153	1153	–P=O	Anillos de polisacáridos
	1063	1056	1054	–P–O–C	
	1034	1031	1031	–PO–H	

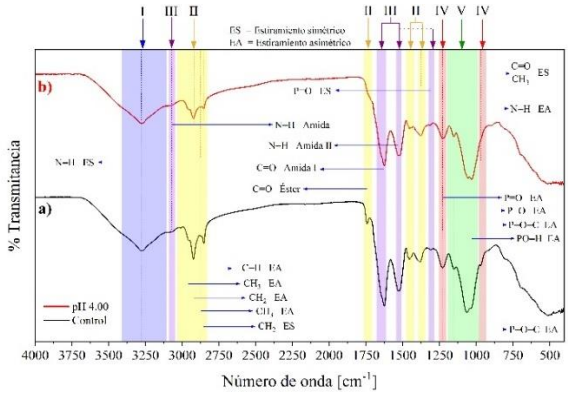


Figura 5. Espectro FT–IR de las biomasas de *R. oryzae*: a) Control, b) pH 4.00.

Conclusiones

La biosorción de SMX entre los modelos probados es descrita mejor por el modelo lineal, lo que implica que la cantidad de SMX es proporcional a la concentración de la biomasa en el fluido. Por otra parte, la biosorción de SMX por biomasa no viable de *R. oryzae* es un proceso de sorción simultáneo de absorción por lípidos extracelulares y de adsorción por interacciones físicas de los grupos funcionales presentes en la pared celular de la biomasa. Dicha adsorción se demostró que se trata de un proceso de naturaleza no espontánea, endotérmica y reversible tras haber sido caracterizada termodinámicamente. Este trabajo es de los pocos que resaltan la importancia de los lípidos en la biosorción de fármacos por biomasas de hongos filamentosos pertenecientes al género *Rhizopus*.

Referencias

Atkins Peter y de Paula Julio. (2006). Physical Chemistry. *W.H. Freeman and Company New York*.

Atkinson B. W., F. Bux y H. C. Kassan. (1998). Considerations for application of biosorption technology to remediate metal–contaminated industrial effluents" *Water S.A. 24*, 129–135.

Barraza–Garza Guillermo, de la Rosa Laura A., Martínez–Martíneza Alejandro, Castillo–Michel Hiram, Cotte Marine and Alvarez–Parrilla Emilio. (2013). La microscopía de infrarojo con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista. Latinoamericana. Química*. *41*(3), 125–148.

Calderón A., Meraz M., Tomasini A. (2018). Pharmaceuticals Present in Urban and Hospital Wastewaters in Mexico City, *Journal of Water Chemistry and Technology, 41*(2), 105–112. https://doi.org/10.3103/S1063455X19020073

Chen Hao, Gao Bin, Li Hui & Ma Lena Q. (2011). Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 126, 29–36. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.06.002

Domènech Xavier., Peral J. (2018). Química ambiental de sistemas terrestres. *Editorial Reverté, S.A.*

Dzurendova, S., Shapaval, V., Tafintseva, V., Kohler, A., Byrtusová, D., Szotkowski, M., Márová, I. and Zimmermann, B. (2021). Assesment of Biotecnologically Important Filamentous Fungal Biomass by Fourier Transform Ramman Spectroscopy. *International Journal of Molecular Sciences*. *22*(13). https://doi.org/10.3390/ijms22136710

Gáplovská, K., Šimonovičová, A., Halko, R., Okenicová, L., Žemberyová, M. (2018). Study of the binding sites in the biomass of *Aspergillus niger* wild-type strains by FTIR spectroscopy. *Chemical Papers*, 72, 2283–2288. https://doi.org/10.1007/s11696-018-0487-6

Hong S., Wen C., He J., Gan F. & Ho Y–S. (2009). Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 630–633. DOI: https://10.1016/j.jhazmat.2009.01.014

León–Santiesteban, H. H., Wrobel, K., García, L. A., Revah, S., Tomasini, A. (2014), Pentachlorophenol Sorption by *Rhizopus oryzae* ENHE: pH and Temperature Effects. *Water Air Soil Pollution*. 225–1947. https://10.1007/s11270-014-1947-4

Mathialagan T. & Viraraghavan T. (2009). Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass. *Bioresource Technology,* 100, 549–558. https://10.1016/j.biortech.2008.06.054

Mihelcic James, R. & Zimmerman Julie, B. (2012). Ingeniería ambiental: fundamentos, sustentabilidad y diseño. *Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V*.

Rani S. & Sud D. (2015). Effect of temperature on adsorption–desorption behavior of triazophos in Indian soils. *Plant Soil Environt*. *61*(1), 36–42. http://doi: 10.17221/704/2014-PSE

Salvestrini S., Leone V., Iovino P., Cazano S. & Capasso S. (2015). Considerations about correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *The Journal of Chemical and Thermodynamics.* 68, 310–316. http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.01

Sánchez Ramírez K. (2020) Evaluación de la biomasa de *Rhizopus oryzae* ENHE como biosorbente para la remoción de sulfametoxazol [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa].

Souza, M. P. de, Hoeltz, M., Muller, M. V. G., Gressler, P. D., Bjerk, T. R., Schneider, R. de C. de S., & Corbellini, V. A. (2019). Screening of fungal strains with potentiality to hydrolyze microalgal biomass by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *Acta Scientiarum. Technology*, *41*(1).

Suárez S., Carballa M., Omil F., Lema J. (2008), How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewasters?, *Environ Sci Biotechnol*,7, 125–138. https://10.1007/s11157-008-9130-2

Svecova Lenka, Spanelova Marketa, Kubal Martin and Guibal Eric. (2006). Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, *52,* 142–153. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.02

Tran Hai Nguyen, You Sheng–Jie, Hosseini–Bandegharaei Ahmad and Chao Huan–Ping. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024
https://revistatediq.azc.uam.mx
Año 10
Número 10

Toxicidad en bacterias de nanopartículas de hierro dopadas con metales y de un agua residual tratada por fotocatálisis

Buñay Calle Marco Antonio, Hernández Pérez Isaías, Cruz Colín María del Rocío, Castañeda Briones María Teresa, Espinoza Castañeda-Marisol, Chávez Martínez Margarita

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Colonia Nueva El Rosario, Alcaldía Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: ccmr@azc.uam.mx ORCID *: 0001-9358-6861

Recibido:
25/mayo/2024

Aceptado:
30/diciembre/2024

Palabras clave:
Nanopartículas, pruebas de toxicidad NPs Fe

Keywords:
Nanoparticles, toxicity tests Fe NPs

RESUMEN

En el presente trabajo se determinó cualitativamente la toxicidad de nanopartículas (NPs) de Fe_2O_3 dopadas con plata (Ag), cobalto (Co) y níquel (Ni) y de un agua residual tratada por fotocatálisis para degradar el colorante tipo azo RB5 sobre las bacterias *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus subtilis* utilizando la técnica de difusiónen placa. Tanto los nanomateriales dopados como el agua residual tratada se probaron a las concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm, no afectando el desarrollode las bacterias mencionadas, por lo que se concluyó que no presentan toxicidad a esas concentraciones.

ABSTRACT

In the present work, the toxicity of two samples on *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis* bacteria were qualitatively verified using the disk diffusiontechnique; the samples being: Fe_2O_3 nanoparticles (NPs) doped with silver (Ag), cobalt (Co) and nickel (Ni) and another sample from a wastewater treated by photocatalysis to degrade azo dye RB5. Both the doped nanomaterials and the treated wastewater were tested at concentrations of 25, 50, 100 and 200 ppm, without affecting the development of the aforementioned bacteria. Therefore, it was concluded that no toxicity is present at these concentrations.

Introducción

En la actualidad existe una gran diversidad de nanopartículas inorgánicas con diferentes morfologías y tamaños menores a 100 nm que presentan propiedades únicas. El control de la forma, el tamaño de las estructuras y por ende sus propiedades ha dado origen al desarrollo de la nanotecnología, para después obtener materiales con propiedades novedosas, los cuales son de gran interés tecnológico por la relación que existe entre sus propiedades físicas, químicas y su tamaño, cualidades que permiten que sean aplicadas en diferentes áreas tales como la medicina, óptica, biología, entre otras (Reyes, 2012). El interés de estudiarlas es que al adicionarlas a ciertos materiales, pueden mejorar significativamente sus propiedades, o bien pueden tener un efecto inhibidor, por ejemplo, en la industria textil las fibras y polímeros convencionales no muestran resistencia contra microorganismos, células muertas de la piel o secreciones de sudor, sin tomar en cuenta que la temperatura y humedad adecuados, pueden crear un óptimo medio para su reproducción rápida, por lo que el potencial antimicrobiano de algunas nanopartículas (NPs) puede ser una alternativa multifuncional para el control microbiano en textiles (Dastjerdi y Montazer, 2010). El interés por determinar la toxicidad de materiales nanoestructurados surge por los numerosos antecedentes que indican que aunque no se ha definido con precisión su efecto en humanos y en ecosistemas, actualmente se sabe que la exposición crónica a nanopartículas produce muchas patologías como enfermedades respiratorias, alergias, enfermedades del sistema cardiovascular, trastornos en la diferenciación de la vida embrionaria y trastornos del crecimiento, efectos tóxicos en el sistema inmunológico y cáncer. La característica más predominantemente investigada de la mayoría de las nanopartículas es su capacidad para inducir el estrés oxidativo a nivel celular. El desequilibrio en el estado redox de las células puede dar lugar a diversas disfunciones en su metabolismo interno, que a su vez puede conducir a las patologías a nivel del organismo si la exposición es persistente y se extiende lo suficiente. El desequilibrio en el estado redox se traduce en la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en ingles), en cantidades imposibles de eliminar en un tiempo determinado. Muchas especies ROS juegan un papel crucial en los procesos fisiológicos en las células que funcionan correctamente. Se demostró en numerosas ocasiones que la abundancia de ROS, además del daño oxidativo, puede provocar efectos adversos más sutiles relacionados con alteraciones en las vías de señalización intracelulares e intercelulares (Saquib et al., 2018).

Por otro lado, es bien sabido que los microorganismos sirven para probar la toxicidad de diferentes materiales, entre ellos las nanopartículas. Las bacterias como *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus subtilis*, son de las especies más utilizadas. Algunas características que hace a *B. subtilis* adecuada para las pruebas de toxicidad de materiales es que es intrínsecamente resistente a diversas clases de antibióticos que no guardan relación estructural entre sí, debido a la disminución de la permeabilidad de su membrana externa a la expresión constitutiva de varias bombas de expulsión y a la producción de enzimas que inactivan a los antibióticos. Además, posee la capacidad de adquirir nuevos mecanismos de resistencia vía mutaciones (Lujan, 2014). Mientras que *B. subtilis,* es una especie ubicua de muchos ambientes terrestres y acuáticos, por lo que está ampliamente adaptada para crecer en diversos entornos. Una característica importante del género *Bacillus*, es que puede formar endosporas altamente resistentes en respuesta a la privación de nutrientes y otras tensiones ambientales, entre las cuales se tienen a elementos tóxicos (Earl et al., 2008).

Metodología

En la parte experimental además de trabajar con NPs de hierro dopadas con metales, se probó la toxicidad de un agua residual tratada por fotocatálisis para degradar el colorante tipo azo negro reactivo 5 (RB-5 por sus siglas en inglés). El proceso se realizó utilizando NPs dopadas con Ag y Ni (González, 2017).

Preparación de las NPs de hierro dopadas

La síntesis de las nanopartículas (NP's) de óxido de Fe dopadas con metales de transición Me= Ag, Co y Ni, se realizó mediante co-precipitación a pH constante. Se prepararon soluciones acuosas de los correspondientes nitratos de Fe, Ag, Co y Ni (grado reactivo proporcionados por Sigma-Aldrich y J. T. Baker), en las concentraciones apropiadas para obtener una relación molar 97% Fe_2O_3 :3% Me. Como agente precipitante se empleó una solución 0.5 M de NH4 NO3. Una vez obtenido el precipitado, se procedió a realizar los lavados con agua des-ionizada con el propósito de eliminar los iones residuales de NH4+ y NO2+. Posteriormente las muestras de Fe_2O_3 modificadas con Me, fueron tratadas térmicamente, primero a 120 °C por 4 h en una estufa para eliminar el exceso de humedad, para finalmente ser calcinadas en una mufla a 450 °C durante 12 h, empleando una rampa de calentamiento de 10/min en una corriente de 10 mL/min de aire extra seco, esto último con el propósito de transformar los oxihidróxidos metálicos y obtener la fase cristalina correspondiente a la hematita.

Caracterización de las NPs de hierro dopadas

La caracterización de las nanopartículas de hierro dopadas, se realizó por la técnica de difracción de rayos X (González, 2017).

Selección y acondicionamiento de cepas bacterianas

Las cepas utilizadas en este proyecto fueron proporcionadas por el cepario del Laboratorio de Microbiología Ambiental. La cepa de *Bacillus subtilis* utilizada tiene el siguiente número de clasificación ATCC 10536. Mientras que la cepa de *Pseudomonas aeruginosa* utilizada en el trabajo, no cuenta con dicho número de identificación.

Cada una de las cepas fue resembrada en agar Soya Tripticaseína TSA (por sus siglas en ingles) de la marca BIOXON, utilizando cultivos jóvenes de no más de 48 horas de incubación para las pruebas de toxicidad. Para cada una de las cepas, se preparó un cultivo en caldo nutritivo, el cual servirá como inóculo, con una turbidez de 0.5 de la Escala de Mac Farland (Sánchez et al., 2016) para garantizar una concentración celular de 1.5 X 108 UFC/mL que representa la mínima necesaria para las pruebas de toxicidad.

Preparación del inóculo

El inóculo de las bacterias para las pruebas de toxicidad se preparó utilizando caldo nutritivo desarrollando cultivos de cada una de las cepas bacterianas durante 48 h a 37 °C. Después de ese tiempo, se midió su turbidez hasta obtener una lectura de 0.5 en la Escala de Mac Farland. En la figura 1 se observa el desarrollo del cultivo de *B. subtilis*.



Figura 1. Desarrollo del cultivo de *B. subtilis* a una turbidez de 0.5 en la Escala de Mac Farland.

Preparación del medio para las pruebas de toxicidad

Para las pruebas de toxicidad se prepararon cajas de agar soya tripticaseína (TSA, por sus siglas en inglés), las cuales fueron inoculadas por duplicado con 100 uL de las suspensiones bacterianas distribuyendo el inóculo con un asa de vidrio triangular Drigalsky.

Pruebas de toxicidad de las NPs

Para la realización de las pruebas de toxicidad se esterilizaron discos de papel filtro, los cuales se introdujeron en tubos Eppendorf estériles conteniendo las soluciones de las NPs para que se saturaran. Posteriormente, se colocaron en las placas de agar TSA ya inoculadas distribuyéndolos en sentido horario para cada concentración (figura 2). Las cajas fueron incubadas durante 48 h a 37 °C (Buñay, 2023). En la figura 3, se observa la colocación de los discos impregnados con las NPs en las cajas inoculadas con las bacterias *P. aeruginosa y B. subtilis.*

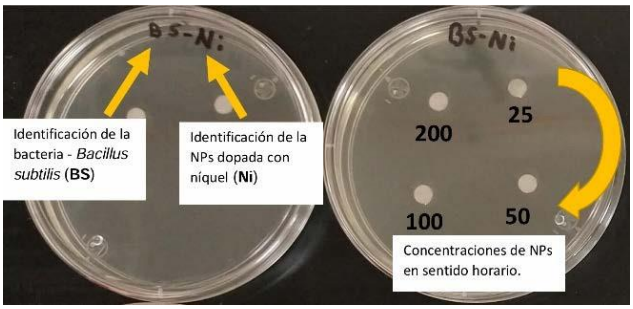


Figura 2. Distribución de los discos impregnados de las NPs a diferentes concentraciones en las cajas de *B. subtilis.*

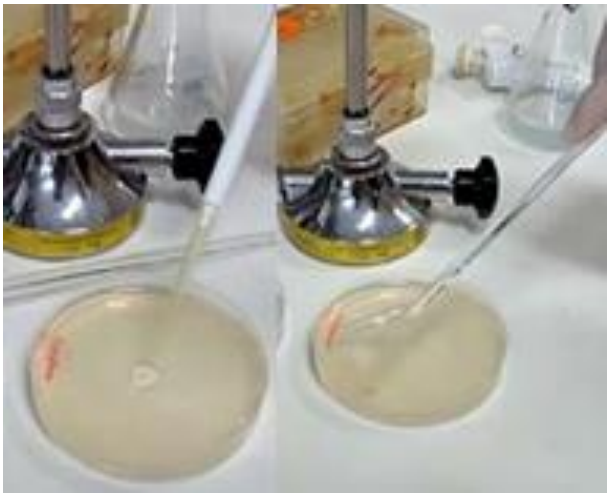


Figura 3. Colocación de los discos impregnados con NPs en las cajas inoculadas con las cepas de *B. subtilis* (izquierda) y *P. aeruginosa* (derecha).

Pruebas de toxicidad de agua residual tratada por fotocatálisis

Para las pruebas de toxicidad con el agua residual tratada por fotocatálisis con NPs de Ag y Ni se siguió la misma metodología descrita para la NPs dopadas con metales y utilizando las mismas concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm (Buñay, 2023).

Las muestras del agua residual tratada se presentan en la figura 4.



Figura 4. Tubos Eppendorf con agua tratada por NPs de Ag y Ni con concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm.

A continuación, se presenta la colocación de los discos impregnados con el agua residual tratada a diferentes concentraciones en las placas de agar ya inoculadas con las bacterias.

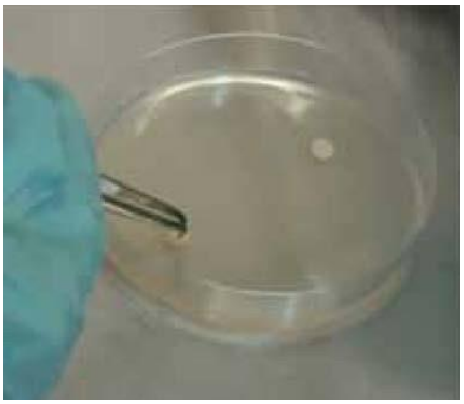


Figura 5. Colocación de los discos impregnados con el agua tratada.

Resultados y discusión

Caracterización de las NPs de hierro dopadas

En la figura 6 se muestran los difractogramas de las nanopartículas de hierro modificadas. El patrón de difracción fue similar en todas las muestras y presentó las reflexiones (picos) característicos de α-Fe_2O_3 asociada a la fase hematita en la posición 35 y 65° 2θ, los cuales, a pesar de ser anchos debido al orden de corto alcance o baja cristalinidad ponen de manifiesto, que la formación de la fase hematita del Fe_2O_3 se encuentra inducida y el tamaño de los cristalitos deberá estar en el orden de los 2-3 nm (González, 2017).

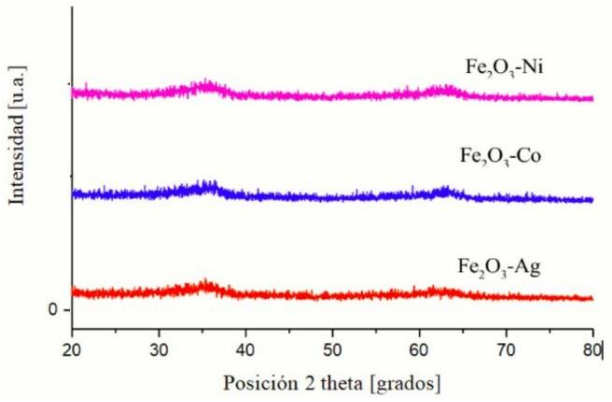


Figura 6. Difractograma de las nanopartículas de Fe_2O_3 modificadas con diferentes metales.

Pruebas de toxicidad de las NPs

Para la realización de las pruebas de toxicidad de NPs de hierro dopadas con Ni, Co y Ag con las concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm, se utilizaron los inóculos de *P. aeruginosa* y *B. subtilis*. Se asignaron valores de 1 que representa un adecuado crecimiento y -1 para representar la ausencia de crecimiento (figura 7), esperando que las bacterias con nanopartículas presenten un valor de -1 y de 1 para las muestras que no contienen nanopartículas.

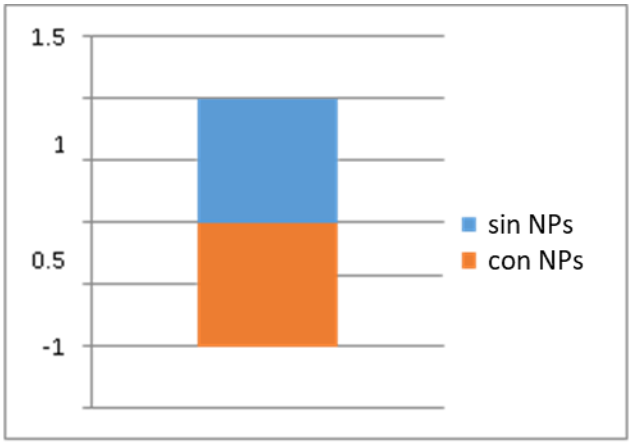


Figura 7. Valores asignados para evaluar el crecimiento bacteriano en las pruebas de toxicidad.

De acuerdo a lo anterior, se obtuvieron los siguientes datos (tabla 1) de crecimiento para ambas cepas de *P. aeruginosa* y *B. subtilis*, sin NPs y con NPs de Fe_2O_3 – Ag, Fe_2O_3 – Ni y Fe_2O_3 – Co a concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm.

Tabla 1. Desarrollo de las cepas *P. aeruginosa* y *B. subtilis* en presencia de las NPs dopadas.

Concentración	Sin NPs	Fe_2O_3-Ag	Fe_2O_3-Ni	Fe_2O_3-Co
0 ppm	1			
25 ppm		1	1	1
50 ppm		1	1	1
100 ppm		1	1	1
200 ppm		1	1	1

Las cajas Petri con el desarrollo de *P. aeruginosa* en presencia de las NPs dopadas se presentan en la figura 8.

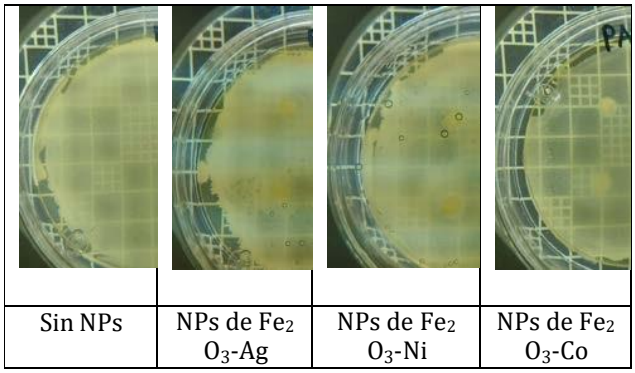


Figura 8. Crecimiento de *P. aeruginosa* con la aplicación directa de NPs.

Las cajas Petri con el desarrollo de *B. subtilis* en presencia de las NPs dopadas se presentan en la siguiente figura 9.

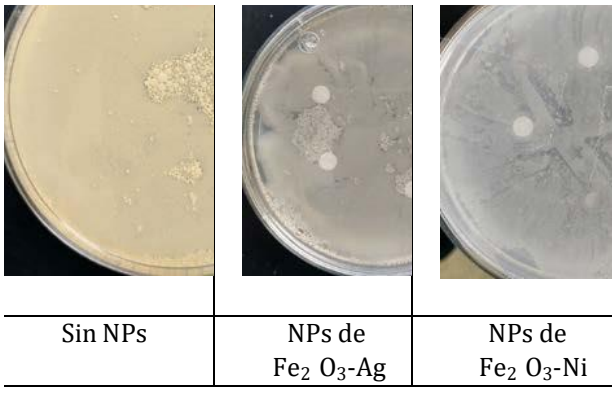


Figura 9. Crecimiento de *B. subtilis* con la aplicación directa de NPs.

Pruebas de toxicidad de agua residual tratada por fotocatálisis

Al igual que los resultados de toxicidad de las NPs dopadas con metales, las pruebas para determinar la toxicidad del agua residual tratada indicaron que no se presentó toxicidad alguna sobre las dos bacterias utilizadas.

Las cajas Petri con el desarrollo de *P. aeruginosa* en presencia del agua tratada por fotocatálisis aplicando NPs dopadas con plata y níquel, se presentan en la figura 10.

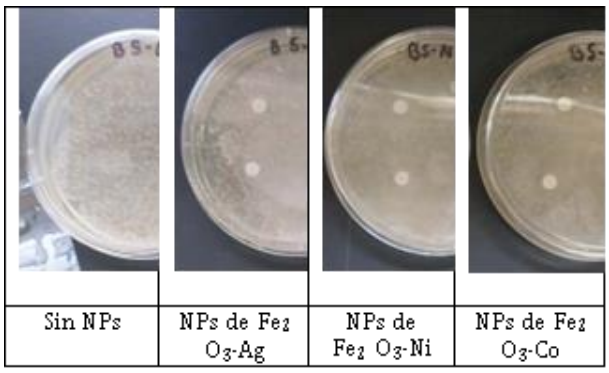


Figura 10. Crecimiento de *P. aeruginosa* en presencia del agua residual tratada.

Asimismo, en la figura 11 se observan las cajas Petri con el desarrollo de *B. subtilis* en presencia del agua tratada por fotocatálisis aplicando NPs dopadas con plata y níquel.

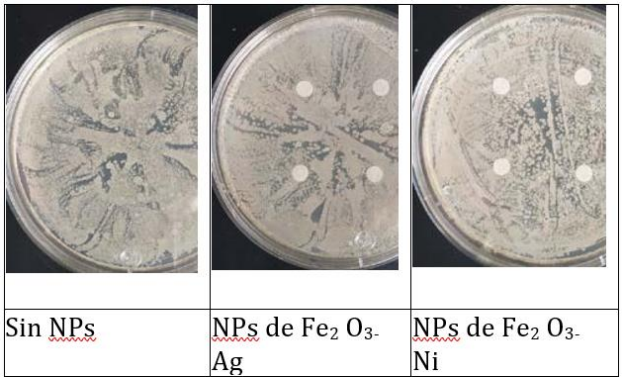


Figura 11. Crecimiento de *B. subtilis* en presencia de agua residual tratada.

Conclusiones

Al realizar la técnica de difusión en placa para determinar la toxicidad de nanomateriales se demostró que las NPs de Fe_2O_3– Ag, Fe_2O_3–Ni y Fe_2O_3 -Co a concentraciones de 25, 50, 100 y 200 ppm no fueron toxicas permitiendo un adecuado desarrollo de bacterias *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus subtilis.*

El agua tratada por fotocatálisis con NPs de Fe_2O_3 – Ag, Fe_2O_3 – Ni presentó un porcentaje alto de degradación del colorante Azo RB-5 para las concentraciones probadas pero su aplicación en los cultivos de *Pseudomonas aeruginosa* y *Bacillus subtilis* no presentó toxicidad alguna.

Con lo anterior se comprobó que no existe ningún riesgo de toxicidad al utilizar este tipo de nanomateriales para el tratamiento de aguas residuales. Como una continuación de la investigación, se pretende investigar la toxicidad de los nanomateriales en bacterias utilizando concentraciones más altas.

Referencias

Buñay, C.M.A. (2023). Toxicidad de fotocatalizadores nanoestructurados y de agua residual tratada por fotocatálisis. Proyecto de Integración en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.

Dastjerdi, R. y Montazer, M. (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. Colloids and surfaces. B, Biointerfaces. (79): 5-18.

Earl, A., Losick, R. y Kolter, R. (2008). Ecology and genomics of *Bacillus subtilis*. Trends in Microbiology. (16): 269-275.

González, B.E.Y. (2017). Diseño y construcción de un fotobiorreactor para la degradación del colorante Negro reactivo 5. Proyecto de Integración en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Luján, R.D.A. (2014). *Pseudomonas aeruginosa*: un adversario peligroso Acta. Bioquímica Clínica Latinoamericana Incorporada al Chemical Abstracts Service. 48(4):465-74.

Reyes, R.P.Y. (2012). Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades antibacterianas. Tesis de Maestría en Tecnología de Polímeros. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila, México.

Sánchez, E. Castillo, S.L. y García, P. (2016). Actividad Antimicrobiana. Manual de Laboratorio Química Analítica. Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, Nuevo León, México.

Saquib, Q., Faisal, M., Al-Khedhairy, A. y Alatar., A. (2018) Cellular and Molecular Toxicology of Nanoparticles.

Microbiología

Determinación de arsénico, fluoruro y coliformes en agua de pozo sometida a destilación solar

Padilla Sánchez Alfonso Octavio[1*], Labastida Núñez Israel[1], Chávez Sánchez Sandra[1], Espinoza-Castañeda Marisol[2], Armienta Hernández María Aurora[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, Circuito de la Investigación Científica s/n, C.U., Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: al2223800602@azc.uam.mx ORCID *:0009-0002-1614-399X

Recibido:
28/mayo/2024

Aceptado:
20/diciembre/2024

Palabras clave:
Coliformes,
destilación solar,
Zimapán

Keywords:
Coliforms,
solar distillation,
Zimapán

RESUMEN

En el presente trabajo se analizó el contenido de arsénico (As), fluoruro (F^-) y Coliformes Fecales (CF), en agua del pozo Muhi ubicado en Zimapán, Hidalgo antes y después del proceso de destilación solar. Se desarrollaron dos pruebas experimentales, en un destilador solar semiesférico que duraron 3 días cada una, en los cuales se determinaron parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua del pozo y el agua destilada. Se empleó la técnica del Número Más Probable (NMP) para estimar la densidad microbiana del grupo coliforme. Como resultado se obtuvo agua ausente de CF, así como remoción tanto de As como de F^- mayor al 99%. Los resultados se compararon con la normativa mexicana de agua para consumo humano, y demostraron la viabilidad de la destilación solar para la obtención de agua para tal fin. Esta tecnología es una alternativa promisoria en zonas rurales con problemas de contaminación de As y F^-.

ABSTRACT

In the present work, the content of arsenic (As), fluoride (F^-) and Fecal Coliforms (CF) in water was analyzed in water from Muhi well located in Zimapán, Hidalgo before and after the solar distillation process. Two experimental tests were carried out in a hemispherical solar still during 3 days in which physicochemical and microbiological parameters of the well water and distilled water were determined. The Most Probable Number (MPN) technique was used to estimate the microbial density of the coliform group. As a result, it was possible to obtain water with the absence of FC, as well as removal of both As and F^- above 99%. The results were compared with Mexican regulation on water for human consumption, showing the viability of solar distillation to obtain water for this purpose. This technology is a promising alternative in rural areas with As and F^- contamination issues.

Introducción

El agua potable es un recurso vital para la salud humana y para realizar actividades esenciales. Su acceso se ha vuelto un desafío para muchas regiones del mundo, incluido México, debido a la sobreexplotación de fuentes de agua dulce y al cambio climático (CONAGUA, 2021). En México el agua subterránea representa más de la mitad del volumen empleado en los sectores industrial, agrícola y residencial (CONAGUA, 2022). Existen lugares donde el agua subterránea contiene elementos como el arsénico (As) y fluoruro (F^-) de manera natural, con origen geogénico debido a fenómenos fisicoquímicos como la meteorización o la disolución, que dependen de parámetros como pH y temperatura (Ali *et al*., 2016). La coocurrencia de As y F^- se ha asociado a la presencia de óxidos como Fe, su presencia en las rocas, alto contenido de bicarbonatos y una sobreexplotación del acuífero; esta coocurrencia se presenta en países como Argentina, México, Pakistán, zonas de África, India y China (Kumar *et al*., 2020).

En el caso de la localidad de Zimapán, estado de Hidalgo, a partir de los años 90 se evidenció la presencia de As y F^-, de forma individual o conjunta, en ciertos pozos, muchos de ellos en lechos de roca caliza, como el pozo Muhi que por su ubicación y el caudal de agua entregado resulta ser de los pozos más importantes del sitio (Armienta *et al*., 1997). Las concentraciones de estos contaminantes varían muy poco a lo largo del año y en el 2022 presentaron concentraciones alrededor de 1.20 mg/L para el As y 2.2 m g/L para el F^- (Serrano-Rivera *et al*., 2022).

Las consecuencias para la salud por un consumo excesivo de As son variadas y se presentan en diferentes tejidos del cuerpo humano, siendo más visible las lesiones, callosidades y cambio de color en la piel (Gonsebatt y Del Razo, 2021). También está asociado a varios tipos de cáncer como pueden ser de piel, hígado, riñón, vejiga y próstata, en mujeres embarazadas aumenta el riesgo de abortos espontáneos y malformaciones congénitas (ASTRE, 2009). Entre los efectos neurotóxicos, se ha asociado al As con alteraciones cognitivas como cambios de humor, depresión, falta de concentración, cefaleas y alteración del ciclo de sueño (Cortez *et al*., 2013). Por otro lado, el consumo excesivo de F^- ocasiona fluorosis dental, que debilita los dientes al hacerlos más frágiles y propensos a fracturas (López *et al*., 2015). Se asocia un mayor riesgo neurotóxico en población infantil debido a la interferencia en el funcionamiento de la barrera hematoencefálica afectando el desarrollo cerebral (Jiménez *et al*., 2021).

La coocurrencia de ambos elementos en el cuerpo puede tener cambios sinérgicos o antagónicos a nivel hepático, neurológico y genético, y los posibles mecanismos incluyen la formación de especies de oxígeno reactivas, daño celular y la inhibición enzimática (Mondal y Chattopadhyay, 2019).

Los métodos para remover As y F^- de agua subterránea suelen implicar métodos físicos como el uso de membranas o métodos electroquímicos como el empleo de la electrocoagulación. La nanofiltración de agua subterránea con presencia de 4 mg/L de F^- y 0.156 mg/L de As demostró una remoción de 70-73% para F^- y de 90-93% para As, con la ventaja de un tratamiento de caudales altos de 73.37 L/h; sin embargo, los principales problemas como son las incrustaciones en la membrana, la tasa de rechazo de agua del 35% y la alta demanda de energía eléctrica dificultan su aplicación en zonas rurales (Xi *et al*., 2014). La electrocoagulación presenta remociones de más del 90% de As para concentraciones iniciales de alrededor de 0.10 mg/L, pero requiere de una gran demanda de energía y genera cantidades importantes de lodo residual, además de que puede haber interferencia por parte de otros iones presentes en el agua; que requiera una regeneración continua de los electrodos (Islam, 2023). También se ha empleado adsorción con un biomaterial obtenido a partir de cáscara de naranja para la remoción conjunta de As y F^- en agua subterránea, con remociones de 81 a 83% y 93 a 95%, respectivamente, tiempos de contacto de 1440 min y pH ajustado a 3, siendo la principal desventaja la acidificación del medio y los altos tiempos de residencia (Robledo-Peralta *et al*., 2021).

La ONU establece un límite de 0.01 mg/L y de 1.5 mg/L para As y F^-, respectivamente (OMS, 2019; OMS, 2022). Por su parte, a nivel nacional la NOM-127-SSA1-2021 indica, para el 2024, límites de 0.025 mg/L de As y 1.5 mg/L de F en poblaciones con menos de 50,000 habitantes como es el caso de Zimapán. Por otra parte, los indicadores de agua para consumo humano funcionan para detectar la presencia de contaminación microbiana en el agua, siendo de los más importantes los Coliformes Fecales (CF) como *Escherichia coli* o termotolerantes debido a su estrecha relación con contaminación humana y animal (Some *et al*., 2021; Seo *et al*., 2019). Aunque no todos los coliformes son patógenos, su presencia a menudo está relacionada con algunos microorganismos patógenos como *Salmonella* y *Vibrio*, por lo que usualmente también se estudia la presencia de Coliformes Totales (CT) (SEMARNAT, 2008).

Existe una gran cantidad de indicadores a raíz de la variedad de microorganismos patógenos, como *Giardia* y *Cryptosporidium* que son utilizados para indicar la presencia de protozoos (Wen *et al*., 2020). Se ha estudiado el uso de adenovirus como indicador de la presencia de virus entéricos, que son organismos relacionados con enfermedades gastrointestinales y respiratorias (Lin y Ganesh, 2013).

La NOM-127-SSA1-2021 indica un límite de <1.1 NMP/100 ml o bien ausencia de coliformes fecales en agua para consumo humano. Se ha llevado a cabo la desinfección de agua de distintos orígenes empleando destilación solar, y para aguas con valores iniciales de >24000 NMP/100 mL para *Escherichia coli* se obtuvo un valor por debajo del límite de detección de <1.1 NMP/100 mL, lo que demostró la capacidad de desinfección del proceso de destilación (Nascimiento *et al*., 2018). En el presente trabajo se estudió el desempeño de la destilación solar para remover As y F^- del agua de un pozo proveniente de Zimapán, Hidalgo, determinando también la presencia de CF, así como la evolución de estos parámetros en una destilación con una duración de tres días.

Metodología

Descripción del destilador

El destilador solar empleado para las pruebas experimentales se muestra en la figura 1. Este destilador tiene geometría semiesférica y posee una cubierta transparente de acrílico para la mayor transmisión de radiación solar posible que funciona como condensador, al mismo tiempo que evita la fuga de vapor y energía. En la parte interna se encuentra un recipiente absorbedor cuadrado con un área de 0.50 m^2, hecho de acero inoxidable pintado de negro mate para la mejor absorción de radiación, en él se vierte el fluido que se va a destilar para luego colocar la cubierta.

El proceso de transferencia de energía ocurre cuando la luz del sol incide en la superficie del destilador; gran parte de la radiación solar se transmite a través de la cubierta y del fluido, e incide sobre el recipiente, que absorbe la energía y aumenta su temperatura. La energía es transferida por convección y radiación hacia el fluido, haciendo que incremente su temperatura, lo que da inicio con el proceso de evaporación. El vapor asciende por convección natural hasta la superficie interna de la cubierta la cual se encuentra a una temperatura menor, debido a la diferencia de temperaturas el vapor comienza a condensarse en toda la superficie semiesférica.

El condensado se da mediante gotas que se deslizan por gravedad por las orillas de la cubierta hasta llegar a las canaletas inclinadas que dirigen el agua hacia mangueras, donde se recolecta el fluido para su posterior análisis (Sharshir *et al*., 2017).

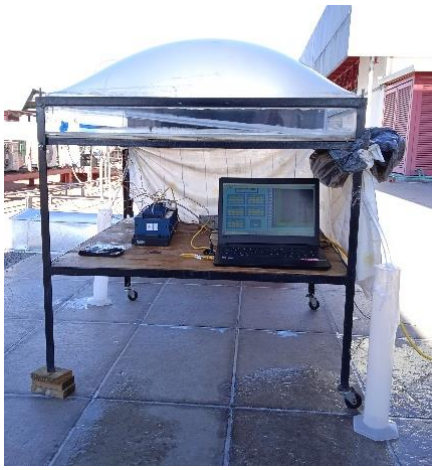


Figura 1. Destilador solar semiesférico.

Obtención de muestras

Las muestras iniciales de agua subterránea fueron recolectadas del pozo denominado "Muhi" (M0), en las inmediaciones norte del centro de Zimapán (20°44'59"N y 99°22'37"O). La toma de muestras microbiológicas y fisicoquímicas se realizó siguiendo el procedimiento de la NOM-230-SSA1-2002. Todos los recipientes de plástico utilizados para la recolección de agua se lavaron con una solución de HCl al 10% y se enjuagaron con agua destilada. Se dejó correr el agua aproximadamente 1 minuto antes de la toma de muestras. La muestra inicial (M0) se recolectó mediante botellas de polietileno de alta densidad (PEAD) de 250 ml para realizar los análisis fisicoquímicos, adicionalmente a las muestras de As y Fe se agregaron 5 gotas de HNO_3 con el fin de preservar la muestra hasta su análisis. La toma de muestras microbiológicas se hizo empleando bolsas de muestreo estériles *Nasco* de 100 ml con pastilla de tiosulfato. La llave de paso se calentó con flama y se limpió con una torunda de algodón y alcohol; adicionalmente la toma se realizó con guantes estériles y cubrebocas.

Todas las muestras M0 se conservaron a 4 °C hasta el momento de los análisis. El agua destinada para las pruebas de destilación se recolectó utilizando un bidón de PEAD de 20 L previamente enjuagado con una solución de HCl al 10%, y se mantuvo en un lugar apartado del sol a 20 °C.

Pruebas experimentales

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en el mes de agosto, en la azotea del edificio W de la UAM-Azcapotzalco (19°30'10"N y 99°11'20"O). Se realizaron dos pruebas, identificadas con el acrónimo M1 y M2, cada una con una duración dependiente de los días que tardara en destilarse todo el volumen de agua en el destilador. La duración de cada día de prueba fue de 8 horas, en un horario de 9:00 a 17:00 h, lapso durante el cual se tiene una radiación significativa para llevar a cabo la destilación solar. Se llenó el recipiente absorbedor con 3 L de agua proveniente del pozo Muhi, una vez iniciada la prueba, el fluido permaneció en el recipiente absorbedor hasta que se evaporó por completo. Se realizó una destilación completa del fluido para evitar la formación de un residuo líquido concentrado con As y F^-, además de comprobar si la alta concentración en el fluido restante significó un aumento de estos elementos en el agua destilada en la última parte de la prueba. La primera muestra del destilado se tomó a las 13:00 h del primer día, mientras la segunda muestra se tomó antes de que se destilara completamente el agua, con el fin de comparar las características del destilado a través del tiempo. En la figura 2 se observa al destilador solar durante la prueba experimental, donde la parte interior de la cubierta contiene una película de condensado proveniente del vapor de agua. La toma de muestra se realizó directamente a la salida de la manguera.

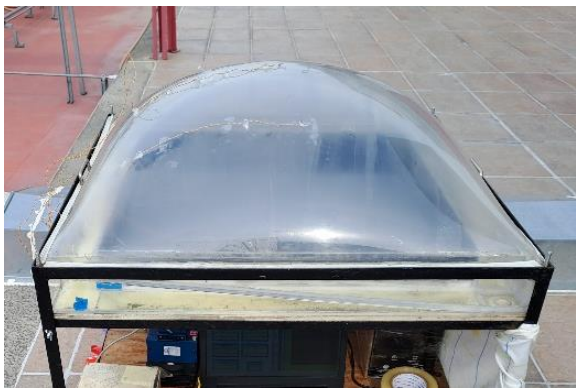


Figura 2. Destilador solar durante el proceso de evaporación-condensación que ocurre dentro del sistema.

Para colectar las muestras destinadas a las determinaciones microbiológicas se emplearon dos mecheros de alcohol, frascos estériles y una película de plástico adherible para sellar el espacio entre la manguera y el frasco mientras se tomaba la muestra, proceso que duró alrededor de 30 minutos dependiendo de las condiciones del tiempo, y recolectando aproximadamente 70 mL de agua.

La toma de muestras para determinaciones fisicoquímicas se realizó directamente de la manguera, siguiendo los mismos pasos para colectar las muestras iniciales de agua subterránea, hasta obtener aproximadamente 200 mL.

Determinaciones fisicoquímicas y microbiológicas

Los parámetros fisicoquímicos a determinar fueron: alcalinidad (método 2320), conductividad eléctrica (método 2510) dureza (método 2340), hierro total (método 3500-Fe) y pH (método 4500-H^+) (Asociación Americana de Salud Pública et al., 1999).

La determinación de As total se realizó mediante la técnica de ICP-OES, mientras que la determinación de F^- se llevó a cabo mediante la técnica de potenciometría con un equipo *Orion 5 Star* empleando un electrodo selectivo de ion F^- y solución TISAB en una proporción 1:1 con la muestra.

Las determinaciones microbiológicas comenzaron con la técnica de muestra al fresco para conocer la presencia de protozoos, algas y rotíferos, dicha técnica consistió en colocar en condiciones asépticas una gota de agua de la muestra en un portaobjetos y cubrirla con un cubreobjetos para luego observarla bajo microscopio (10X y 40X), buscando morfologías de los microrganismos de interés y movimiento dirigido. Se realizaron frotis en cada muestra por duplicado para llevar a cabo el método de tinción de Gram y así saber la distinción entre bacterias Gram positivas y Gram negativas, además de su morfología; sobre el frotis se agregó aceite de inmersión para observar al microscopio con objetivo de inmersión (100X).

Finalmente, se realizó la técnica del NMP empleando tubos de fermentación múltiple, inoculando volúmenes de 10, 1 y 0.1 mL de muestra sin diluir en series de tres tubos de ensayo, empleando como medio de cultivo caldo lactosado para la prueba presuntiva, los cuales se dejaron en incubación hasta 48 horas a 37 °C.

Posteriormente, en cada tubo positivo se hizo resiembra de la muestra con tres asadas, en tubos con caldo EC y caldo VBB para la prueba confirmativa para CF y CT, respectivamente, incubando también hasta 48 horas a 37°C.

Se tomó cada tubo positivo para la estimación del NMP de coliformes fecales y coliformes totales de acuerdo con las tablas referidas en la norma NMX-AA-042-SCFI-2015.

Resultados y discusión

Determinaciones fisicoquímicas

Una vez realizadas las pruebas experimentales, se determinó la concentración de As y F^- presentes en las muestras de agua subterránea (M0) y de agua destilada (M1 y M2), las cuales son mostradas en la Tabla 1. Los valores de As y F^-, así como CF, pH, dureza y Fe se compararon con los LMP de la NOM-127-SSA1-2021 para conocer el nivel de potabilización alcanzado por el proceso de destilación solar.

Tabla 1. Concentraciones de As y F^- de las muestras en las pruebas experimentales.

Muestra	Día de prueba	Arsénico (mg/L)	Fluoruro (mg/L)
M0	-	1.094	2.19
M1.1	1	<0.002	0.015
M1.2	3	<0.002	0.013
M2.1	1	<0.002	0.008
M2.2	3	<0.002	0.007

La muestra MO tuvo una concentración de As de 1.094 mg/L, que corresponde con los valores reportados para el pozo Muhi. Durante la prueba M1 se tomaron muestras el día 1 (M1.1) y el día 3 (M1.2), ambas tuvieron valores menores a 0.002 mg/l, que son inferiores al LMP de 0.025 mg/L, alcanzando una remoción de más del 99%. La prueba M2 también tuvo una duración de 3 días, por lo que se tomaron muestras el día 1 (M1.1) y el día 3 (M1.2) con valores nuevamente por debajo del límite de detección de 0.002 mg/L, y remociones de más del 99%. Para el caso del F^- la muestra M0 tuvo una concentración de 2.19 mg/L.

Las muestras M1.1 y M1.2 tuvieron valores muy inferiores a M0, aunque con una concentración ligeramente menor para la muestra del tercer día. Las muestras M2.1 y M2.2 también tuvieron concentraciones muy bajas, y siguieron el mismo patrón con el valor menor para el tercer día de prueba.

Todas las muestras destiladas (M1.1, M1.2, M2.1 y M2.2) tuvieron valores muy por debajo del LMP de 1.5 mg/L, con remociones por arriba del 99% para F^-. A pesar de tener un fluido con mayor concentración de elementos en el recipiente para el tercer día, no aumentaron las concentraciones de As y F^- del agua destilada respecto al primer día.

Los resultados de alcalinidad, conductividad, dureza, Fe total y pH se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua subterránea y destilada.

Muestra	pH	Conductividad (µS/cm)	Dureza total (mg/L $CaCO_3$)	Alcalinidad (mg/L $CaCO_3$)	Hierro (mg/L)
M0	8.12	514	320	194	0.492
M1.1	6.85	36	60	19.4	0.147
M1.2	6.51	32	110	19.4	0.150
M2.1	7.22	33	70	19.4	0.060
M2.2	6.66	24	110	9.7	0.105

La muestra MO se caracterizó como un agua con pH alcalino, una conductividad de 514 µS/cm, una dureza total de 320 mg/L $CaCO_3$ y una alcalinidad de 194 mg/L $CaCO_3$, valores que corresponden a los esperados para agua en un acuífero de roca caliza. El pH de las muestras de agua destilada fue ligeramente ácido, debido en parte a la pérdida de compuestos que le otorgaban alcalinidad, aun así, las muestras se mantuvieron en el intervalo de 6.5 a 8.5 de pH que marca la norma. La dureza del agua destilada se encontró en un rango de entre 60 a 110 mg/L, valores por debajo del LMP de 500 mg/L, esto indica que se mantienen ciertos iones, como Ca^{2+} y Mg^{2+}, necesarios para la hidratación del cuerpo humano. La alcalinidad de las muestras de agua destilada estuvo en el rango de 9.7 a 19.4 mg/L; aunque no existe una referencia en la norma para el valor de alcalinidad establecido para agua destinada a consumo humano, el mantener cierta alcalinidad es deseable para regular el pH del agua. La concentración de hierro en el agua subterránea fue superior al límite de 0.30 mg/L, estipulado en la NOM-127-SSA1-2021, mientras que todas las muestras destiladas tuvieron concentraciones menores al límite, por lo que el proceso de destilación mejoró también la calidad del agua respecto al hierro.

Determinaciones microbiológicas

Se realizó la técnica de muestra al fresco; al observar bajo microscopio (10X y 40X) no se observaron morfologías definidas de microrganismos ni movimiento dirigido, por lo que se determinó la ausencia de protozoos, algas y rotíferos en la muestra inicial MO; lo anterior indica que no existe contaminación del agua del pozo Muhi por estos microrganismos. Para las muestras M1.1, M1.2, M2.1 y M2.2 igualmente se determinó la ausencia de protozoos, algas y rotíferos, indicando que el proceso de destilación solar mantiene al agua libre de estos microrganismos, incluso después de tres días en el exterior.

Se realizó la técnica de tinción diferencial de Gram en el agua subterránea y el agua destilada, los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la técnica de tinción de Gram para las muestras de agua subterránea y destilada.

Muestra	Día de prueba	Bacterias Gram +	Bacterias Gram -
M0	-	-	-
M1.1	1	-	Bacilos cortos
M1.2	3	Bacilos cortos	Bacilos cortos
M2.1	1	-	Bacilos cortos
M2.2	3	Bacilos cortos	Bacilos cortos

Para la muestra M0, a pesar de la observación por duplicado en frotis, no se distinguieron morfologías de bacterias, lo cual es congruente con la ausencia de microrganismos en la muestra al fresco. Por su parte, en las muestras de agua destilada se observaron en M1.1 bacilos cortos Gram negativos, y para la muestra del tercer día M1.2 además bacilos cortos Gram positivos, como se observa en la figura 3. Para las muestras M2.1 se encontraron nuevamente bacilos cortos Gram negativos, para luego encontrar al tercer día en la muestra M2.2 tanto bacilos cortos Gram negativos como Gram positivos. La presencia de bacterias en el destilado demuestra que en algún paso de la experimentación el agua pudo entrar en contacto con bacterias, ya sea por contacto con las partes del destilador o por exposición al ambiente. El aumento de la diversidad de bacterias al tercer día respecto al primero en que el agua pasa en el destilador puede significar un deterioro en la calidad del agua debido a su almacenamiento por largos periodos dentro del sistema a altas temperaturas.

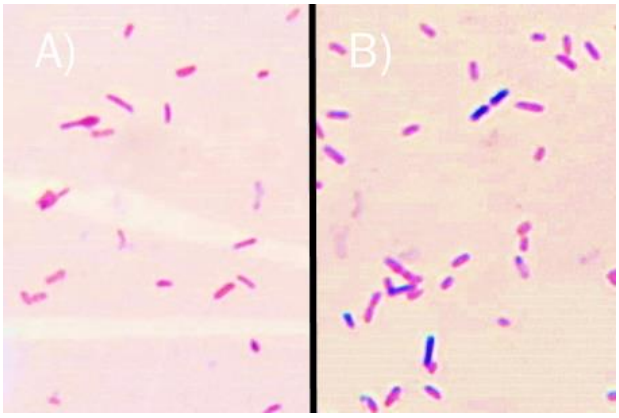


Figura 3. A) Observación de bacterias Gram negativas en la muestra M1.1 b) Observación de bacterias Gram negativas y Gram positivas en muestra M1.2.

Los resultados de la técnica de NMP para el agua subterránea y el agua destilada se indican en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados para la determinación de de coliformes fecales de las muestras en las pruebas experimentales.

Muestra	Día de prueba	Prueba presuntiva	Resultado
M0	-	Negativo	Ausencia/100mL
M1.1	1	Negativo	Ausencia/100mL
M1.2	3	Negativo	Ausencia/100mL
M2.1	1	Negativo	Ausencia/100mL
M2.2	3	Negativo	Ausencia/100mL

La técnica de NMP para la muestra MO resultó negativa en todas las series de tubos (10, 1 y 0.1 mL) para la prueba presuntiva con caldo lactosado, sin microorganismos fermentadores de lactosa a 37 °C, por lo que no se realizó la prueba confirmativa y se reportó ausencia de CF y CT, demostrando la ausencia de contaminación por bacterias coliformes propias de desecho humanos y animales en el agua del pozo Muhi. En las muestras de agua destilada M1.1, M1.2, M2.1 y M2.2 tampoco hubo tubos positivos para la prueba presuntiva con caldo lactosado, a pesar de la turbidez formada en los tubos, ninguno generó gas en la campana de Durham; no se realizó la prueba confirmativa y se reportó ausencia de CF y CT en el agua destilada. En la figura 4 se muestran las series de tubos para la muestra M2.2, donde se observa ausencia de gas en la campana Durham, por lo que se consideran negativos para la prueba presuntiva y ausencia de CF y CT.

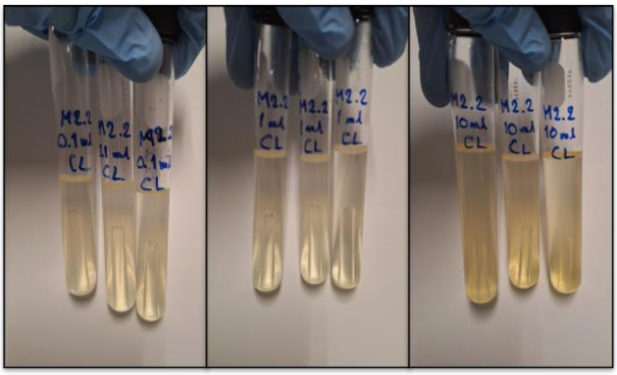


Figura 4. Serie de tubos para la prueba presuntiva de coliformes fecales, donde se observa la ausencia de gas en la campana Durham.

Se comprobó la ausencia de CF en las muestras de agua destilada, tanto para el día 1 como para el 3, lo que indica que el proceso de destilación no afecta la calidad del agua respecto a CF y CT para periodos de funcionamiento de hasta tres días.

Esto resulta conveniente ya que el destilador solar es una tecnología que debe funcionar en exteriores, donde no se pueden controlar factores como el viento y el arrastre de polvo.

Conclusiones

La destilación solar demostró ser un excelente método para la remoción de As y F^-, con eficiencias de remoción mayores a un 99%, además de entregar un agua libre de CF. Estos valores son inferiores a los LMP que establece la normatividad, tanto para As y F^-, como para los CF. La duración de tres días del agua en el destilador no demostró ser perjudicial para alterar la calidad del agua de acuerdo con la normatividad, aunque sí existe un aumento en la diversidad de otras bacterias que podrían tener o no efectos en la salud; por lo que se requieren profundizar en pruebas microbiológicas complementarias.

La destilación solar demostró ser una técnica eficaz para la eliminación de contaminantes bajo condiciones de la Ciudad de México en temporada de lluvia donde la temperatura y radiación no siempre son las condiciones óptimas de operación. El destilador solar tiene la ventaja de emplear una fuente de energía abundante en la mayor parte del país, por lo que puede ser utilizado en zonas que carezcan de energía eléctrica. Su uso se recomienda para zonas rurales o urbanas donde el acceso a fuentes de agua potable es limitado.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Nanotecnología y Bionanotecnología y al Laboratorio de Tecnologías Sustentables, por la disponibilidad para realizar las pruebas microbiológicas y fisicoquímicas, respectivamente, ambos laboratorios ubicados en la UAM-Azcapotzalco. También al Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM por realizar las determinaciones de arsénico.

Referencias

Ali, S., Thakur, S. K., Sarkar, A., & Shekhar, S. (2016). Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental Chemistry Letters*, *14*(3), 291–315.

Armienta, M., Rodriguez, R., Aguayo, A., Ceniceros, N., Villaseñor, G., Cruz, O. (1997). Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, Mexico. *Hydrogeology Journal*, *5*(2), 39–46.

Asociación Americana de Salud Pública, Asociación Americana de Trabajo del Agua and Federación del Medio Ambiente del Agua. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (1 de octubre de 2009). La toxicidad del arsénico. https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/efectos_fisiologicos.html

CONAGUA. (2021). *Estadísticas del agua en México 2021*. Comisión Nacional del Agua.

CONAGUA. (2022). *Numeragua 2022*. Sistema Nacional de Información del Agua.

Gonsebatt, M., Del Razo, L. (2021). Efectos a la salud por la exposición a arsénico. *Hacia el cumplimiento del Derecho Humano al Agua. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México*. 59-64.

Cortez, J., Ríos, C., Calderón, C., Rodríguez, A., Mireya, A., Chávez, O, Montellano, L. (2013). Efectos neurotóxicos asociados con la exposición a arsénico. *Flúor y Arsénico en agua de consumo humano, retos y perspectivas*. 7-9.

Islam, S. M. D.-U. (2023). Electrochemical remediation of arsenic and fluoride from water: A review of the current state and future prospects. *Environmental Technology & Innovation*, *31*, 103148.

Jiménez, M., Cárdenas M., Barbier O. (2021). Efectos a la salud por la exposición al fluoruro. *Hacia el cumplimiento del Derecho Humano al Agua. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México*. 65-69.

Kumar, M., Goswami, R., Patel, A. K., Srivastava, M., Das, N. (2020). Scenario, perspectives and mechanism of arsenic and fluoride Co-occurrence in the groundwater: A review. *Chemosphere*, *249*, 126126.

Lin, J., Ganesh, A. (2013). Water quality indicators: bacteria, coliphages, enteric viruses. *International Journal of Environmental Health Research*, *23*(6), 484–506.

Mondal, P., Chattopadhyay, A. (2019). Environmental exposure of arsenic and fluoride and their combined toxicity: A recent update. *Journal of Applied Toxicology*, *40*(5), 552–566.

NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua.

Organización Mundial de la Salud (7 de diciembre de 2022). Arsénico. Datos y cifras. https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic.

Organización Mundial de la Salud (2019). Inadequate or excess fluoride: a major public health concern. https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/329484/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.5-eng.pdf

Robledo-Peralta A., López-Guzmán M., Morales-Amaya C., Reynoso-Cuevas L. (2021). Arsenic and Fluoride in Groundwater, Prevalence and Alternative Removal Approach. *Processes*, *9*(7), 1191.

SEMARNAT. (2008). Agua: Calidad del agua. Indicadores de estado. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/ dgeia /indicadores_2008/02_agua/02_calidad_estado.html

Seo, M., Lee, H., Kim, Y. (2019). Relationship between Coliform Bacteria and Water Quality Factors at Weir Stations in the Nakdong River, South Korea. *Water*, *11*(6), 1171.

Some, S., Mondal, R., Mitra, D., Jain, D., Verma, D., Das, S. (2021). Microbial pollution of water with special reference to coliform bacteria and their nexus with environment. *Energy Nexus*, *1*, 100008.

Wen, X., Chen, F., Lin, Y., Zhu, H., Yuan, F., Kuang, D., Jia, Z., Yuan, Z. (2020). Microbial Indicators and Their Use for Monitoring Drinking Water Quality—A Review. *Sustainability*, *12*(6), 2249.

Xi, B., Wang, X., Liu, W., Xia, X., Li, D., He, L., Tao, W. (2014). Fluoride and Arsenic Removal by Nanofiltration Technology from Groundwater in Rural Areas of China: Performances with Membrane Optimization. *Separation Science and Technology*, *49*(17), 2642–2649.

Química de Medicamentos y Salud

Extracción y evaluación de citotoxicidad in vitro del 5, 7, 4'-trihidroxi-3, 6, 3, 5'-tetrametoxiflavona (Flav1) a partir de *Tillandsia usneoides*

Carrasco Sánchez Luis Angel[1], Zamilpa Álvarez Alejandro[2], Blancas Flores Gerardo[3], Fortis Barrera Ángeles[3]*, Serratos Álvarez Iris Natzielly[4*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Biología Experimental Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco. No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Alcaldía Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09310. México
[2]Instituto Mexicano de Seguro Social, Departamento de Fitoquímica Farmacológica, Centro de Investigación Biomédica del Sur. C. Rep. Argentina 1, Centro, Xochitepec, Mor. CP. 62790. 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, Alcaldía Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09310. México
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida Ferrocarril San Rafael Atlixco. No. 186. Colonia Leyes de Reforma 1 A Sección, Alcaldía Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09310. México

*Autor para correspondencia: anfor1110@gmail.com ORCID *: 0000-0003-0923-501X

Recibido:
15/mayo/2024

Aceptado:
11/noviembre/2024

Palabras clave:
Flavonoide,
Tillandsia usneoides,
diabetes

Keywords:
Flavonoid,
Tillandsia usneoides,
diabetes

RESUMEN

Los flavonoides son moléculas abundantes en las plantas y estas son una fuente importante para investigar y proponer nuevos fármacos. *Tillandsia usneoides* es una planta utilizada tradicionalmente como antidiabético y se ha identificado un flavonoide (Flav1) que se propone como posible responsable de la acción hipoglucemiante. Por lo cual, el objetivo del trabajo fue obtener e identificar a Flav1 de *T. usnoides* así como determinar la funcionalidad celular en células C2C12. Por lo cual, la metodología que fue realizada fue la siguiente, se realizaron maceraciones para la extracción de Flav1 y se realizaron cromatografía en placa fina, así como HPLC para la identificación del dicho compuesto. Además, para evaluar la funcionalidad celular por el ensayo de MTT, se utilizaron las células C2C12 y se trataron a las concentraciones de 1 a 1000 µM. Adicionalmente, se hizo un acoplamiento molecular preliminar para comprender la interacción molecular del Flav1.

ABSTRACT

Flavonoids are abundant molecules in plants, which are a major source for further research and the proposal of new drugs. *Tillandsia usneoides* is a plant traditionally used for diabetes treatment, and a flavonoid (Flav1) has been identified as potentially responsible for its hypoglycemic action. Therefore, this work aimed to obtain and identify Flav1 from *T. usneoides* and to determine its cellular functionality in C2C12 cells. The methodology involved macerations for Flav1 extraction, thin-layer chromatography, and HPLC for compound identification. Furthermore, to evaluate cellular functionality using the MTT assay, C2C12 cells were treated with concentrations ranging from 1 to 1000 µM. Moreover, a preliminary molecular docking was conducted to elucidate the molecular interaction of Flav1.

Introducción

Los flavonoides son parte de una de las subfamilias de polifenoles naturales, que han demostrado tener diversas propiedades farmacológicas; fungiendo como antioxidantes, efectos antimutagénicos, inhibidores de diferentes enzimas, y teniendo influencia positivamente en el sistema vascular de los organismos (López Luengo, 2002).

Además, los flavonoides son moléculas abundantes en las plantas y se pueden localizar en las partes aéreas como las hojas, flores y frutas (Cartaya y Reynaldo, 2001) y estos son accesibles a la población humana por la utilización de diversas plantas en la medicina tradicional. Se utilizan plantas como la manzanilla (*Matricaria chamomilla*), el *Gingko biloba*, el arándano (*Vaccinium spp*), y la cúrcuma (*Curcuma longa*) para el tratamiento de diferentes padecimientos como en la regulación de la circulación sanguínea, reducir la fiebre, como antiinflamatorios, entre otros (Pei et al., 2020; El et al., 2022; Ginkgo, 2021; Liu et al., 2021).

Actualmente, la industria farmacéutica se encuentra buscando nuevas alternativas para nuevos medicamentos con el objetivo de disminuir los efectos adversos como un daño renal y/o hepático, entre otros. Por lo tanto, las terapéuticas que proporciona la medicina tradicional se han convertido en una opción viable para la obtención de nuevos compuestos para el tratamiento de enfermedades.

Un ejemplo, de esto es la diabetes tipo 2 (DT2), la cual, a pesar de tener diversas opciones para tratamientos es una enfermedad que fue la segunda causa de muerte en México en el año 2023 (INEGI, 2024). Por lo tanto, se pueden proponer nuevas moléculas para mejorar el tratamiento de esta patología.

Ahora bien, los flavonoides como tratamiento alternativo para la diabetes han tenido un alto potencial, como es el caso del 5, 7, 4'-trihidroxi-3, 6, 3, 5'-tetrametoxiflavona (Flav1), extraído de *Tillandsia usneoides* (ver figura 1), que ha demostrado disminuir la hiperglucemia por medio de la traslocación de GLUT4 en células musculares (Miranda-Nuñez et al., 2021).

Asimismo, se tiene la hipótesis que este flavonoide se encuentra interactuando en la vía de señalización de insulina PI3K/AKT, específicamente en AKT2. Esta vía activa tres formas de traslocación de GLUT4 a la membrana celular (Figura 2), sin embargo, la vía en la que se encuentra involucrada la proteína cinasa B, o AKT2, es la principal traslocadora de este transportador de glucosa. Se ha reportado que cuando se inhibe o hay deficiencia en la fosforilación de AKT2 en modelos de ratones murinos, estos presentan hiperglucemia (Garofalo, 2003).

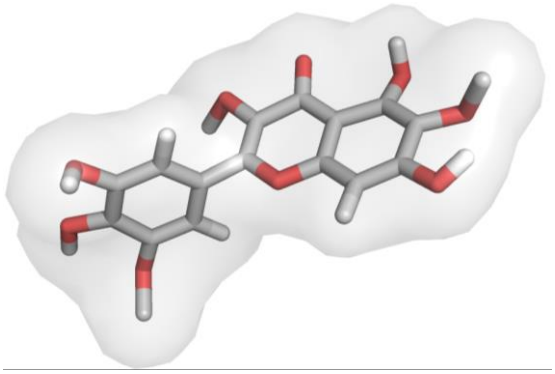


Figura 1. Estructura química del Flav1 extraído de *Tillandsia usneoides*.

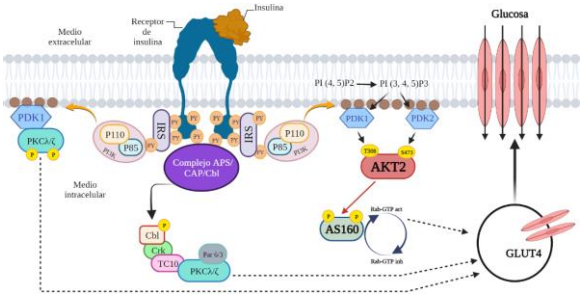


Figura 2. Vía de señalización de la insulina PI3K/AKT para la traslocación de GLUT4 a la membrana celular. Tomado y modificado de Olivares y Arellano (2008).

Es importante mencionar que este trabajo se complementó con estudios computacionales donde se construyó la estructura de Flav1 para realizar estudios de acoplamiento molecular con AKT2 fosforilada y no fosforilada. Estos resultados son preliminares y complementan el estudio reportado por Carrasco y colaboradores (2022). Es importante mencionar que la AKT2 fosforilada y no fosforilada se obtuvieron por estudios de dinámica molecular.

Metodología

Obtención de Flav1

Extracto a partir de T. usneoides

Se utilizó *T. usneoides* recolectada en el mes de abril en Amecameca, Morelos, México. Para la obtención del flavonoide, se utilizó como base la metodología reportada por von Son-de Fernex y colaboradores (2016).

Esta metodología consiste en dejar secar la planta para después triturarla en molino y poder realizar maceraciones dobles de 24 horas con hexano y acetona; donde el primer solvente ayudó a remover contaminantes como grasas, y gomas de la planta. Posteriormente, para el segundo macerado tuvo como objetivo extraer el flavonoide (Cartaya y Reynaldo, 2001).

Separación por cromatografía

Se realizó una separación por cromatografía a través de una columna de sílice fase normal (tamaño de partícula 0.063-0.200 mm; Merck, MA, USA). Se utilizaron tres solventes en la fase móvil para separar el Flav1 de los demás componentes del extracto (dicloro metano, acetona, y metanol). Asimismo, se realizaron cromatografías en capa fina en placas reversa con una fase móvil CH_3CN (70%) / H_2O (30%) y utilizando el revelador de flavonoides para identificar el Flav1, utilizando rutina como control.

Adicional a esto, se utilizó Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) para confirmar la presencia del Flav1 en las fracciones que mostraron una presencia de flavonoides.

Cultivo celular

Se cultivaron células C2C12 en medio Eagle modificado de Dulbecco (DMEM) suplementado con 10% de Suero Fetal Bovio en un ambiente de 37° C, 95% de humedad y 5% de CO_2

Pruebas funcionalidad celular

Las células C2C12 se cultivaron hasta llegar a confluencia del 80%. Posteriormente, se aplicaron tratamientos de diferentes concentraciones de Flav1 (1, 10, 100, 1000 [µM]) y se dejó incubar por 24 horas a 37° C con un 95% de humedad y 5% de CO_2.

Después se retiraron los tratamientos y se agregó bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio (MTT) y se dejó incubar 4 horas para posteriormente medir absorbancia a 570 nm en un lector de placas de ELISA (Thermo Multiskan™ FC).

Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente con prueba de ANOVA de una vía y prueba de Tukey con una $p \leq 0.05$.

Estudios computacionales

Se realizaron estudios de acoplamiento molecular para los sistemas AKT2 fosforilada / Flav1 y AKT2 no fosforilada / Flav1 para la obtención de más de 1000 complejos en total (Serratos y colaboradores, 2023).

Es importante mencionar que la AKT2 fosforilada y no fosforilada se obtuvo por estudios de dinámica molecular.

Asimismo, se obtuvieron los mapas de interacción para determinar posibles enlaces de hidrógeno en la interacción del Flav1 con la proteína por medio del programa LigPlot+ (Wallace et al., 1995).

Resultados y discusión

Purificación del Flav1

A partir de las maceraciones de *T. usneoides* se obtuvieron las cromatografías en capa fina de la Figura 3, donde se observa que en las maceraciones con hexano (Figura 3.A) no hubo presencia de flavonoides. Mientras que, en la primera maceración con acetona, como se muestra en la Figura 3.B, se observa presencia de flavonoides.

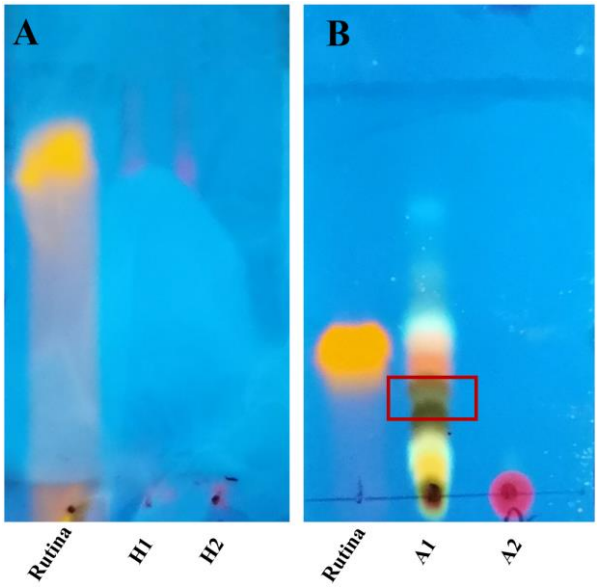


Figura 3. Cromatografía en capa fina placa reversa CH_3CN (70%) / H_2O (30%) con revelador de flavonoides de los extractos de hexano (**A**) y acetona (**B**).

Esto se correlaciona con que los flavonoides son solubles con solventes polares, siendo la acetona más polar que el hexano (Ramírez, 2020).

Por otra parte, al separar los componentes del Flav1 en la cromatografía en columna, este se observó que salió en mayor proporción en las fracciones D3-D9 como se muestra en la figura 4.

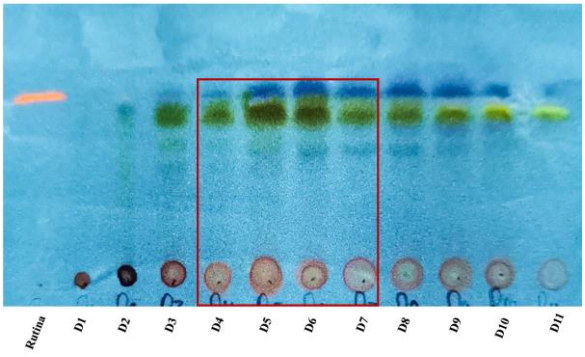


Figura 4. Cromatografía de capa fina placa reversa, fracciones de diclorometano.

Sin embargo, se eligieron las fracciones D4-D7 para su análisis en HPLC Figura 5, las cuales mostraron la presencia del Flav1 reportado por Miranda (2021).

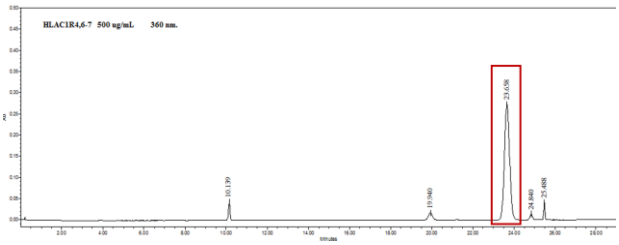


Figura 5. Cromatograma de análisis por HPLC de D4,6-7 con RT de 10.139, 19.940, 23.658, 24.840, y 25.488 minutos detectados a λ = 360.

Esta técnica de extracción permitió reducir tiempo significativo para la obtención del Flav1, así como mostró la presencia en mínimas proporciones de otros componentes, sin mencionar una alta concentración de Flav1. Dejando así una pureza del Flav1 en un 95%.

Efectos del Flav1 en la funcionalidad celular

Trabajos previos han sugerido que este flavonoide está interactuando sobre la vía de señalización de la insulina de PI3K/AKT para la traslocación de transportadores de glucosa a la membrana celular (Miranda-Nuñez. 2021; Carrasco et al., 2022). Por lo cual, se utilizaron miocitos de la línea celular C2C12 debido a que requieren una considerable cantidad de GLUT4 para obtener la energía necesaria para realizar sus funciones.

En la prueba de funcionalidad celular realizada mostró un cambio significativo a una concentración de 1000 µM respecto al control (Figura 6).

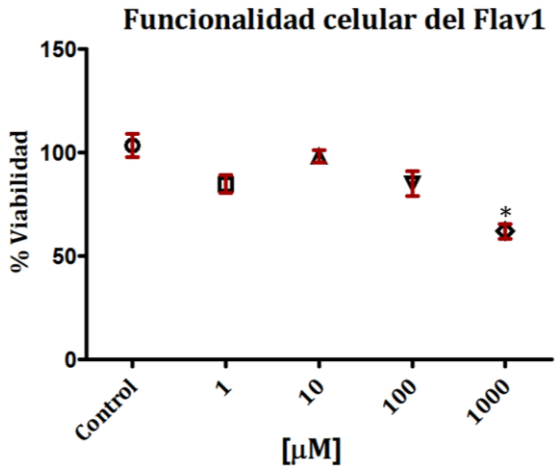


Figura 6. Representación gráfica de la funcionalidad en las células C2C12 con el tratamiento de Flav1. Media± E.E.M. *Diferencia significativa con respecto al grupo control p≤ 0.05 (ANOVA y Tukey).

En las pruebas de la concentración de 1 a 100 µM no mostraron cambios en la funcionalidad celular, sin embargo, hubo una disminución significativa en la concentración de 1000 µM respecto al grupo control.

Efectos de extractos de *T. usneoides* en la funcionalidad celular

Adicionalmente, se realizó la prueba de funcionalidad celular con las fracciones D3, D8-D11 de la extracción (Figura 7) puesto que mostraron presencia de Flav1. En este caso, se utilizaron las concentraciones 1, 10, 100 y 1000 mM.

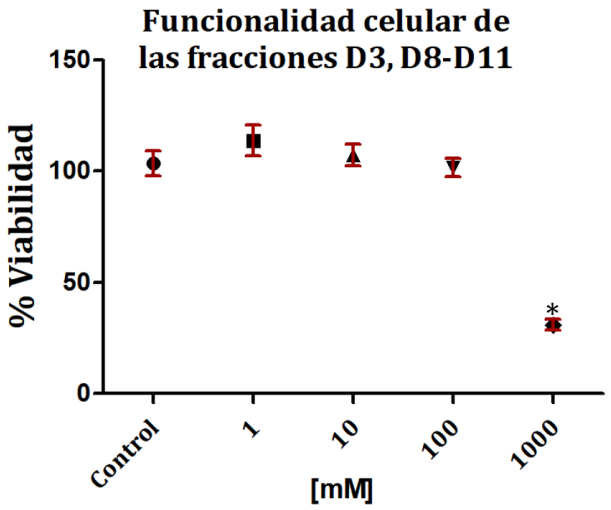


Figura 7. Representación gráfica de la funcionalidad en las células C2C12 con el tratamiento de las fracciones D3, D8-D11. Media± E.E.M. *Diferencia significativa con respecto al grupo control p≤ 0.05 (ANOVA y Tukey).

En este caso, los tratamientos mostraron mejorar la funcionalidad celular a concentraciones 1 a 100 mM, sin embargo, hubo una disminución aún más significativa en la concentración de 1000 mM con respecto a la concentración de 1000 µM del Flav1.

Algo a tener en cuenta en las pruebas de viabilidad celular para probar flavonoides van a depender del efecto que estos tengan, puesto que, en este caso, el Flav1 ha reportado favorecer la traslocación de glucosa, favoreciendo la homeostasis del metabolismo celular.

Sin embargo, otros flavonoides que tengan actividad como inhibidores de enzimas van a presentar una citotoxicidad mayor, como es el caso de la quercitrina, que inhibe a la proteína HFE; causando problemas en la absorción de hierro en las células del intestino delgado (Huang, 2017).

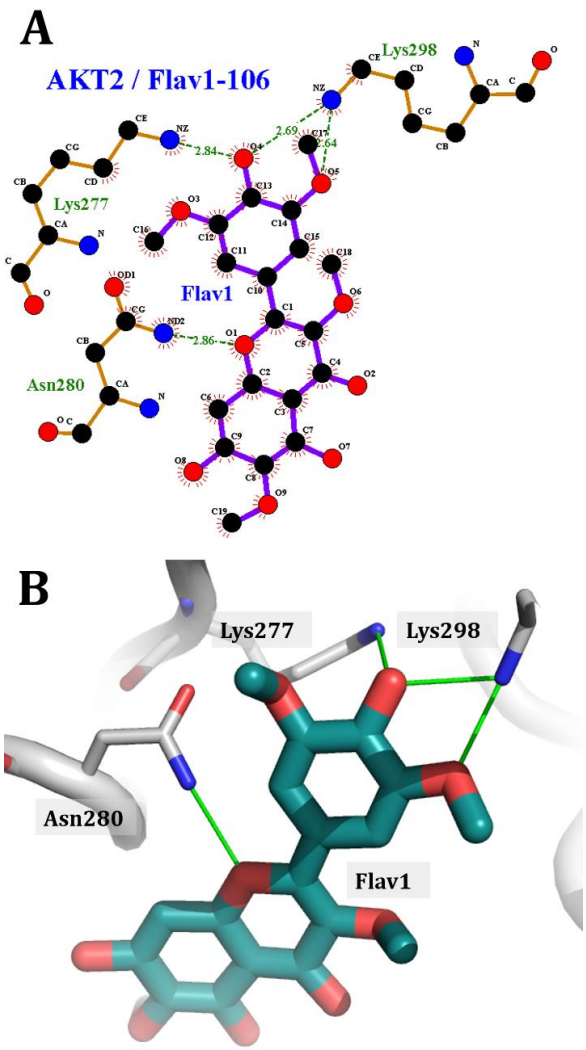


Figura 8. Complejo AKT2 fosforilada / Flav1. A) Mapa de interacción 2D obtenida por el programa LigPlot+. B) Mapa de interacción 3D obtenido por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015; Wallace A C et al., 1995).

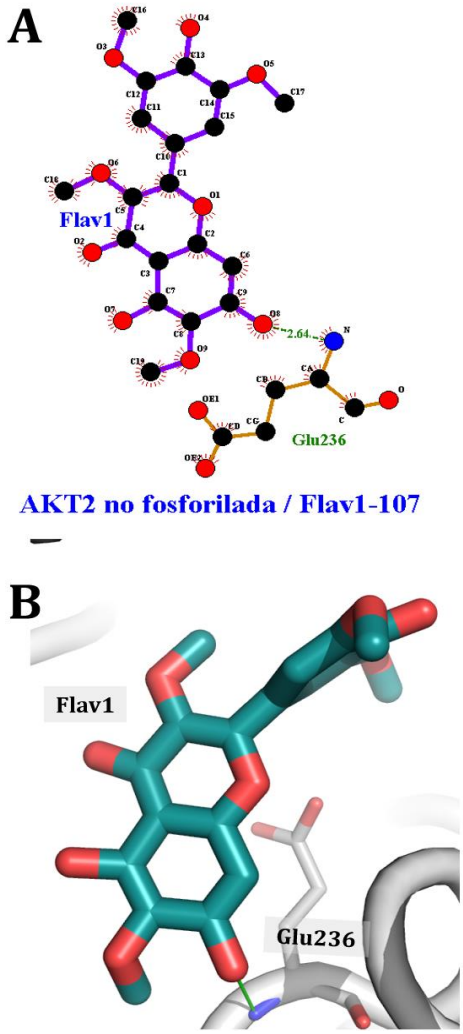


Figura 9. Complejo AKT2 no fosforilada / Flav1. A) Mapa de interacción 2D obtenida por el programa LigPlot+. B) Mapa de interacción 3D obtenido por el programa PyMOL (Schrodinger et al., 2015; Wallace A C et al., 1995).

Acoplamiento molecular

Del acoplamiento molecular obtenido por estudios de clustering por dinámica molecular se eligieron aquellas poses con mayor número de enlaces de hidrógeno, así como aquellos complejos en los que participaron los aminoácidos del sitio de unión reportados por Dirk y colaboradores (2008) (Ala 232, Glu 236, Phe 294, y Glu 200) para su análisis, tanto del sistema AKT2 fosforilada / Flav1 (Figura 8), como AKT2 no fosforilada / Flav1 (Figura 9) de forma preliminar.

Para el caso del sistema AKT2 fosforilada / Flav1, la interacción se presentó en residuos de lisina, los cuales tienen una carga positiva, por lo cual, el Flav1 al tener diversos OH en su estructura, este puede interaccionar fácilmente con el grupo amino de estos aminoácidos para la formación de los enlaces de hidrógeno.

Por otra parte, en el sistema AKT2 no fosforilada / Flav1, presentó menos enlaces de hidrógeno, sin embargo, tuvo interacción con un aminoácido del sitio de unión, el Glu236 (ver Figura 9).

Ahora bien, la unión observada entre AKT2 no fosforilada / Flav 1, presenta menos interacciones puesto que la proteína al no encontrarse fosforilada presenta un cambio en un asa que impide el acceso de los ligandos a su sitio de unión.

Conclusiones

La metodología utilizada para extraer el Flav 1 presenta sus limitaciones debido a las pequeñas impurezas que llegó a tener, sin embargo, la obtención de pureza obtenida es aceptable.

Asimismo, la prueba de funcionalidad celular deja un margen para la utilización del Flav1 en experimentos posteriores, donde se considerará utilizar rangos de concentración 1-100 µM para no comprometer la viabilidad celular y alterar resultados.

Por otra parte, el acoplamiento molecular mostró un acercamiento de cómo estaría interactuando el Flav1 molecularmente con la proteína AKT2. Sin embargo, son necesarios estudios adicionales como el cálculo de energía de unión (ΔG_u) y determinación de los potenciales electrostáticos para evaluar la estabilidad y espontaneidad de la unión.

Agradecimientos

Agradecemos al Centro de Investigación Biomédica del Sur - IMSS (CIBIS) del estado de Morelos, el cual presentó su apoyo y equipos para la realización de la extracción del Flav1.

Asimismo, agradecemos a CONAHCYT por la beca con número de CVU 1332202.

Referencias

Carrasco Sánchez Luis Angel, Serratos Álvarez Iris-N, Millán Pacheco César, Miranda Nuñez Jhovan, Eduardo, Fortis Barrera Ángeles, y Blancas Flores Gerardo. (2022). Modelado de la interacción entre la proteína cinasa B, y el flavonoide 5, 7, 4'-trihidroxi-3, 6, 3, 5'-tetrametoxiflavona a través de cálculos de acoplamiento molecular y energía de unión. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2022, 8(8). ISSN 2448-6663. Recuperado de https://revistatediq.azc.uam.mx/Docs/Revista_TeDIQ_2022.pdf

Cartaya, O., y Reynaldo, I. (2001). Flavonoides: Características químicas y aplicaciones. Cultivos Tropicales, 22(2), 5-14. https://www.redalyc.org/pdf/1932/193215009001.pdf

Dirk A. Heerding, Nelson Rhodes, Jack D. Leber, Tammy J. Clark, Richard M. Keenan, Louis V. Lafrance, Mei Li, Igor G. Safonov, Dennis T. Takata, Joseph W. Venslavsky, Dennis S. Yamashita, Anthony E. Choudhry, Robert A. Copeland, Zhihong Lai, Michael D. Schaber, Peter J. Tummino, Susan L. Strum, Edgar R. Wood, Derek R. Duckett, Derek Eberwein, Victoria B. Knick, Timothy J. Lansing, Randy T. McConnell, ShuYun Zhang, Elisabeth A. Minthorn, Nestor O. Concha, Gregory L. Warren, and Rakesh Kumar. (2008). Identification of 4-(2-(4-amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1-ethyl-7-{[(3S)-3-piperidinylmethyl]oxy}-1H-imidazo[4,5-c]pyridin-4-yl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (GSK690693), a novel inhibitor of AKT kinase. Journal of Medicinal Chemistry, 51 (18), 5663-5679 DOI: 10.1021/jm8004527

El Mihyaoui, A., Esteves da Silva, J. C. G., Charfi, S., Candela Castillo, M. E., Lamarti, A., & Arnao, M. B. (2022). Chamomile (Matricaria chamomilla L.): A Review of Ethnomedicinal Use, Phytochemistry and Pharmaco logical Uses. Life (Basel, Switzerland), 12(4), 479. https://doi.org/10.3390/life12040479.

Garofalo, R. S., Orena, S. J., Rafidi, K., Torchia, A. J., Stock, J. L., Hildebrandt, A. L., Coskran, T., Black, S. C., Brees, D. J., Wicks, J. R., McNeish, J. D., & Coleman, K. G. (2003). Severe diabetes, age-dependent loss of adipose tissue, and mild growth deficiency in mice lacking Akt2/PKB beta. The Journal of clinical investigation, 112(2), 197–208. https://doi.org/10.1172/JCI16885

Ginkgo. (2021). In Drugs and Lactation Database (LactMed®). National Institute of Child Health and Human Development.

Huang, H. S., & Liaw, E. T. (2017). Extraction Optimization of Flavonoids from Hypericum formosanum and Matrix Metalloproteinase-1 Inhibitory Activity. Molecules (Basel, Switzerland), 22(12), 2172. https://doi.org/10.3390/molecules22122172

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (24 de enero de 2024). ESTADÍSTICAS DE DEFUNCIONES REGISTRADAS (EDR). Comunicado de prensa Núm. 26/24. https://www.inegi.org.mx/app/saladeprensa/noticia.html?id=8771#:~:text=Durante%20el%20periodo%20enero%2Djunio,malignos%2C%20con%2045%20409%20casos.

Liu, W., Feng, Y., Yu, S., Fan, Z., Li, X., Li, J., & Yin, H. (2021). The Flavonoid Biosynthesis Network in Plants. International journal of molecular sciences, 22(23), 12824. https://doi.org/10.3390/ijms222312824

López Luengo, Mª Tránsito. (2002). Flavonoides. Offarm. 21(4). pp108-113. https://www.elsevier.es/es-revista-offarm-4-articulo-flavonoides-13028951

Miranda-Núñez Jhovan Eduardo. (2021). Análisis químico de *Tillandsia usneoides* Linneo y su participación en el metabolismo de glucosa en células C2C12 y hepatocitos primarios. [Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana]. Recuperado de: https://bindani.izt.uam.mx/concern/tesiuams/ht24wj605?locale=pt-BR

Olivares Reyes Jesús Alberto y Arellano Plancarte, Araceli. (2008). Bases moleculares de las acciones de la insulina. REB 27(1): 9-18

Pei, R., Liu, X., & Bolling, B. (2020). Flavonoids and gut health. Current opinion in biotechnology, 61, 153–159. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.12.018

Ramirez Delgadillo, Claudia Ximena. (2020). Evaluación de la extracción de flavonoides a partir de la cáscara de naranja. [Tesis de licenciatura. Fundación Universidad de América]. Recuperado de https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/8180/1/6151508-2020-2-IQ.pdf

Schrödinger, LLC. Nueva York, NY. (2015). El Sistema de Gráficos Moleculares PyMOL. Versión 1.8

Von Son-de Fernex, Elke, Alonso Díaz, Miguel Ángel, Mendoza de Gives, Pedro, Valles de la Mora, Braulio, Zamilpa, Alejandro, & González Cortazar, ManASés. (2016). Actividad ovicida de extractos de cuatro especies de plantas contra el nematodo gastrointestinal Cooperia punctata. Veterinaria México OA, 3(2)https://doi.org/10.21753/vmoa.3.2.365

Wallace, A. C., Laskowski, R. A., & Thornton, J. M. (1995). LIGPLOT: a program to generate schematic diagrams of protein-ligand interactions. Protein engineering, 8(2), 127–134. https://doi.org/10.1093/protein/8.2.127

Química de Productos Naturales

Efecto de la albahaca (*Ocimum basilicum*) en embriones de pollo tratados con extracto de ruda (*Ruta chalepensis*)

García Solórzano Andros Alfonso, Antonio Sánchez Jorge Enrique, Chirino Galindo Gladys*, Palomar Morales Martín.

Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Biología, FES Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, 54147, México.

*Autor para correspondencia: ggmchpp@gmail.com

Recibido:
14/mayo/2024

Aceptado:
23/diciembre/2024

Palabras clave:
Ruta chalepensis,
Ocimum basilicum

Keywords:
Ruta chalepensis,
Ocimum basilicum

RESUMEN

En la naturaleza existen moléculas que son capaces de alterar el desarrollo embrionario de mamífero o ave. Estudios previos han demostrado que el extracto de ruda (*Ruta chalepensis*) es un potente teratógeno en ratón y pollo. El propósito de este trabajo es poner a prueba la capacidad como antiteratógeno del extracto metanólico de albahaca (*Ocimum basilicum.*) sobre el embrión de pollo común. Se administraron extractos de albahaca, ruda, o mezcla de ambos, a embriones de pollo incubados en condiciones estándar, y se examinaron doce días después, para observar la morfología embrionaria. El extracto de ruda produce malformaciones, principalmente de cerebro y corazón, que pueden observarse también a nivel de la estructura de los órganos; las malformaciones son parcialmente prevenidas por el extracto de albahaca; sin embargo, *per se,* el extracto de albahaca manifiesta teratogenicidad, aunque el mecanismo por lo que se da este efecto queda por ser estudiado.

ABSTRACT

In nature, there are molecules capable of altering embryonic development of mammals or birds. Previous studies have shown that extract of rue (*Ruta chalepensis*) is a potent teratogen for mice and chicken. The purpose of this work is to test the ability of methanolic extract of basil (*Ocimum basilicum.*) as an anti-teratogen over the common chicken embryo. Extracts of basil, rue, or both, were administered to chicken embryos incubated under standard conditions, and examined twelve days later, to observe embryo morphology. Rue extract produces malformations, mainly of brain and heart, that are observed also in structure of the organs; malformations are partially prevented by basil extract, however *per se*, basil extract manifests teratogenicity, the mechanism of these effect remains to be studied.

Introducción

El desarrollo embrionario es el proceso en el que, a partir de la unión de dos gametos se produce un nuevo organismo; en humano suele durar aproximadamente 40 semanas o un poco más de 9 meses, lo cual se calcula desde el último período menstrual hasta el momento del parto. Históricamente, pero de manera errónea, se ha considerado que la placenta protege al embrión en desarrollo de los efectos nocivos que los agentes tóxicos pudieran provocarle (Pérez-Landeiro et al., 2002).

De este modo, en la antigüedad, el nacimiento de bebés humanos o neonatos animales con defectos notorios, así como el aborto espontáneo de dichos productos con malformaciones notorias, se explicaba como errores de la naturaleza, el apareamiento de la hembra o mujer con espíritus malignos o demoniacos, e inclusive a causa de un castigo o maldición divina (Calzadilla et al., 2022; Rojas et al., 2015).

A mediados del siglo pasado, se empezó a considerar la noción de que algunos factores hereditarios pudieran estar asociados a la aparición de algunas malformaciones (Calzadilla et al., 2022), pero no fue sino hasta finales de la década de los 50s , y gracias al llamado "desastre de la talidomida", que se reconoció que la exposición del embrión en desarrollo a agentes potencialmente nocivos en periodos críticos puede causar malformaciones fetales o neonatales graves (Calzadilla et al., 2022; Pérez-Landeiro et al., 2002).

Aproximadamente un 2,7% de las mujeres embarazadas en México es susceptible de tener un hijo con algún defecto de desarrollo, causado por exposición a radiaciones, virus, pesticidas, fármacos, nicotina, drogas o alcohol (Márquez y Delgado, 2009). La organización mundial de la salud reporta una frecuencia a nivel mundial de 2-3% de embarazos humanos afectados por alguna malformación o anomalía (World Health Organization, 2015).

Una planta que puede causar este tipo de daños es la "ruda" (*Ruta chalepensis*), que es utilizada en la medicina autóctona o tradicional de varios países del mundo como emenagogo, antihelmíntico, espasmolítico, antirreumático antihipertensivo, antiséptico para la piel, repelente, anti-fungicida e insecticida (Gonzáles et al., 2007).

Experimentalmente, la administración de una infusión de *R. chalepensis* como agua de beber a ratones hembra preñadas provoca un alto porcentaje de embriones preimplantacionales anormales, y un retraso evidente del desarrollo (Benavides et al., 2000).

El mismo grupo demostró posteriormente que el extracto acuoso de esta planta a dosis de 10 mg/Kg de peso en ratones hembra gestantes provocó embriotoxicidad, y aparición de algunas malformaciones en fetos (Gonzáles et al., 2007).

En México, desde tiempos inmemoriales, la población ha empleado los recursos vegetales para el tratamiento terapéutico de muchas enfermedades y padecimientos; se puede decir que desde tiempos de la conquista o anteriores, el uso de extractos, emplastos, cataplasmas y otras formas de curación, se han utilizado para estos fines (Menéndez, 2023); en la actualidad, los productos naturales juegan un papel fundamental en la búsqueda de nuevos fármacos, en muchos casos por su alta efectividad, que ha sido comprobada biológicamente (Jiménez, 2013). En nuestros días, muchas plantas aún son empleadas, no solamente en México, sino en muchas partes del mundo, de manera empírica para tratar diversas enfermedades.

Particularmente, la albahaca, planta herbácea del género *Ocimum* es utilizada con fines medicinales en muchas partes del mundo. Se ha reportado que *O. basilicum* es empleada para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, trastornos inflamatorios; ha sido empleada como neuroprotector, hepatoprotector, cicatrizante, antihipertensivo, e hipoglucemiante, y para disminuir el riesgo de cáncer (Farias et al., 2022).

En algunas comunidades de Etiopía, *O. lamiifolium* es utilizada para ayudar a las mujeres en proceso de parto (Ahmed et al., 2021). Los extractos y aceites esenciales de *O. basilicum* son ricos en fenilpropanoides, monoterpenoides y sesquiterpenoides, entre otros, lo que les confiere efectos antialergénicos, inmunomodulatorios, desinflamatorios y antioxidantes (Kamelnia et al., 2023).

Tan et al. (2008) encontraron que la administración del extracto acuoso de hojas de albahaca africana (*O. suave*), a ratas preñadas no causa aparición de anomalías fetales, por lo que concluyeron que en dicha especie la ingestión aguda o subcrónica del extracto acuoso de hoja de esta planta no es tóxico.

Sin embargo, aunque muchas de las plantas empleadas con fines terapéuticos contienen principios activos que pueden ser benéficos, y en virtud que la gestación o embarazo es un estado delicado, puede ser que el uso de plantas sea contraproducente, e incluso que cause un problema de salud, por lo que es necesario tener precauciones en este sentido (Macías-Peacok et al., 2009).

Por estas razones, el propósito de este trabajo fue evaluar el efecto del extracto de la albahaca (*O. basilicum.*) en embriones de pollo tratados con extracto de ruda (*R. chalepensis*).

Metodología

Material biológico

La albahaca y la ruda se obtuvieron en el mercado de Sonora, localizado en la CDMX, y se identificaron por el personal del herbario de la FES Iztacala. Veinte huevos de pollo embrionados se compraron a la empresa Aves Libres de Patógenos Específicos, S.A. de C.V. (ALPES).

Preparación de los extractos

El material vegetal (hojas y ramas pequeñas) se procesó por separado; 200 gr de albahaca y 150 gr de ruda, el material obtenido se colocó en una secadora de plantas de la marca Environ a una temperatura de 39.6°C y humedad del 12%. Posteriormente al desecado, el material se sometió a maceración con alcohol metílico (400 mL para albahaca y 350 mL para ruda) en frascos ámbar de vidrio de 2 L de capacidad, por 24 h. Pasado este tiempo, se eliminó el tejido vegetal por decantación y el extracto se pasó a través de papel filtro Whatman del No. 4, posteriormente se concentró en un rotavapor marca BUCHI R-100 a 100 rpm, a una temperatura de 34 °C, completando 37 ciclos de 7-60 segundos de revoluciones con descansos de un minuto entre cada ciclo realizado, para la albahaca; mientras que para la ruda , se utilizó una temperatura de 50°C, con 12 ciclos de 8s-1:20 minutos de revoluciones y 1 minuto de descanso entre ciclo (Reyes-Quintanar et al, 2014); por último, el extracto pastoso se secó en un plato de vidrio a temperatura ambiente. El extracto se almacenó en una caja Petri durante 24 horas, y transcurrido ese tiempo, se raspó el extracto de la caja, se colocó en un tubo tipo eppendorf de 2.0 mL, y se pesó en una balanza semi-analítica. Para finalizar cada extracto se disolvió en PBS estéril a concentración de 200 µg/mL y se almacenaron en refrigeración hasta el momento de uso. Los extractos se sometieron a la prueba de Dragendorff, para detectar alcaloides, en la que el color naranja a rojo es positivo; a la reacción de Shinoda para detectar flavonoides, en la cual los colores amarillo, naranja o rojo se consideran positivo; y a la prueba de producción de espuma mediante calentamiento, para detectar saponinas (Domínguez, 1973).

Aplicación de los tratamientos y controles

Los huevos fértiles de un día de desarrollo se limpiaron, y con ayuda de aguja de disección se les realizó una "ventana" en el cascarón, dejando intacta la membrana albugínea.

Se incubaron en una incubadora de huevos marca **CASSER**, modelo 200, con movimiento oscilatorio leve cada 2 horas, a una temperatura de 37°C y con humedad del 55-60% (Maya et al., 2020). Se asignaron al azar, a cuatro grupos, de 5 unidades cada uno. Al día siguiente se aplicaron 200 µL del respectivo tratamiento: grupo control, PBS pH 7.4; experimental 1: extracto de ruda; experimental 2: extracto de albahaca; experimental 3: ambos extractos. Con base en la concentración de extracto en PBS y al volumen administrado, la dosis fue de 40 µg de extracto por embrión. Una vez administrados los tratamientos, se continuó la incubación. El día 12 de desarrollo se detuvo el desarrollo. Cada huevo embrionado se abrió con cuidado, y se vació el contenido en cajas Petri, se pesaron los embriones con los fluidos y membranas embrionarias, después se retiraron los fluidos y se pesaron las membranas con el embrión, para al final solo pesar éste; además se tomaron medidas de la longitud de cada embrión y se anotó el estado general del mismo, de acuerdo a la tabla de desarrollo de Hamburger y Hamilton (1951), se revisaron para tratar de notar la presencia de malformaciones o defectos visibles a plena vista, y finalmente se fijaron en solución de Bouin estéril.

Cortes morfológicos

Dos días después, los fetos fijados en Bouin fueron lavados con solución salina, y colocados en alcohol al 70% en una caja Petri, acto seguido fueron sometidos a cortes morfológicos, los que se realizaron con base en el método de Hashizume et al. (1993), y se observaron al microscopio de disección. El primer corte fue modificado para poder observar las vesículas cerebrales del mesencéfalo; el segundo corte se realizó de forma coronal en el maxilar superior entre los globos oculares y la región posterior del cráneo. para observar las vesículas encefálicas; el tercer y cuarto cortes fueron transversales a nivel del cuello-mandíbula y el cuello-tórax, estos cortes permitieron la observación de la faringe, tráquea, esófago, notocorda y médula. El último corte se realizó de forma sagital completo de todo el tronco, lo que permitió observar el corazón, hígado, estómago y pulmones. Las secciones gruesas fueron observadas en un microscopio estereoscópico Leica MZ6, y se tomaron fotos con un teléfono celular.

Cortes histológicos

De los embriones de los cuatro tratamientos, y con base a la visualización de las estructuras internas por los cortes morfológicos, el cerebro, corazón e hígado, se trataron con la técnica histológica de rutina. Brevemente, los tejidos se deshidrataron en alcohol a concentraciones crecientes, se aclararon en alcohol amílico, se embebieron en parafina y se incluyeron en esta misma.

Los bloques de parafina se cortaron a 5 µm de grosor en un micrótomo de rotación Leica RM2125 RTS, y las secciones se colectaron en portaobjetos gelatinizados. Las laminillas se tiñeron por el método convencional de hematoxilina-eosina, se observaron al microscopio óptico Leica DM500, y se tomaron fotos con una cámara digital Leica EC3 acoplada al microscopio.

Análisis estadístico

La talla y peso de embriones se analizaron con ANOVA simple, en Excel para Windows 11®; cuando fue necesario se empleó la prueba de Tukey.

Resultados y discusión

Pruebas fisicoquímicas y rendimiento del extracto

Se obtuvo un rendimiento de 1.624 g de peso para la albahaca y de 1.773 g para la ruda, a partir de 150 y 200 gr de material fresco, respectivamente. A ambos extractos se les realizaron pruebas fitoquímicas, los resultados se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Identificación de metabolitos secundarios en extractos de ruda y albahaca (elaboración propia).

	Extracto de *R. chalepensis*	Extracto de *O. basilicum*
Alcaloides	Positivo	Positivo
Flavonoides	Positivo	Positivo
Saponinas	Bajo	Negativo

Otros autores han demostrado que en el extracto metanólico de *R. chalepensis* hay presencia de flavonoides, alcaloides, y taninos (Bonilla et al., 2020), lo que concuerda con los resultados aquí expuestos. El extracto etanólico es rico en polifenoles y flavonoides, particularmente quercetina, miricetina y canfeno (un monoterpeno), lo que le confiere actividad antioxidante y antibacteriana (Althaher et al., 2024).

Con respecto a *O. basilicum*, se ha reportado que el extracto etanólico de esta planta produce buena concentración de flavonoides, pero que se obtienen mejores resultados con metanol. Adicionalmente, el extracto metanólico es muy rico en fenoles totales, pero el etanólico es pobre (Salas-Pérez et al. 2022). De acuerdo con el tipo de extracto, se pueden obtener compuestos volátiles como eugenol estragol, linalol, eucaliptol; o polifenoles como ácidos ursólico o rosmarínico (Farías et al., 2022). En este trabajo no se realizó un análisis extensivo, pero los resultados concuerdan con los reportes previos.

Desarrollo embrionario

Los embriones incubados y tratados con extractos fueron recuperados el día 12 de desarrollo, como se describió en la metodología. Para la ruda sólo tres embriones tuvieron un desarrollo completo, sin rastro de malformaciones evidentes, pero en dos huevos aparentemente el desarrollo no inició. Los embriones de todos los grupos se midieron y pesaron como se indicó en metodología. Los resultados se observan en las figuras 1 y 2. Los tratamientos con albahaca y ruda causaron una disminución no significativa del peso embrionario (figura 1), mientras que, en el caso de la longitud o talla, el tratamiento con ambos extractos produce una disminución estadísticamente significativa de este parámetro con respecto a los embriones del grupo control (figura 2).

Morfología gruesa

Los embriones del grupo control mostraron la estructura normal, de acuerdo con la tabla de desarrollo de Hamburger-Hamilton. Aunque los embriones de los grupos experimentales sometidos a extracto de ruda, albahaca, o ambas no mostraron evidencia de malformaciones gruesas, se observó daño leve. En el caso de los tres embriones de pollo tratados con ruda y que se desarrollaron, se encontró evidencia de petequias, hemorragias auriculares y epidermis adelgazada o mal desarrollada en la región ventral; en el caso de la albahaca, también se obtuvieron embriones con muestras de hemorragias y petequias, mientras que para el caso del tratamiento con ambos extractos se obtuvieron embriones con evidencia de aparición de petequias y epidermis reducida (no mostrado).

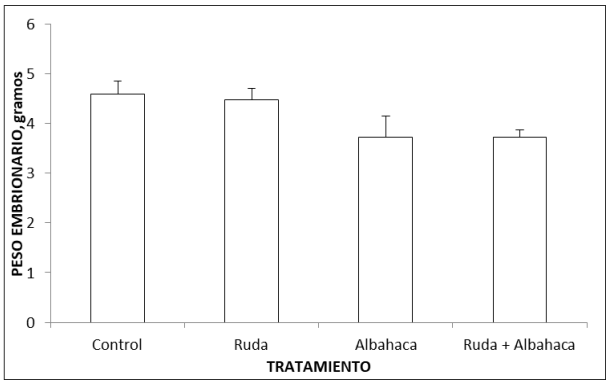


Figura 1. Peso de embriones sometidos a tratamiento con extracto de ruda y albahaca, promedio ± error estándar de 5 determinaciones para los grupos Control, Albahaca y Ruda+albahaca, n = 3 para grupo Ruda. No se encontraron diferencias estadísticas entre grupos, por ANOVA de dos factores.

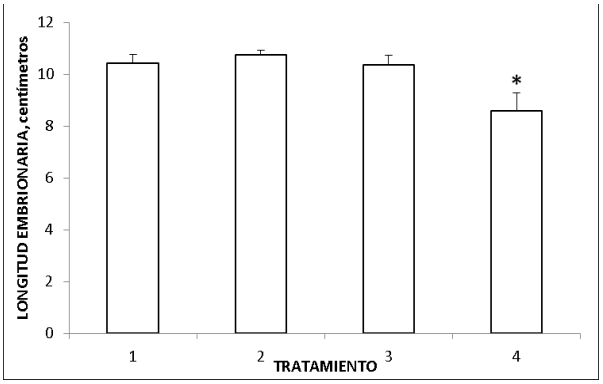


Figura 2. Longitud (tamaño) de embriones sometidos a tratamiento con extracto de ruda y albahaca, promedio ± error estándar de 5 determinaciones para los grupos Control, Albahaca y Ruda+albahaca, n = 3 para grupo Ruda. *p < 0.05 con respecto al grupo control, por ANOVA de dos factores seguido de prueba de Tukey (elaboración propia).

Los resultados encontrados en embriones tratados con extracto de albahaca concuerdan con lo reportado por Tan et al. (2008) quienes administraron extracto acuoso de *O. suave* a ratones hembra gestantes, y no se reportaron malformaciones, a dosis incluso mucho mayores que las empleadas en el presente trabajo (1000 mg/Kg de peso).

Daño morfológico interno

Se observaron malformaciones a nivel del mesencéfalo, por ejemplo, en algunos casos se detectó ensanchamiento del tubo neural, en embriones tratados con extractos (Figura 3).

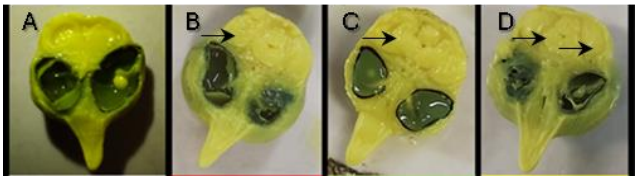


Figura 3. Cabeza de embrión de pollo tratado con PBS (A); extracto de ruda (B); extracto de albahaca (C); o ambos extractos (D). Ensanchamiento del tubo neural a nivel del mesencéfalo, esta malformación se puede observar en embriones de los tres grupos experimentales (flecha); en las cavidades de los ojos, se puede observar que el cristalino en embriones de los grupos con tratamiento es más pequeño que en los ojos (elaboración propia).

A nivel del prosencéfalo se observó que no había pliegues de los hemisferios en embriones tratados con extracto de albahaca o ambos extractos y en otros casos hasta la reducción de las vesículas (Figura 4).

En el corazón de embriones tratados con extracto de ruda o albahaca se encontraron irregularidades en el tamaño y presencia de los ventrículos y de las aurículas, en relación a los embriones controles (Figura 5).

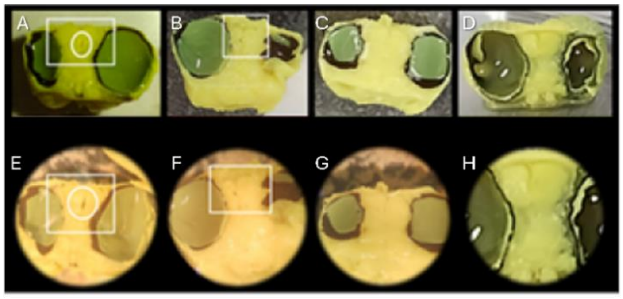


Figura 4. A: Lóbulos prosencefálicos de embrión de pollo tratado con PBS (A,E); extracto de ruda (B,F); extracto de albahaca (C,G), o ambos extractos (D,H). Las figuras E-H son fotografías tomadas a mayor aumento de las imágenes A-D. Se observa la diferencia en el tamaño de los lóbulos prosencefálicos y la separación de los hemisferios, en embriones tratados con extracto de ruda se observa una reducción de los lóbulos (cuadrados), en los tratados con extracto de albahaca un alisamiento, separación difusa de los lóbulos, y en embriones tratados con ambos extractos una reducción leve (elaboración propia).

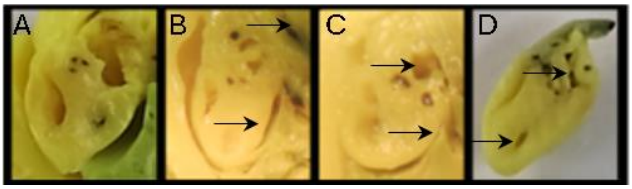


Figura 5. A. Ventrículos cardíacos, de embrión de pollo tratado con PBS (A), extracto de ruda (B), extracto de albahaca (C), o ambos extractos (D); las flechas señalan las irregularidades del desarrollo de aurículas (elaboración propia).

A nivel de estómago se observaron defectos en el crecimiento de las cavidades, al igual que en hígado (Figura 6).

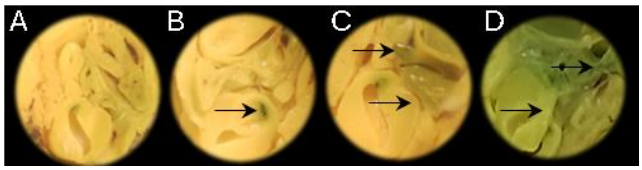


Figura 6. Corte que muestra la región gástrica de embriones de pollo sometidos a tratamiento con PBS (A), extracto de ruda (B), extracto de albahaca (C) o ambos extractos. Las flechas muestran que la cavidad estomacal se formó de manera ininterrumpida, además del hígado sin un contorno definido, mientras que en embriones con tratamiento de ruda y albahaca se observa que la cavidad se desarrolló de forma inconclusa y en hígado se formó una cavidad muy amplia y para embriones tratados con extracto de albahaca únicamente se observa el hígado sin delimitaciones (elaboración propia).

Se observaron varios casos donde la tráquea y el esófago se encontraban reducidos o sellados (Figura 7) y por último se observó la reducción del pulmón en un embrión bajo tratamiento con extracto de albahaca (Figura 8).

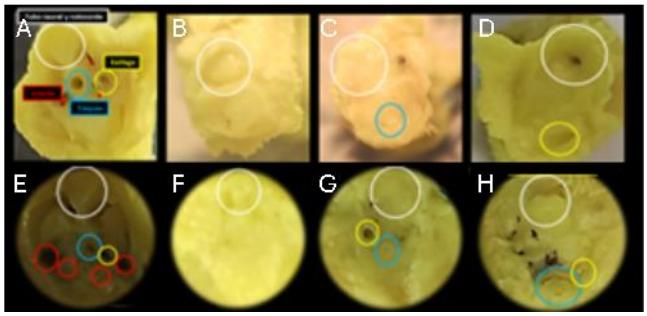


Figura 7. Cortes morfológicos de la región de tráquea y el esófago de embriones de pollo tratados con PBS (A,E); extracto de ruda (B,F), extracto de albahaca (C,G), o ambos extractos (D,H); en los tres grupos experimentales, los dos órganos se encuentran reducidos o totalmente ausentes en la mayoría de los tratamientos, se ve la vista yugular (arriba) y torácica (abajo), muestra un taponamiento (elaboración propia).



Figura 8. En el grupo testigo (izquierda) se observan órganos con morfología normal; pero en el tratamiento de albahaca (derecha), se mira claramente una disminución de tamaño pulmonar y fibrosis, en los demás tratamientos también se observaron reducciones leves (elaboración propia).

Las malformaciones encontradas son más notorias en el caso de la ruda que en el de la albahaca. Las malformaciones en embriones tratados con extracto de ruda fueron más notables en la región del sistema nervioso central y al interior de los órganos, mientras que cuando se administraron ambos extractos, las malformaciones son menos notorias.

Es probable que alguna molécula presente en el extracto de albahaca pueda proteger al embrión de los efectos de la ruda.

Daño tisular

Con respecto a la histología, se puede apreciar en los cortes cerebrales, una estructura molecular y granular normal típica de un cerebro de pollo (figura 9 A). En cuanto a las figuras 9 B, C y D se observan dendritas distribuidas en la zona molecular, y algunas células estrelladas. No hay cambios significantes con respecto al grupo testigo.

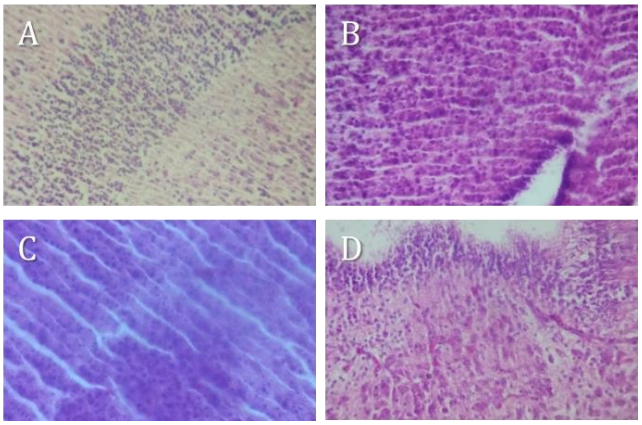


Figura 9. Cortes histológicos de cerebro de embrión de pollo. A, control; B, extracto de ruda; C, extracto de albahaca; D, extracto de ruda y extracto de albahaca. 10x.

En relación con el corazón en desarrollo, en la figura 10; se observan los ventrículos derecho e izquierdo, son visibles los vasos sanguíneos y los componentes tisulares de la pared del corazón (A); en los embriones tratados con extracto de ruda, se aprecia el ventrículo izquierdo muy pequeño y las fibras musculares se distinguen con separaciones laxas (B). En el caso de los embriones de pollo tratados con extracto de albahaca (C) o extractos de ruda y albahaca (D), no hay separación de ventrículos, se observan migraciones celulares anormales y una mala formación ventricular.

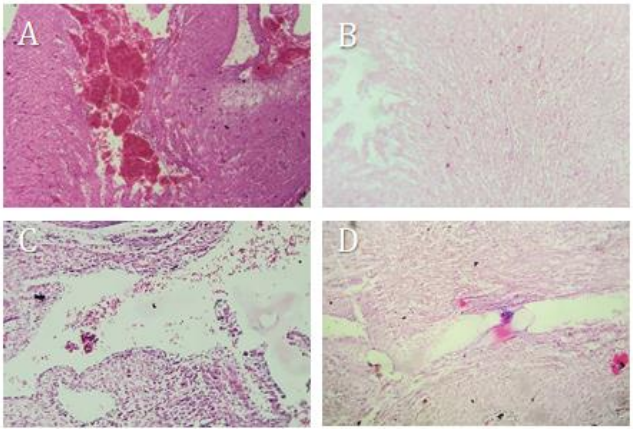


Figura 10. Cortes histológicos de corazón de embrión de pollo. A, control; B, extracto de ruda; C, extracto de albahaca; D, extracto de ruda y extracto de albahaca. 10x.

Por último, para el caso de hígado, en la figura 11 A, se distinguen los cordones de hepatocitos, la arteria hepática; en el extracto de ruda (B), la arteria hepática se observa sin forma circular sino alargada, indicando malformación, los cordones hepáticos muy chicos.

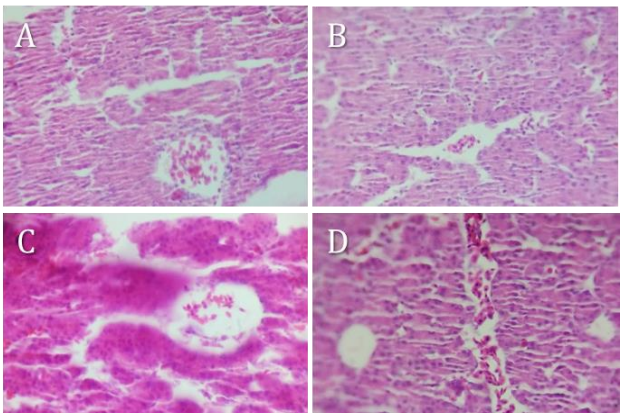


Figura 11. Cortes histológicos de hígado de embrión de pollo. A, control; B, extracto de ruda; C, extracto de albahaca; D, extracto de ruda y extracto de albahaca. 10x.

Con respecto a la C (extracto de albahaca), se notan los hepatocitos difusos, aunque la arteria hepática tiene forma redonda, hay abertura de la arteria, y finalmente en la combinación de extractos (D), se ven venas y espacios con sangre, debido a la inflamación.

Se conoce que la albahaca tiene componentes como alcaloides, mismos que también fueron detectados por las pruebas cualitativas; un estudio reciente menciona que esta planta contiene fenilpropanoides, monoterpenoides, y sesquiterpenoides; los componentes principales son estragol, linelol, metil eugenos; su composición puede variar de acuerdo con el clima, la localización geográfica y otros factores (Kamelnia et al., 2024). Algunos de sus componentes son moléculas orgánicas complejas y nitrogenados que suelen presentar una alta toxicidad (Loyola-Vargas et al., 2004) las cuales pueden llegar a ser mutagénicos, hepatotóxicos y carcinógenos, por lo que por el contrario pueden llegar a tener efectos negativos sobre el embrión (Alvarado-Ávila et al., 2022), cabe mencionar que la ruda también presentó alcaloides, siendo estos los posibles causantes de la sinergia entre ambos tratamientos.

Conclusiones

Se puede considerar que, si bien la albahaca genera efectos teratogénicos mucho menores a los de la ruda, no se le podría considerar del todo segura para su uso como anti teratógeno, ya que en un medio aislado como lo es el huevo, se demostró que puede incluso llegar a interactuar con la ruda.

No obstante, es importante mencionar que se requieren estudios con mayor enfoque en variaciones moleculares para así tener un mejor conocimiento sobre los efectos de esta y conocer los agentes encargados de la protección y los agentes causantes de afectar algún parámetro específico en la estructura química sobre el embrión.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las P. de B. Aranza Rodríguez Velázquez y María Fernanda Maya Barrientos la ayuda en la visualización de muestras y la realización de la técnica histológica.

Referencias

Ahmed, S.M., Sundby, J., Aragaw, Y.A., Nordeng, H. (2021). Medicinal plants used among pregnant women in a tertiary teaching hospital in Jimma, Ethiopia: a cross-sectional study. *BMJ Open.* 11(8): e046495. doi: 10.1136/bmjopen-2020-046495.

Althaher, A.R., Oran, S.A., Awadallah, M.W., Amen, H.H., Shehabi, R.F., Bourghli, L.M.S., Mastinu, A. (2024). Chemical composition, antioxidant, and antibacterial activity of *Ruta chalepensis* L. ethanolic extract. *Chem. Biodivers.* 21(4): e202400026. doi: 10.1002/cbdv.202400026.

Alvarado-Avila, L.Y., Moguel-Ordóñez, Y.B., García-Figueroa, C., Ramírez-Ramírez, F.J., Arechavaleta-Velasco, M.E. (2022). Presencia de alcaloides pirrolizidínicos en miel y los efectos de su consumo en humanos y abejas. Revisión. *Rev. Mex. Cien. Pec.*, 13(3), 787-802.

Benavides, V., Trujillo, G., DÁrrigo, G., Paredes, U. y Pino, J. (2000). Evaluación toxicológica preliminar de *Ruta graveolens*, *Origanum vulgare* y *Persea americana* sobre embriones preimplantacionales de ratón. *Rev. Per. Biol.* 7(1): 86-88.

Bonilla, R.P.E., Toche, T.A., Fernández, R.G.A., Curioso, M.D.E., Rayme, G.R.L., Soto, T.E.C., Balladares, Q.A.D., Milla, G.G.I., Suárez, S.C. K.A., Mamani, H.L.K., Acuña, G.V.A., Yui, G.A.Y., Venegas, F.G.A. (2020). Composición química y caracterización estructural de flavonoides del extracto metanólico de hojas de dos tipos de *Ruta Chalepensis* L. *Rev. Per. Med. Integr.* 5(3): 100-109.

Calzadilla, L.S.Y., Uriarte, N.A., Ricardo, S.F.F.M., Melian, S,C. (2022). Consideraciones actuales sobre los teratógenos y sus efectos durante el embarazo. *Medisan*, 26(2):381.

Domínguez, X.A. (1973). Métodos de investigación fitoquímica. Limusa.

Farias, C., Cisternas, C., Morales, G., Muñoz, L., Valenzuela, R. (2022). Albahaca: Composición química y sus beneficios en salud. *Rev. Chile. Nutr.* 49(4): 502-512.

Gonzáles, J., Benavidez, V., Rojas, R., Pino, J. (2007). Efecto embriotóxico y teratogénico de *Ruta chalepensis* L. «ruda», en ratón (*Mus musculus*). *Rev. Per. Biol.* 13(3): 223-226.

Hamburger, V., Hamilton, H.L. (1951). A series of normal stages in the development of the chick embryo. *J. Morphol.* 88(1): 49-92.

Hashizume, R., Noda, A., Itoh, M., Yamamoto, Y., Masui, S., Oka, M. (1993). A method for detecting malformations in chicken embryos. *Jpn. Poult. Sci.* 30: 298-305.

Jiménez, C. (2013). El papel de los productos naturales en el mercado farmacéutico actual. *Ann. Quim.* 109(2): 134-141.

Kamelnia, E., Mohebbati, R., Kamelnia, R., El-Seedi, H.R., Hossein, B.M. (2023). Anti-inflammmatory, immunomodulatory and anti-oxidant effects of *Ocimum basilicum* L. and its main constituents: A review. *Ir. J. Basic Med. Sci.* 26: 617-627.

Loyola-Vargas, V., Sánchez-Iturbe, P., Canto-Canché, B., Gutiérrez-Pacheco, L., Galaz-Ávalos, R., Moreno-Valenzuela, O. (2004). Biosíntesis de los alcaloides indólicos: Una revisión crítica. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 48 (1): 67-94.

Macías-Peacok, B., Pérez-Jackson, L., Suárez-Crespo, M.F., Fong-Domínguez, C.O., Pupo-Perera, E. (2009). Consumo de plantas medicinales por mujeres embarazadas. *Rev. Med. Inst. Mex. Seguro Soc.*, 47 (3): 331-334.

Márquez-Orozco, M. C. y Delgado, P. J. D. (2009). El 2.7 por ciento de las mujeres podría tener hijos con malformaciones. *Banco de Boletines, Boletín UNAM-DGCS-307.* Recuperado de: https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2009_307.html#:~:text=En%20M%C3%A9xico%2C%202.7%20por%20ciento,intrauterina%20y%20otras%20deficiencias%20funcionales.

Menéndez, E.L. (2023). Medicina tradicional mexicana: los objetivos y las formas de estudiarla. *Relac. Estud. hist. soc.* [online]. 44 (174): 149-171.

Pérez-Landeiro, A., Allende-Bandrés, M.A., Fernández, M.J.A., Palomo, P.P. (2002). Teratogénesis: clasificaciones. *Farm. Hosp.* 26(3): 171-177.

Rojas, L.I., García, G.S.A., Bárcenas, I.A. (2015). Teratogénesis; consideraciones y actualización. *Rev. Electr. Vet.* 16(9): 1-16.

Salas-Pérez, L., Moncayo-Luján, M.R., Borroel-García, V.J., Guzmán-Silos, T.L., Ramírez-Aragón, M.G. (2022). Composición fitoquímica y actividad antioxidante en tres variedades de albahaca por efecto de distintos solventes. *Rev. Mex. Cienc. Agric.* 13(n.s. 28): 113-123.

Tan V.P., Mezui C., Enow-Orock G., Njikama N., Dimo T., & Bitolog P. (2008) Teratogenic effects, acute and sub chronic toxicity of the leaf aqueous extract of *Ocimum suave* Wild (Lamiaceae) in rats. *J. Ethnopharmacol.* 115(2): 232-237.

World Health Organization. Centers for Disease Control and Prevention/International Clearinghouse for Birth Defects Surveillance and Research. Birth defects surveillance training: facilitator's guide [Internet]. Geneva; WHO; 2015. p. 1-162. Recuperado a partir de: https://www.who.int/publications/i/item/9789241549288.

Índice de Autores

A

Acosta Gordillo Yordhi · 364
Aguilar Camacho César Adrián · 344, 396
Aguilar Martínez Octavio · 234
Aguirre Jones Martha Patricia · 71, 84
Alfaro Fuentes Ricardo · 31, 36, 66
Almaraz Trigueros Luis Enrique · 581
Alonso Espinoza Valeria Noemí · 22
Alonzo-García Alejandro · 702
Altamirano Torres Alejandro · 451
Alvarado Alvarado Daniel · 22
Anaya-Gonzalez Gabriela Stephania · 414
Ángeles-Beltrán Deyanira · 167, 262, 304, 512
Antonio Sánchez Jorge Enrique · 828
Antúnez Romero Cielo Emilyssa · 153
Arce Estrada Elsa Miriam · 351, 357, 380, 387
Arévalo López Eugenia Paola · 31, 36
Armienta Hernández María Aurora · 811
Arregui David M · 161
Aviles May Francisco Gabriel · 271

B

Báez Pimiento Sandro · 563
Baltazar Casimiro Heley Ariadna · 403
Bandala Solano Yamir · 481
Baños López Esperanza · 457
Barceló Quintal Icela Dagmar · 144
Bárcenas Escobar Martín · 41
Barrera–Calva Enrique · 495
Barrios Serrano Evelin · 179
Benítez Cortez Juan José · 769, 797
Benítez Galván José Rodrigo · 325
Bernal Martínez Lina Agustina · 552, 558
Blancas Flores Gerardo · 820
Buñay Calle Marco Antonio · 804
Burgoa García Kelsy Sheccid · 451

C

Cabrera Sierra Román · 325, 333
Cabrera Valdivieso Juan Diego · 173
Cadena Ramírez Ángel · 627
Calvillo Muñoz Evelyn Yarely · 667
Camacho Mendoza Rosa Luz · 545
Cañal Ortega Diana Laura · 423
Carmona Rubio Luis Gerardo · 470
Carrasco Sánchez Luis Angel · 820
Carrasco Serrano Miguel Angel · 605
Carreño de León María del Carmen · 194
Carrera Crespo Juan Edgar · 246
Carrillo García Cinthia · 106
Cassani Hernández Julia · 189, 783
Castañeda Briones María Teresa · 755, 763, 804
Castañón Alonso Edith · 648
Castañón-Alonso Sandra Luz · 563, 648
Castillo Sánchez Jean Luis · 696
Cervantes Cruz Evelin Teresa · 689
Cervantes-Cuevas Humberto · 295, 344, 396, 519
Cevallos Chávez Erick Alberto · 529
Chávez Esquivel Gerardo · 295, 344, 396, 519
Chávez Martínez Margarita · 313, 470, 804
Chávez Mejía Alma Concepción · 123
Chávez Sánchez Luis Enrique · 500, 505
Chávez Sánchez Sandra · 811
Chirino Galindo Gladys · 828
Compeán Rojas Diego · 790
Contreras Larios José Luis · 217, 241
Corona Sánchez Ricardo · 590, 597, 605, 627
Corrales Luna Mónica · 325, 333
Cortés Córdova Daniel Eduardo · 519
Cortezano Arellano Omar · 364
Cosio Castañeda Carlos · 31, 36, 66
Cruz Colín María del Rocío · 470, 755, 763, 804
Cruz Delgado Balú Adrián · 106
Cruz García Raúl · 16
Cruz Gregorio Silvano · 620, 627
Cruz Jaramillo Iván Lenín · 194
Cruz Sánchez Misael · 457
Cruz Segundo Carlos Manuel · 552, 558
Cuéllar Herrera Lorena Guadalupe · 380, 387
Cuellar Robles Fredy · 194
Cuevas Hernández Roberto Isaac · 679

D

Diana Negrete Godinez · 167
Díaz Martínez Daniel Eduardo · 655
Diaz-Barriga Arceo Lucia Graciela · 276, 444
Domenzain González José · 438
Domínguez Montero Sergio · 500, 505
Domínguez Soria Víctor Daniel · 16, 673, 683

E

Elizalde Solís Octavio · 438
Emrick Quinn Bruno · 223
Escárcega Ramírez Clara Guadalupe · 212, 429, 702
Espinoza Vázquez Araceli · 364, 370, 374
Espinoza-Castañeda Marisol · 755, 763, 804, 811

Espinoza-Tapia Julio César · 276, 444, 495
Esquivel Macías Carlos · 457
Estrada de los Santos Paulina · 519
Estrada Reyes Rosa · 189
Ezeta Mejía Araceli · 325, 333, 351, 357

F

Falcony–Guajardo Ciro · 495
Fernández León Ana Karen · 333
Ferrer Montiel Angel de Jesús · 414
Flores Aguilar Gabriel · 173
Flores Álamo Nicolas · 194
Flores Moreno Jorge Luis · 500, 505
Flores Ramírez Nelly · 558
Flores Valverde Erasmo · 173
Fortis Barrera Ángeles · 820
Fuentes Moreno Evelyn · 776, 783
Fuentes Zurita Gustavo Ariel · 241

G

Gabriela Rivadeneyra Romero · 271
Galván Martínez Ricardo · 364, 370
García Camacho German Gustavo · 295
García Cruz Luz María · 253, 683, 696
García Cruz Raúl · 253, 683, 696
García Martínez Cirilo · 613, 627, 638, 643
García Martínez Magdalena · 123, 144
García Martínez Maribel · 153
García Morales Ricardo · 438
García Rivas José Luis · 132
García Solórzano Andros Alfonso · 828
Garibay Febles Vicente · 444
Garzón Trinidad Javier Antonio · 648
Girón García María Patricia · 457
Godínez Palafox Luis Enrique · 613
Gómez Núñez Jersaín · 144
Gómez Pliego Raquel · 679
Gómez-Manzo Saul · 725, 737
Gómora Hernández Julio Cesar · 194
Gómora Herrera Diana Rosa · 667
Goñi Cedeño Hermilo Benito · 313
Gonzaga Pérez Roberto · 194
Gonzales Neria Israel · 429
González Díaz María Ortencia · 212
González González José Tenoch · 144
González Hernández Naomi Nallely · 217, 241
González López Vianney · 481
González Marceliano Oscar Isaac · 633
González Murillo Iziel Saray · 643
González Orozco Zaid · 304
González Rodríguez Omar Alejandro · 536
González Sánchez Miguel Ángel · 683
González Sebastián Lucero · 289, 590
González Torres Julio César · 16, 673, 683
González-Reyes Leonardo · 276, 444, 495
Gordillo Guerra Guadalupe Paola · 189
Guadarrama Cruz Salatiel · 271
Guarin Duran César Augusto · 414
Gurian Patrick L · 161
Gutiérrez Carrillo Atilano · 590, 597, 605
Gutiérrez Lara María Rafaela · 141
Gutiérrez-Arzaluz Mirella · 112, 423, 660, 673
Guzmán Ayuso Darsham Alexis · 408
Guzmán González Gregorio · 655
Guzmán Rangel Georgina · 153, 223

H

Hernández Aldama Carol · 22
Hernández Bobadilla Ana Lilia · 763
Hernández Fydrych Vianka Celina · 153
Hernández García Salvador · 374
Hernández Martínez Leonardo · 313, 470
Hernández Montalvo Tania Paola · 667
Hernández Ochoa Beatriz · 648
Hernández Pérez Isaías · 570, 577, 581, 804
Hernández Rojas María Elena · 563
Hernández Vázquez Liliana · 189, 776, 783
Hernández-Fydrych Vianka Celina · 423
Hernández-Gómez Paola · 660
Hernández-Ochoa Beatriz · 725, 737
Herrera-Zúñiga Leonardo David · 563
Hevia Hidalgo Audrey · 481
Holguín Quiñones Saúl · 58, 96, 577, 581

I

Illescas Javier · 132
Islas-Jácome Alejandro · 648
Iuga Silvia Cristina · 179, 212, 271, 702

J

Jaime Flores Nataly · 755
Jiménez Aquino Nora Lilia · 597
Jiménez Chávez Jairo Aldair · 769
Jiménez Ortega Fernando · 679
Juárez Oropeza Paola · 414

K

Kaziev Zaxárovich Garry · 577, 581

L

Labastida Núñez Israel · 811
Lara Corona Víctor Hugo · 590, 605
Lara Hernández Minerva · 276, 495
Lara Suarez Armando Arath · 488
Lazcano Arriola Luz María · 141
Leal Castañeda Everth Jimena · 529
León Santiesteban Héctor Hugo · 769, 797
Leyva Cruz Edgar Oswaldo · 167, 173, 283, 512
Lobaco Mejía Violeta · 457
Lomas Romero Leticia · 289, 590, 597, 605

Lombardero Goldaracena Germán · 702
López Guzmán Santos Arturo · 712
López Medina Ricardo · 167, 212, 217, 241
López Méndez Luis José · 189
Lugo Hinojosa Jesus Eduardo · 429
Luna Contla Héctor · 783
Luna Mora Ricardo Alfredo · 587
Luna Sánchez Rosa María · 403, 408

M

Mancilla Ramos Liz Belén · 22
Mandujano-Piña Manuel · 488
Manríquez Ramírez María Elena · 380, 387
Manzo Robledo Arturo · 351, 357
Marcial Gutiérrez Jessica · 545
María del Mar Mondragón Aguilar · 797
Marquez Elia B · 161
Martínez Avelino Paola Monserrat · 790
Martínez Casares Rubria Marlen · 189, 776
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro · 212, 429, 702
Martínez Díaz Daniel · 276
Martínez González Jesús · 123
Martínez Jiménez Anatolio · 374, 655
Martínez Reyes Claudia Adriana · 112
Martínez-Casares Rubria Marlen · 783
Martínez-Galero Nelda Xanath · 438
Martínez-Rosas Víctor · 725, 737
May Lozano Marcos · 179, 212, 271, 438, 702
Meléndez Estrada Jorge · 123
Melo Máximo Dulce Viridiana · 276, 444
Melo-Máximo Lizbeth · 444
Mendoza Escamilla Víctor Xiunel · 429
Mendoza Silva Yurixy Merari · 638
Molina González María Graciela · 488
Montoya Moreno Arnulfo · 696
Morales Saavedra Omar Guillermo · 563
Morales Sánchez Leticia Andrea · 58, 96, 577, 581
Morales Sánchez Virginia · 58, 96
Morales-Luna Laura · 725, 737
Moreno Barrueta Emily · 500, 505
Mugica-Álvarez Violeta · 112, 660, 673

N

Nájera Hugo · 712, 719
Navarrete López Alejandra Montserrat · 50, 223, 689
Navarro Sánchez Felipe Neri · 414
Negrete Godínez Diana · 283
Negrón Silva Guillermo Enrique · 370, 597, 605, 638
Niño Castellanos Marco Jared · 262
Nolasco Fidencio Juan Jesús · 587, 679

O

Ocaña Bravo Karen Alejandra · 50, 689
Ojeda Sampablo Abraham · 344, 396
Ojeda Sandoval Carlos Alberto · 590
Olvera Neria Óscar · 16, 253, 696
Orozco Cruz Ricardo · 364, 370, 374
Ortega Hernández José Manuel · 295, 519
Ortega Jiménez Fernando · 587
Ortiz Gómez Iosune Galilea · 22
Ortiz Rodríguez Miguel Ángel · 262
Ortiz Romero Vargas María Elba · 179, 223
Oscar Cruz Castro · 123
Osorio Berthet Luis Jesús · 123, 144

P

Padilla Ramírez Amando José · 570
Padilla Sánchez Alfonso Octavio · 811
Páez Hernández María Elena · 545
Palacios Grijalva Laura Nadxieli · 374, 655
Palomar Morales Martín · 828
Palomar Pardavé Manuel Eduardo · 380, 387
Panamá Armendáriz Mauricio Iván · 570
Paola Camacho Orozco · 797
Penieres Carrillo José Guillermo · 587, 679
Pérez León Antonia del Carmen · 41
Pérez Loredo María Guadalupe · 790
Pérez Pérez Wylma Dolores · 769, 797
Pérez Silva Irma · 545
Pérez Tavera Víctor Manuel · 451
Piña Pérez Yanet · 234
Pinedo Hernández Samantha Yadira · 132
Poulain García Enrique Gabriel · 16, 253, 683, 696

R

Ramírez Domínguez Elsie · 627, 633, 638, 643
Ramírez Gutiérrez Araceli · 380, 387
Ramírez Rodríguez Claudia · 325
Ramírez-Quirós Yara · 153, 223, 423
Rangel Olivares Francisco Ricardo · 325, 333
Rebollar Rebollar Jorge, · 481
Reyes Aguilar Angélica · 673
Reyes Santamaria Catherine Nicolle · 541
Ricardo López Medina · 512
Rincón Guevara Mónica Alejandra · 289, 597
Ríos Guerra Hulme · 587, 679
Rivadeneyra Romero Gabriela · 438
Rivero Aranda Ramón Eduardo · 790
Rocha Ramírez Luz María · 648
Rodríguez Ávila José Antonio · 545
Rodríguez Gómez Francisco Javier · 374
Rodríguez Martínez Luis Armando · 217
Rodríguez Vázquez Refugio · 283, 512
Rodríguez-Clemente Edelmira · 304, 344, 396
Rodríguez-Romero Jesús · 414
Rojas García Elizabeth · 667
Rojas Osnaya Jesús · 719
Rojas Zamora Ulises · 50, 153, 689
Rojas-Alarcón Miriam Abigail · 725, 737
Romero Galarza Adolfo · 563
Romero Hernández Adrián · 380, 387
Romero Torres Saúl · 189, 776

S

Salazar López Ricardo · 313
Salazar Peláez Mónica Liliana · 223
Salazar Salazar Rodrigo · 536, 541
Salazar-Peláez Mónica Liliana · 423
Salcedo Luna María Cecilia · 313, 457, 470
San Martín Martínez Eduardo · 536
Sanabria Mafaile Juan · 541
Sánchez Alvarado Ricardo Gerardo · 351, 357
Sánchez Eleuterio Alma · 613, 620, 633
Sánchez Fuentes Cinthia Erika · 667
Sánchez Monroy Ma. Beatriz · 22
Sánchez Orozco Raymundo · 552, 558
Sánchez Torres Sarahí · 500, 505
Santa Cruz-Navarro Dalia · 660
Santana Cruz Alejandra · 500, 505, 667
Sarabia Ruedas Dafne Miroslava · 234, 246
Segundo Gonzalez Adolfo · 488
Serratos Álvarez Iris Natzielly · 820
Solís Correa Hugo Eduardo · 144
Solís Oba Aida · 776, 783
Solís Oba Myrna · 776
Sosa Rodríguez Fabiola Sagrario · 403, 408
Sotelo Martínez Karina · 552
Soto Mendoza Miguel Ángel · 351, 357
Soto Téllez María de la Luz · 313, 470
Stepnova Fédorovna Anna · 577, 581

T

Tapia García Joaquín · 141
Téllez de la Torre Paulina Montserrat · 519
Terrés Rojas Eduardo · 262, 304
Tirado López Cindy Xanath · 351, 357
Tomasini Campocosio Araceli · 769
Torres Hernández Yaret Gabriela · 451
Torres-Rodríguez Miguel · 112, 423, 660, 673
Toscano Flores Liliana Guadalupe · 529
Trujillo-Hernández Antonia · 488
Tzompantzi Morales Francisco Javier · 234, 246

V

Valladares Rodríguez María Rita · 173
Valladares-Cisneros María Guadalupe · 344
Valle-Hernández Brenda Liz · 660
Vargas García Oscar Manuel · 587
Vargas Merced Dafne Geraldine · 536
Vásquez García Salomón Ramiro · 558
Vázquez Arenas Jorge · 403, 408
Vázquez Romero-Anzueto Gustavo · 364
Vázquez-Bautista Montserrat · 725, 737
Vega Sánchez Evelyn · 289
Velásquez Márquez Alfredo · 41
Velásquez Torres Mónica Esperanza · 246
Vigueras–Ramírez Juan Gabriel · 495

Y

Yáñéz Ríos Ángel Eduardo · 403
Yáñez Varela Juan Antonio · 429

Z

Zamilpa Álvarez Alejandro · 820
Zamora Hernández Berenice · 620
Zaragoza Ayala Dulce Alejandra · 50
Zeifert Soares Beatriz Henrieta · 217, 241

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2024

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/