



INVESTIGACIONES MULTIDISCIPLINARES EN CIENCIAS BÁSICAS

CRISTINO RICÁRDEZ JIMÉNEZ
COORDINADOR



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”

SEMANA DE DIFUSIÓN Y DIVULGACIÓN CIENTÍFICA 2019

Investigaciones Multidisciplinares en Ciencias Básicas

C O L E C C I Ó N
HÉCTOR OCHOA BACELIS
<i>Textos de enseñanza de Ciencias Básicas</i>

Guillermo Narváez Osorio
Rector

Gerardo Delgadillo Piñón
División Académica de Ciencias Básicas

Investigaciones Multidisciplinares en Ciencias Básicas

Coordinador
Cristino Ricárdez Jiménez



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

♦
“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”

Primera edición, 2021

© Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

www.ujat.mx

ISBN: 978-607-606-555-6

Para su publicación esta obra ha sido dictaminada por el sistema académico de pares ciegos. Los juicios expresados son responsabilidad del autor o autores y fue aprobada para su publicación.

Queda prohibida la reproducción parcial o total del contenido de la presente obra, sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito del titular, en términos de la Ley Federal de Derechos de Autor.

Foto de portada: Secretaría de Relaciones Públicas de la UJAT.

Hecho en Villahermosa, Tabasco, México

El presente volumen recoge los artículos correspondientes a proyectos e investigaciones científicas presentadas por profesores investigadores y alumnos destacados de la División Académica de Ciencias Básicas durante la Semana de Difusión y Divulgación Científica de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

ÍNDICE

UN PAR DE CONJETURAS SOBRE NÚMEROS	10
REDUCIBILIDAD DE POLINOMIOS CUADRÁTICOS	22
MULTIVARIADOS SOBRE CAMPOS ALGEBRAICAMENTE CERRADOS DE CARACTERÍSTICA DISTINTA DE DOS	
DISEÑO FACTORIAL	22 33
IMPORTANCIA Y EVOLUCIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS EN EPIDEMIOLOGÍA	43
DISEÑO DE UNA PLATAFORMA DE TRABAJO PARA EL ESTANDAR 802.11	55
PROPIEDADES DE LAS PROGRESIONES ARITMÉTICAS	64
SUAVIDAD EN HIPERESPACIOS DE CONTINUOS SUAVES POR ARCOS	77
FORMACIÓN DE IMÁGENES DE OBJETO EXTENDIDO, ILUMINADO CON LUZ MONOCROMÁTICA Y LENTE DOBLETE CEMENTADO	85
TENSOR DE PRESIÓN Y PROPIEDADES ELÁSTICAS EN UN NANOPORO DE CAVIDAD ESFÉRICA	95
RELACIÓN DEL MÉTODO GEOELÉCTRICO CON GEOTECNIA, CASO DE ESTUDIO VILLAHERMOSA, TABASCO	107
CLASIFICACIÓN DE LA SACUDIDA DEL SUELO DE TABASCO BASADO EN DAÑOS OBSERVADOS DEL SISMO OCURRIDO EL 7 DE SEPTIEMBRE 2017	116
GUÍA PARA EL REPORTE DE TOMA DE MUESTRAS DE SUELOS Y PLANTAS EN CAMPO BAJO UN ENFOQUE GEOQUÍMICA AMBIENTAL	125
DITERPENOS CON ACTIVIDAD ANTI-INFLAMATORIA AISLADOS DE SALVIA SESSEI BENTH	142

SÍNTESIS DE ALQUINILSULFONAS Y OBTENCIÓN DE LA N,N-DIISOPROPIL-2-FENILACETAMIDA. UNA NUEVA SÍNTESIS DE AMIDAS	154
ESTUDIO DESCRIPTIVO SOBRE LA DISPOSICIÓN FINAL DE MEDICAMENTOS, EN ALUMNOS DE LA LICENCIATURA Q.F.B. DE LA DACB-UJAT	168
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL ÍNDICE DE VARIANZA PARA EL PERFIL CLÍNICO DE TRES ELEMENTOS EN UN LABORATORIO CLÍNICO UNIVERSITARIO:	181
EVALUACIÓN ANTIBACTERIANA DE LAS ESPECIES VEGETALES BIXA ORELLANA Y ERYNGIUM FOETIDUM, UTILIZADAS EN LA MEDICINA TRADICIONAL DEL ESTADO DE TABASCO	189
OBTENCIÓN DE ACEITES VEGETALES DERIVADOS DE PLANTAS DE LA REGIÓN SUR-SURESTE, COMO PARTE DE UN PROYECTO RED PROFIDES	204
PRODUCTOS NATURALES Y SU POTENCIAL USO EN LA TERAPÉUTICA PARA TRATAMIENTO DE LA DIABETES MELLITUS	209
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS TERNARIOS BASADOS EN $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ PARA LA PRODUCCIÓN DE MOLÉCULAS PLATAFORMA	221
ÓXIDOS MIXTOS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ PARA LA OBTENCIÓN DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO DERIVADO DE LA BIOMASA	230
DEGRADACIÓN DEL 2-CLOROFENOL EN EL PROCESO DE OCVH CON NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE CU-PT	243
ESTUDIO DFT SOBRE LA ADSORCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO SOBRE EL FULLERENO DE NITRURO DE BORO ($\text{C}_{36}\text{N}_{24}$)	258
EVALUACIÓN DE ESTILOS DE APRENDIZAJE EN ESTUDIANTES DE PREGRADO DE QUÍMICA BAJO EL MODELO EDUCATIVO POR COMPETENCIAS	270
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO IMPURIFICADO CON Eu^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS	281

LOS DIAGRAMAS ECOLÓGICOS EN EL ANÁLISIS DE LA	290
SUSTENTABILIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS: APLICACIÓN EN	
LA OXIDACIÓN VERDE DE ARIL,METILCETONAS	
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL PROPANO UTILIZANDO	299
TIO ₂ /G-C ₃ N ₄ Y RADIACIÓN ULTRAVIOLETA	
CATALIZADORES SOPORTADOS (CO/SBA-15 Y CO-RU/SBA-15)	310
MODIFICADOS CON K PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE ÓXIDOS	326
MIXTOS PO ₄ /WO ₃ /TIO ₂ -AL ₂ O ₃ -ZRO ₂ PREPARADOS POR EL MÉTODO	
SOL-GEL	
PROPIEDADES ANTIBACTERIALES Y FOTOCATÁLITICAS DE	342
POLVOS DE TiO ₂ -ZnO/Ag SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL	
LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS Y LA QUÍMICA ANALÍTICA	352
Fe Y Co SOPORTADO EN SBA-15 MODIFICADO CON 1, 3, 5	362
TRIMETILBENCENO (TMB) PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA	
HÚMEDA DEL FENOL	

UN PAR DE CONJETURAS SOBRE NÚMEROS

Jair Remigio Juárez¹

I. RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo acercar al lector a un par de conjeturas en matemáticas relacionadas con los números enteros: la conjetura de Goldbach y la conjetura de Collatz.

II. LOS NÚMEROS ENTEROS

Las matemáticas modernas siguen un enfoque lógico deductivo, eso significa que cada teoría matemática se construye partiendo de objetos previamente definidos y una serie de enunciados que se consideran verdaderos, a los cuales llamamos axiomas o postulados. Estas listas de axiomas deben de cumplir de que sean mínimas en el sentido de que ningún axioma se puede deducir a partir de otros. El primer matemático en presentar un enfoque axiomático de las matemáticas fue Euclides en su famosa obra “Los Elementos”. Precisamente uno de los problemas que revolucionó la geometría fue el de determinar si el quinto postulado de Euclides dependía o no de los otros.

En el caso de los números enteros $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, que denotamos por $\mathbb{Z}$, todas las propiedades algebraicas que sabemos de ellos se obtienen de considerar que la suma y el producto de los números enteros cumplen los siguientes axiomas:

(A1) La suma es conmutativa, es decir, si consideramos dos números reales a y b , entonces $a + b = b + a$.

(A2) La suma es asociativa, esto significa que al sumar tres números enteros no importa el orden en que hagamos la suma. Matemáticamente esto se escribe como: Dados tres números enteros a, b y c se cumple que $(a + b) + c = a + (b + c)$. Los paréntesis indican el orden en el que se

¹ Profesor-Investigador, DACB-UJAT.

* jair.remigio@ujat.mx

deben realizar las operaciones, por ejemplo, en el lado izquierdo de la ecuación anterior primero se realiza la suma de a y b , y al resultado se le suma c .

(A3) En los números enteros existe un único “neutro aditivo”. Este neutro aditivo es el número que comúnmente llamamos cero y que lo representamos como 0. La razón de llamarlo neutro aditivo es que si a cualquier número entero le sumamos 0, su valor no se ve afectado, es decir, $a + 0 = a$, para todo número entero a .

(A4) Existen inversos aditivos, lo cual significa que para cualquier número entero siempre es posible encontrar otro número entero, de tal forma que al sumar los dos números obtenemos cero, es decir, para un número entero a dado siempre es posible encontrar otro número real b , llamado el inverso aditivo de a , tal que $a + b = 0$. Por simplicidad y costumbre, en lugar de escribir b , escribimos $-a$, para denotar al inverso aditivo de a .

(A5) La operación producto es conmutativa. Esta propiedad es la que usualmente nos enseñan en las escuelas diciéndonos que “el orden de los factores no altera el producto”. En lenguaje matemático, si a y b son números enteros, entonces $a \cdot b = b \cdot a$, donde $a \cdot b$ denota al producto de a y b .

(A6) El producto es asociativo, es decir, si a, b y c son números enteros, entonces $a \cdot (b \cdot c) = (a \cdot b) \cdot c$.

(A7) Existe un único neutro multiplicativo. Normalmente nos referimos a este neutro multiplicativo como “uno” y lo denotamos por 1. La razón de llamarlo neutro multiplicativo es porque cumple que si a es un número entero cualquiera, entonces $a \cdot 1 = a$, es decir, los valores de los números enteros no cambian al verse multiplicados por el 1.

(A8) El último axioma es al que usualmente se llama “propiedad distributiva”, y relaciona las operaciones suma y producto. Este axioma establece que si a, b y c son números enteros, entonces se cumple que $a \cdot (b + c) = a \cdot b + a \cdot c$.

Usando los axiomas anteriores es posible deducir algunos teoremas sobre los números enteros. Si no sabes que es un teorema, entonces tenemos que decir que un teorema es un enunciado, que partiendo de un supuesto puede demostrarse usando definiciones, axiomas y otros teoremas que ya han sido verificados con anterioridad. Por ejemplo, todos hemos escuchado alguna vez que la multiplicación de un número entero por cero, es igual a cero. Bueno, eso es válido porque es un teorema que ya ha sido demostrado anteriormente. Veamos como se demuestra:

Teorema: Sea a un número entero. Entonces $a \cdot 0 = 0$.

Demostración:

Sea a un número entero cualquiera. Entonces tenemos que

$$\begin{aligned} a \cdot 0 &= a \cdot 0 + 0, \text{ por el axioma (A3);} \\ &= a \cdot 0 + (a + (-a)), \text{ por el axioma (A4);} \\ &= (a \cdot 0 + a) + (-a), \text{ por el axioma (A2);} \\ &= (a \cdot 0 + a \cdot 1) + (-a), \text{ pues 1 es el neutro multiplicativo por el axioma (A7);} \\ &= (a \cdot (0 + 1)) + (-a), \text{ por el axioma (A8) que es el de la propiedad distributiva;} \\ &= (a \cdot 1) + (-a), \text{ aplicando nuevamente el axioma (A3);} \\ &= a + (-a), \text{ por el axioma (A7);} \\ &= 0, \text{ por el axioma (A4).} \end{aligned}$$

Así, hemos demostrado que al multiplicar un número por 0, el resultado es cero.

Notemos que el procedimiento para demostrar el teorema anterior no es verificando número por número, de uno en uno, que lo que queremos demostrar es cierto; si procediéramos de esa forma, nunca acabaríamos pues hay una cantidad infinita de números enteros. Es por esta razón que al inicio de la demostración empezamos suponiendo que tenemos un número entero cualquiera a , es decir, todo lo que hicimos es válido sin importar que valor tenga a .

Para entender mejor las siguientes secciones, en lo sucesivo diremos que un número entero b **divide a un número entero** a , si existe otro número entero c , tal que $a = b \cdot c$. Por ejemplo, 2 divide a 4 pues $4 = 2 \cdot 2$; 3 divide a 12 ya que $12 = 3 \cdot 4$. Los números **pares son todos los números que son divisibles por 2**, entre estos podemos encontrar los siguientes: $0, \pm 2, \pm 4, \pm 6$, etc. Los números impares son todos los que no sean pares, ejemplos de números impares son el $\pm 1, \pm 3, \pm 5$, etc.

Ya que estamos hablando de divisibilidad, **un número primo es un número entero mayor que cero y distinto de 1 que únicamente se puede dividir por dos números enteros positivos: el 1 y él mismo**. El número 2 es el único primo que es par, todos los otros números primos son impares y hay una infinidad de ellos. Como ejemplos de números primos tenemos al 3, 5, 7, 11 y 13. El número 9 no es primo porque se puede dividir por 1, 3, y 9. A diferencia de lo que sucede con los números pares, que podemos cuáles quiénes son todos, no ha sido posible determinar cuáles son todos los números primos. El problema de entender todos los números

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
primos está muy relacionado con un problema muy famoso de matemáticas que se conoce como “la hipótesis de Riemann”.

III. LA CONJETURA DE GOLDBACH

Antes de empezar a hablar de la conjetura de Goldbach, hagamos un breve paseo por la historia.

Christian Goldbach fue un matemático prusiano que nació el 18 de marzo de 1690 en la ciudad de Königsberg, Brandenburgo-Prusia (que hoy en día se conoce como Kaliningrado, Rusia). Como comentario adicional, la ciudad de Königsberg no sólo es relevante para los matemáticos porque en ella nació Goldbach, sino porque también había un problema relacionado con los puentes que la rodeaban y que Leonard Euler resolvió estableciendo el origen de dos ramas de las matemáticas: la teoría de gráficas y la topología.

Regresando a Goldbach, se sabe que estudió matemáticas, medicina y leyes en la universidad de Königsberg. Así como también que en 1710 emprendió un viaje por Europa en el que tuvo oportunidad de conocer e intercambiar ideas con algunos matemáticos famosos de aquella época, por ejemplo, en el año de 1711 conoció a Gottfried Leibniz en la ciudad de Leipzig; al año siguiente conoció a Nicolaus Bernoulli (sobrino de Johann Bernoulli) y Abraham de Moivre en Londres. Algunos años mas tarde, en 1721 para ser exactos, conoce en la ciudad de Venecia al hijo de Johann Bernoulli, que también llevaba por nombre Nicolaus, y por sugerencia de él entabló correspondencia con Jacob Bernoulli. En 1725, Goldbach viajó a Rusia, pues fue nombrado profesor de matemáticas e historia en la academia de ciencias de San Petersburgo, fue ahí cuando en el año de 1727 conoció a Leonard Euler, quién llegó en mayo de ese año para también integrarse a dicha academia. A finales de 1727, Goldbach es nombrado tutor del joven emperador Pedro II de Rusia. En enero de 1728, Goldbach cambió su lugar de residencia a Moscú, pues Pedro II decidió mover toda su corte a esta ciudad. A partir de aquí empezó a comunicarse con Euler por medio de cartas, y este medio de comunicación duró alrededor de 35 años. Afortunadamente, parte de esta comunicación ha sido preservada y puede consultarse en [2].

En la carta que Goldbach envió a Euler el 7 de junio de 1742 y que se puede consultar en [2], (Ver figura 1) se encuentra el origen de lo que hoy en día conocemos como conjetura de Goldbach, que en una de sus versiones equivalentes dice lo siguiente:

“Todo número par mayor que 2 se puede escribir como la suma de dos números primos”

Pero a todo esto ¿qué es una conjetura? Una conjetura es un enunciado que se cree que es cierto, y a pesar de que no se tiene una demostración de su veracidad tampoco hay algo que demuestre que es falso. En el caso de esta conjetura, podemos ver por ejemplo que para números pequeños lo que establece la conjetura es cierto, pues $4=2+2$, $6=3+3$, $8=3+5$, $10=3+7$, $12=5+7$, $14=7+7$, $16=5+11$, $18=7+11$, $20=3+17$, $22=5+17$. Con lo que hemos visto en los ejemplos anteriores no podemos dar por hecho que la conjetura se va a cumplir para cualquier número, pero de los ejemplos y algunas evidencias computacionales se puede inferir que hay algo de razón en ella.

fabam, nist hystorian, ob rursus ab eo solum ual. fructuulicis,
 * manu singulis series hinc numeros unico modo in duo quadrata
 diuisibiles habet auf solche Weise will ich auf eine conjectura
 harendum: das jede Zahl welche aus ³2 georgum numeris primis
 zusamensetzung ist ein aggregatum so vieler numerorum
 primorum sey als man will /: die unitatem mit ³2 georgum
 hystauf die congerium omnium unitatum*. zinn formel

$$4 = \begin{cases} 1+1+1+1 \\ 1+1+2 \\ 1+3 \end{cases} \quad 5 = \begin{cases} 2+3 \\ 1+1+3 \\ 1+1+1+2 \\ 1+1+1+1+1 \end{cases} \quad 6 = \begin{cases} 1+5 \\ 1+2+3 \\ 1+1+1+3 \\ 1+1+1+1+2 \\ 1+1+1+1+1+1 \end{cases} \quad \text{etc}$$

 Primus folgen nun p. an observationes so demonstrirte uolte,
 von Pönnan;
 Si v. sit functio ipsius x. eiusmodi ut facta $v = c$. numero cui-
 que, determinari possit x per c. et reliquis constantes in functi-
 one expressas, poterit etiam determinari valor ipsius x. in aequatione
 $v^{n+1} = (2v+1)(v+1)^{n-1} \cdot \frac{v^{n+1} - (v+1)(v+1)^{n-1}}{v^{n+1} - (v+1)(v+1)^{n-1}}$ d. h. $v^{n+1} - (v+1)(v+1)^{n-1}$
 Si incipiat curva cuius abscissa sit x. applicata hoc sit
 summa seriei $\frac{x^n}{n \cdot 2^n}$ posita x. pro exponente terminorum, hoc est,
 applicata = $\frac{x}{1 \cdot 2} + \frac{x^2}{2 \cdot 2^2} + \frac{x^3}{3 \cdot 2^3} + \frac{x^4}{4 \cdot 2^4} + \text{etc.}$ dico, si fuerit
 abscissa = 1, applicata fore = $\frac{1}{2}$; sed hoc uisus est = $\frac{1}{2}$ cum $4 = 1 + \frac{1}{2}$
 2. $\frac{1}{2}$
 3. $\frac{1}{4}$
 4. vel major infinitum.
 Ich wolle hier mit allerz ungenüßlich, Beschäftigung;
 Linnæus Beschäftigungsum
 in genibus hinc Vigen
 Goldbach.
 Maccanz 7. Iun. st. n. 1742.

Figura 1. Carta de Goldbach a Euler

Las únicas dos formas de que una conjetura deje de ser conjetura es que se demuestre su veracidad y entonces se convierta en un teorema, o bien que se demuestre, ya sea lógicamente o con un ejemplo, su falsedad. Por ejemplo, el “último teorema de Fermat” también fue una conjetura y ahora ya es un teorema por haber sido demostrada por Andrew Wiles en 1995. Una conjetura que resultó ser falsa fue la “Conjetura de la suma de potencias de Euler”, para la cual se encontró que en uno de sus casos, la conjetura falla para el número 31858749840007945920321. Esto indica que aunque veamos que una conjetura es cierta para números pequeños, podría no ser válida en general.

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

En el caso de la conjetura de Goldbach, después de 277 años y a pesar de que muchos matemáticos famosos la han estudiado, se han tenido avances pero aún no ha sido posible demostrarla, ni comprobar que es falsa. Tal vez el último avance relevante que se tuvo fue el del matemático peruano Harald Helfgott que en el año de 2013 presentó una demostración de lo que se conocía como la conjetura débil de Goldbach y que dice lo siguiente:

“Todo número impar mayor que 5 puede expresarse como suma de tres números primos”

Se optó por llamarle “débil” a esta conjetura, pues de ser cierta la conjetura de Goldbach, también se tendría la veracidad de esta conjetura. En la siguiente tabla se ilustra con ejemplos como se pueden encontrar la descomposición de algunos números impares como suma de 3 primos, partiendo de los números pares descompuestos como suma de dos números primos.

Pares expresados como suma de dos primos	Consideramos impares mayores que 5	Impares como suma de 3 primos
$4=2+2$	$7=4+3$	$7=2+2+3$
$6=3+3$	$9=6+3$	$9=3+3+3$
$8=3+5$	$11=8+3$	$11=3+5+3$
$10=3+7$	$13=10+3$	$13=3+7+3$
$12=5+7$	$15=12+3$	$15=5+7+3$
$14=7+7$	$17=14+3$	$17=7+7+3$
$16=5+11$	$19=16+3$	$19=5+11+3$
$18=7+11$	$21=18+3$	$21=7+11+3$
$20=3+17$	$23=20+3$	$23=3+17+3$

Es necesario mencionar que aunque Helfgott ya presentó una demostración de la conjetura débil de Goldbach, a la fecha ésta aún sigue en revisión por otros matemáticos para garantizar la validez de la misma.

IV. LA CONJETURA DE COLLATZ.

Esta conjetura fue propuesta en 1937 por Lothar Collatz, un matemático alemán nacido el 6 de julio de 1910. También recibe el nombre de otros matemáticos que de una u otra forma llegaron a ella por medio de su trabajo, entre estos matemáticos se encuentran, por mencionar a algunos, Stanislaw Ulam, Shizuo Kakutani y Helmuth Hasse. La conjetura dice lo siguiente:

“Empecemos eligiendo un número entero que sea positivo. Si el número es par, dividamos este número entre 2, en caso contrario multipliquemos el número por 3 y sumémosle 1. Si repetimos el proceso anterior con el nuevo número y lo volvemos a hacer una y otra vez con los números que se van obteniendo, después de una cantidad finita de repetir el proceso obtenemos el número 1”

A cada repetición del proceso antes descrito le llamamos iteración. Si hacemos el procedimiento anterior para el número 1, debemos de empezar notando que 1 es impar, entonces lo multiplicamos por 3 y le sumamos 1 para obtener el número par 4, este número lo dividimos entre 2 y obtenemos 2, al dividir nuevamente obtenemos 1. Así en el caso del 1 la conjetura es válida después de realizar 3 iteraciones. Este procedimiento se expresa mediante la sucesión de números: $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$.

A continuación ponemos más ejemplos.

- $2 \rightarrow 1$. La cantidad de iteraciones es 1.
- $3 \rightarrow 10 \rightarrow 5 \rightarrow 16 \rightarrow 8 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. En este caso se tienen que realizar 7 iteraciones.
- $4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Aquí solo son necesarias 2 iteraciones.
- $5 \rightarrow 16 \rightarrow 8 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Así que con 5 iteraciones llegamos al 1.
- $6 \rightarrow 3 \rightarrow 10 \rightarrow 5 \rightarrow 16 \rightarrow 8 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Después de 8 iteraciones se obtiene el número 1.
- $7 \rightarrow 22 \rightarrow 11 \rightarrow 34 \rightarrow 17 \rightarrow 52 \rightarrow 26 \rightarrow 13 \rightarrow 40 \rightarrow 20 \rightarrow 10 \rightarrow 5 \rightarrow 16 \rightarrow 8 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$.

Aquí el número de iteraciones necesarias es 16.

Cómo se puede ver, comprobar la conjetura para un número grande dado podría ser tedioso si hacemos todas las cuentas a mano. La forma en que está enunciada la conjetura hace que la computadora sea una herramienta útil para estudiar el comportamiento de las iteraciones. Por ejemplo, el siguiente código en Octave sirve para determinar el número de iteraciones necesarias que se tienen que hacer para obtener el 1, partiendo de un número positivo mayor o igual que 2.

ni=input("Dame un número entero mayor o igual que 2: ");

```

k=0;
n=ni;
while (n!=1)
  r=mod(n,2);
  if (r==1)
    n=3*n+1;
    k=k+1;
  else
    n=n/2;
    k=k+1;
  endif
endwhile
printf("El número de iteraciones es %d\n",k);

```

Este programa al ser compilado, solicita el número del cual se quiere partir y da como resultado la cantidad de iteraciones que se necesitan para llegar al 1. Por ejemplo, al compilar el código anterior obtenemos que si partimos del número 100,000,000 se necesitan 107 iteraciones para llegar al 1, mientras que partiendo de 1,000,000,000 se necesitan solo 100 iteraciones necesarias para obtener el 1.

El siguiente código no sólo da la cantidad de iteraciones requeridas, sino que devuelve también los números enteros que se obtienen en cada iteración.

```

ni=input("Dame un número entero mayor o igual que 2: ");
k=0;
n=ni;
l=[n];
while (n!=1)
  r=mod(n,2);

```

```
if (r==1)  
    n=3*n+1;  
    k=k+1;  
    l=[l,n];  
else  
    n=n/2;  
    k=k+1;  
    l=[l,n];  
endif  
endwhile  
  
printf("El número de iteraciones es %d\n",k);  
  
printf("Los resultados de las iteraciones son");disp(l);
```

El código también se puede modificar para generar una gráfica que contenga los resultados de las iteraciones necesarias de los primeros n números, donde el valor de n es determinado por el usuario.

```
ni=input("Dame un número entero mayor o igual que 2: ");  
  
for m=2:ni;  
  
    k=0;  
  
    n=m;  
  
    while (n!=1)  
  
        r=mod(n,2);  
  
        if (r==1)  
  
            n=3*n+1;  
  
            k=k+1;  
  
        else  
  
            n=n/2;
```

```
    k=k+1;  
endif  
endwhile  
plot(m,k,"xr");  
hold on;  
endfor
```

En la figura 2 se presenta la gráfica con los resultados del número de iteraciones requeridos para cumplir la conjetura, de los primeros 1,000 números enteros.

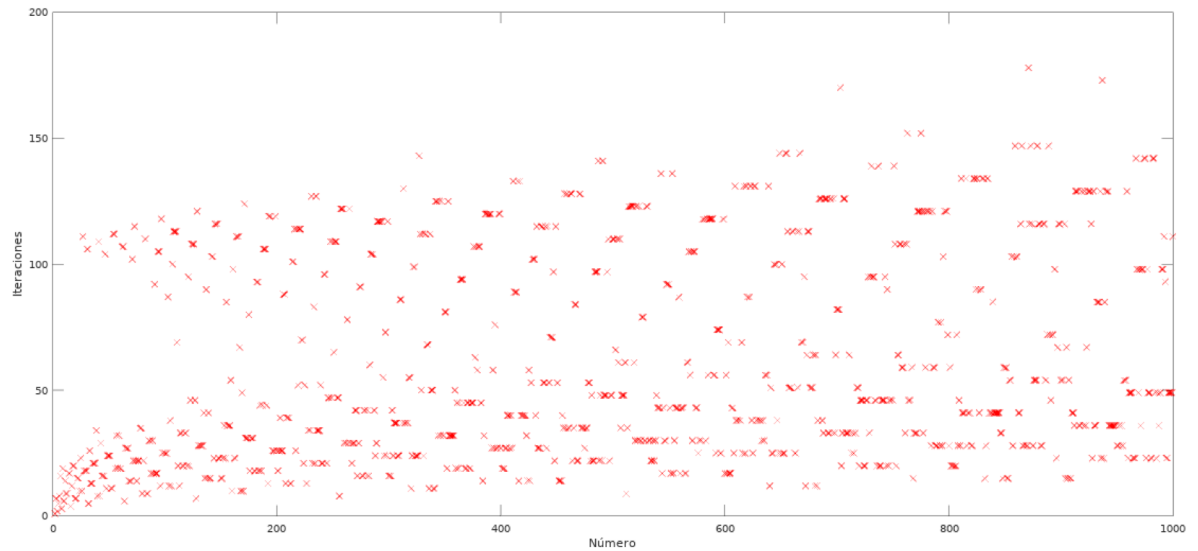


Figura 2. Iteraciones para los primeros 1,000 números.

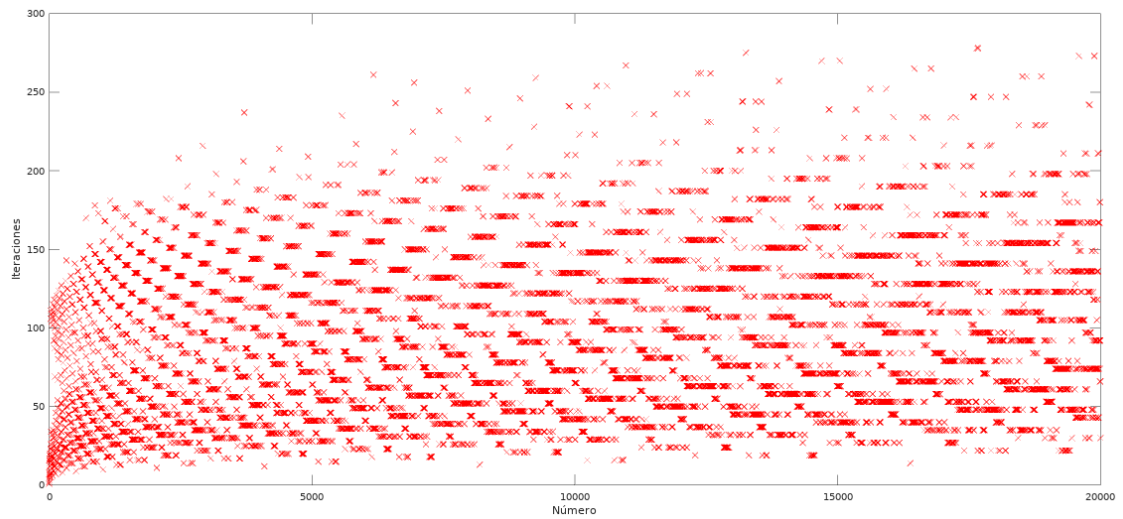


Figura 3. Iteraciones para los primeros 20,000 números.

La figura 3 muestra la gráfica de las iteraciones de los primeros 20,000 números enteros, cómo se puede observar hay números para los cuáles ya se necesitan más de 250 iteraciones.

En el caso de la conjetura de Goldbach también se ha hecho uso de la computadora para validar la conjetura para números grandes, pero la programación no es tan simple. Es necesario hacer énfasis nuevamente en que aunque una conjetura se valide por métodos computacionales hasta números extremadamente grandes, esto no constituye una demostración en sí y por lo tanto se sigue considerando que la conjetura aún sigue si demostrarse o negarse.

V. REFERENCIAS

Cárdenas, H., Lluís, E., Raggi, F., Tomas, F. (1988). Álgebra superior. Editorial Trillas.

Euler's Correspondence with Christian Goldbach. Recuperado de <http://eulerarchive.maa.org/correspondence/correspondents/Goldbach.html>

Helfgott, H. A. (2012). "Minor arcs for Goldbach's problem". arXiv:1205.5252

Helfgott, H. A. (2013). "Major arcs for Goldbach's theorem". ArXiv:1305.2897

MacTutor History of Mathematics archive. Christian Goldbach. Recuperado de <https://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/index.html>

MacTutor History of Mathematics archive. Leonard Euler. Recuperado de <http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Biographies/Euler.html>

MacTutor History of Mathematics archive. Lothar Collatz. Recuperado de <http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Biographies/Collatz.html>

Octave [Computer software]. Recuperado de <https://www.gnu.org/software/octave/>

REDUCIBILIDAD DE POLINOMIOS CUADRÁTICOS MULTIVARIADOS SOBRE CAMPOS ALGEBRAICAMENTE CERRADOS DE CARACTERÍSTICA DISTINTA DE DOS

José Leonardo Sáenz Cetina

I. RESUMEN

Daremos condiciones necesarias y suficientes aplicables a un polinomio cuadrático multivariado con coeficientes sobre un campo algebraicamente cerrado de característica distinta de dos que permitan garantizar su reducibilidad en dicho campo.

II. INTRODUCCIÓN

En [S] fue probada la existencia de un criterio de reducibilidad para polinomios cuadráticos sobre dominios de factorización única de característica distinta de dos. Al final del mismo artículo se mencionaba la simplificación de dicho criterio en la forma de un discriminante de reducibilidad para polinomios cuadráticos multivariados sobre los números complejos (ver [Mi]). Teniendo a la vista el enunciado y la prueba de dicho discriminante, se puede resaltar que ciertas propiedades, como la cerradura algebraica de los números complejos, son cruciales para la demostración, en tanto que otras muchas que no guardan relación con el álgebra salen sobrando. Por ejemplo, no tiene relevancia para el discriminante el que el conjunto de los números complejos sea un espacio de Baire en la topología generada por la métrica dada por el valor absoluto (ver [Mu]); lo cual permitiría extender la prueba para el caso de los números algebraicos dado que, al igual que los números complejos, son algebraicamente cerrados y, sin embargo, no tienen, bajo la misma métrica, la propiedad topológica mencionada antes. Pero aún hay más en el terreno algebraico. En la demostración mencionada ni siquiera se usa el hecho de que los números complejos, como campo, tengan característica cero; lo que sí es indispensable para la prueba es que su

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

característica sea distinta de dos. En resumen, como se enfatizaba al final de las conclusiones en [S], sí resulta factible el generalizar el discriminante de reducibilidad complejo para *polinomios cuadráticos multivariados sobre campos algebraicamente cerrados de característica distinta de dos*; en este artículo conseguimos tal generalización (ver Teorema 5). Los obligados detalles respecto de esta investigación serán aportados en las siguientes secciones.

III. OBJETIVOS Y METAS

Nos hemos trazado cuatro objetivos y una meta. El primer objetivo es rescatar la representación matricial simétrica estándar para formas cuadráticas y operadores cuadráticos definidos en espacios vectoriales finitos dimensionales sobre campos de característica distinta de dos; esto permitirá tratar más adelante el caso de los polinomios cuadráticos multivariados como una aplicación simple de los primeros. El segundo objetivo es aprovechar la representación matricial para vislumbrar el problema a resolver como un caso particular de la diagonalización de matrices simétricas bajo la congruencia primeramente en el contexto general de campos de característica distinta de dos. Como tercer objetivo se puntualizaría aún más en la revisión de la diagonalización ahora en el caso particular de campos algebraicamente cerrados de característica distinta de dos y su repercusión en la representación como sumas de cuadrados en formas y operadores cuadráticos. El cuarto objetivo es dar el discriminante de reducibilidad para formas y operadores cuadráticos sobre campos algebraicamente cerrados de característica distinta de dos. La meta final es aplicar todo este material reunido para proveer condiciones necesarias y suficientes dadas en términos del rango de la matriz ampliada asociada a un polinomio cuadrático multivariado con coeficientes sobre un campo algebraicamente cerrado de característica distinta de dos que permitan garantizar la reducibilidad de dicho polinomio.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Terminología

A lo largo de este artículo se usará la siguiente notación: n será un entero positivo, K denotará un campo y M designará un espacio vectorial de dimensión n sobre K . Para las definiciones de estos y otros conceptos matemáticos que se emplearán en lo sucesivo consúltase [Mi].

Representación de un vector con respecto a un marco ordenado

Definición 1. Si $\{v_1, \dots, v_n\}$ es una base de M , al arreglo $B = [v_1, \dots, v_n]$ se le llama un *marco ordenado para M* . Por otra parte, si el elemento $x \in M$ tiene la forma $x = x_1 v_1 + \dots + x_n v_n$, donde $x_1, \dots, x_n \in K$, a la

matriz $X=[x_1 \dots x_n]^T$ se la llama la *representación matricial de $\mathbf{x}$ con respecto al marco ordenado B de $\mathbf{M}$* , y se denota por $C(\mathbf{x};B)$; es decir, $C(\mathbf{x};B)=X$.

Observación. En la definición anterior, usamos matrices en vez de las tradicionales enéadas para representar vectores en coordenadas, ya que esto facilitará en adelante las operaciones matriciales de estas representaciones; en particular, los productos con matrices.

Formas lineales y cuadráticas

Definición 2. Una *forma lineal F en las variables $x_1, \dots, x_n$ con coeficientes en K* es un polinomio de la forma

$$F=F(x_1, \dots, x_n)=a_1x_1+\dots+a_nx_n,$$

donde $a_1, \dots, a_n \in K$. A la matriz $F=[a_1 \dots a_n]$ se la llama la *matriz de coeficientes de F* . Sea K de característica distinta de dos. Una *forma cuadrática P en las variables $x_1, \dots, x_n$ con coeficientes en K* es un polinomio de la forma

$$P=P(x_1, \dots, x_n)=\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}x_i x_j,$$

donde $a_{ij} \in K$, para $i, j=1, \dots, n$, y $A=[a_{ij}]$ es una matriz simétrica de orden $n \times n$ a la que se denomina la *matriz de coeficientes de P* .

Funcionales lineales y formas lineales

Definición 3. Considérese ahora el *espacio dual de $\mathbf{M}$* , denotado por $\mathbf{M}^*$; esto es, $\mathbf{M}^*$ es el espacio vectorial de funcionales lineales sobre $\mathbf{M}$. Sean $B=[\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n]$ un marco ordenado para $\mathbf{M}$, $f \in \mathbf{M}^*$ y $F=[a_1 \dots a_n]$ la matriz definida por la igualdad

$$a_i=f(\mathbf{v}_i), \text{ para } i=1, \dots, n.$$

Si $\mathbf{x} \in \mathbf{M}$ y $X=C(\mathbf{x};B)$, ocurre que $f(\mathbf{x})=FX$. A la matriz F se la llama la *matriz de representación de f respecto del marco ordenado B de $\mathbf{M}$* y se denota por $C(f;B)$; es decir, $C(f;B)=F$. Adicionalmente, si, como de costumbre, $X=[x_1 \dots x_n]^T$, sucede que

$$f(\mathbf{x})=FX=a_1x_1+\dots+a_nx_n=F(x_1, \dots, x_n).$$

A este polinomio lineal se le denomina la *forma lineal asociada con f con respecto al marco ordenado B de $\mathbf{M}$* . Se usará el siguiente hecho: dado un marco ordenado fijo de $\mathbf{M}$, existen isomorfismos de espacios vectoriales sobre K entre $\mathbf{M}$, $\mathbf{M}^*$, el espacio vectorial de formas lineales en n variables con coeficientes en K y los espacios vectoriales de las matrices de órdenes $1 \times n$ y $n \times 1$, respectivamente, sobre K (véase [Mi]).

Operadores cuadráticos y formas cuadráticas

Definición 4. Sea $\Phi: \mathbf{M} \times \mathbf{M} \rightarrow K$ una función. Si $\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ es lineal en ambas variables, es decir, si para cualesquier $a \in K$, $\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{y}, \mathbf{y}' \in \mathbf{M}$ ocurre que

$$\Phi(a\mathbf{x}, \mathbf{y}) = a\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \Phi(\mathbf{x}, a\mathbf{y}),$$

$$\Phi(\mathbf{x} + \mathbf{x}', \mathbf{y}) = \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \Phi(\mathbf{x}', \mathbf{y}),$$

$$\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y} + \mathbf{y}') = \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}'),$$

entonces Φ se denomina un *operador bilineal en $\mathbf{M}$* . Sea $\varphi: \mathbf{M} \rightarrow K$ una función. Si existe un operador bilineal Φ en $\mathbf{M}$ y, para todo $\mathbf{x} \in \mathbf{M}$, sucede que $\varphi(\mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x})$, entonces se dice que φ es un *operador cuadrático en $\mathbf{M}$* . Sean K de característica distinta de dos, $B = [\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n]$ un marco ordenado para $\mathbf{M}$ y $B = [b_{ij}]$ la matriz de orden $n \times n$ definida por la igualdad

$$b_{ij} = \Phi(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j), \text{ para } i, j = 1, \dots, n.$$

A continuación definamos $A = [a_{ij}]$ como

$$a_{ij} = (b_{ij} + b_{ji})/2, \text{ donde } i, j = 1, \dots, n.$$

Claramente A es simétrica y, si $\mathbf{x} \in \mathbf{M}$ y $X = C(\mathbf{x}; B)$, entonces $\varphi(\mathbf{x}) = X^T A X$. A la matriz simétrica A se la llama la *matriz de representación de φ respecto del marco ordenado B de $\mathbf{M}$* y se denota por $C(\varphi; B)$; es decir, $C(\varphi; B) = A$. Adicionalmente, si, como de costumbre, $X = [x_1 \dots x_n]^T$, sucede que

$$\varphi(\mathbf{x}) = X^T A X = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j = P(x_1, \dots, x_n).$$

A este polinomio cuadrático se le denomina la *forma cuadrática asociada con φ con respecto al marco ordenado B de $\mathbf{M}$* . Se usará el siguiente hecho: dado un marco ordenado fijo de $\mathbf{M}$, existen isomorfismos de espacios vectoriales sobre K entre el espacio vectorial de operadores cuadráticos en $\mathbf{M}$, el espacio vectorial de formas cuadráticas en n variables con coeficientes en K y el espacio vectorial de las matrices simétricas de orden $n \times n$ sobre K (véase [Mi]).

Congruencia de matrices

Definición 5. Sean A y B dos matrices cuadradas del mismo orden $n \times n$ sobre K . Se dice que A es *congruente con B en K* si existe una matriz de orden $n \times n$ y no singular P sobre K tal que $B = P^T A P$. Se utilizará el hecho de que dos matrices congruentes deben tener el mismo rango (véase [Mi]).

Se usará el siguiente teorema, cuya prueba se puede consultar en [MB].

La congruencia, el cambio de marco y el rango

Teorema 1. Sean: r un entero positivo, con $r \leq n$, K de característica distinta de dos, φ un operador cuadrático en $\mathbf{M}$ y A y B dos matrices simétricas del mismo orden $n \times n$ sobre K . Se tienen los siguientes dos hechos:

1. A y B representan al mismo operador cuadrático φ con respecto a dos marcos ordenados apropiados en M si, y sólo si, A y B son congruentes en K .
2. A tiene rango r si, y sólo si, A es congruente en K con una matriz diagonal de orden $n \times n$ cuyos únicos elementos no cero son los r primeros de su diagonal.

La primera parte del teorema previo motiva las siguientes definiciones acerca de operadores y formas cuadráticos.

Congruencia y rango en operadores cuadráticos

Definición 6. Sean: K de característica distinta de dos, φ y ψ dos operadores cuadráticos en M y A y B sus respectivas matrices de representación con respecto a un par de marcos ordenados de M . Se dice que φ y ψ son congruentes si A y B lo son. Definimos el *rango de φ* , denotado por $R(\varphi)$, como el rango de A .

Congruencia y rango en formas cuadráticas

Definición 7. Sean: K de característica distinta de dos, P y Q dos formas cuadráticas en n variables con coeficientes en K y A y B sus correspondientes matrices simétricas de coeficientes. Se dice que P y Q son congruentes en K si A y B lo son. Definimos el *rango de P* , denotado por $R(P)$, como el rango de A .

La primera parte del siguiente teorema se puede encontrar en [V]; la segunda parte es una consecuencia inmediata de la primera.

Rango y congruencia en campos algebraicamente cerrados

Teorema 2. Sean: r un entero positivo, con $r \leq n$, K algebraicamente cerrado de característica distinta de dos y A y B dos matrices simétricas del mismo orden $n \times n$ sobre K . Se tienen los siguientes dos hechos:

1. A y B son congruentes en K si, y sólo si, tienen el mismo rango.
2. A tiene rango r si, y sólo si, A es congruente en K con una matriz diagonal de orden $n \times n$ cuyos r primeros elementos de su diagonal son unos y los restantes son ceros.

Los operadores cuadráticos como sumas de cuadrados

Corolario 2.1. Sean: r un entero positivo, con $r \leq n$, K algebraicamente cerrado de característica distinta de dos y φ y ψ dos operadores cuadráticos en M . Se tienen los siguientes dos hechos:

1. φ y ψ son congruentes si, y sólo si, tienen el mismo rango.
2. φ tiene rango r si, y sólo si, φ se puede expresar como una suma de r cuadrados de correspondientes funcionales lineales linealmente independientes pertenecientes a M^* .

Las formas cuadráticas como sumas de cuadrados

Corolario 2.2. Sean: r un entero positivo, con $r \leq n$, K algebraicamente cerrado de característica distinta de dos y P y Q dos formas cuadráticas en n variables con coeficientes en K . Se tienen los siguientes dos hechos:

1. P y Q son congruentes en K si, y sólo si, tienen el mismo rango.
2. P tiene rango r si, y sólo si, P se puede expresar como una suma de r cuadrados de correspondientes formas lineales linealmente independientes en las mismas variables que P y con coeficientes en K .

Operador cuadrático reducible

Definición 8. Sea φ un operador cuadrático no nulo en M . Se dice que φ es *reducible* si existen $f, g \in M^*$ tales que $\varphi = fg$.

Forma cuadrática reducible

Definición 9. Sea P una forma cuadrática no nula en n variables y con coeficientes en K . Se dice que P es *reducible en K* si existen formas lineales F y G en las mismas variables que P y con coeficientes en K tales que $P = FG$.

Metodología

La idea es probar el resultado principal de esta investigación primeramente para operadores cuadráticos y formas cuadráticas utilizando para esto los corolarios 2.1 y 2.2 además de otras propiedades de la cerradura algebraica del campo. Posteriormente, en la sección de discusión, se adaptará el caso de formas cuadráticas para aterrizarlo a la situación de polinomios cuadráticos multivariados. En cuanto a la técnica de demostración se refiere, se empleará el Método Directo y la Demostración por Casos en la prueba del resultado principal, tanto en la fase de suficiencia como en la de necesidad.

V. RESULTADOS

Rango y reducibilidad en operadores cuadráticos

Teorema 3. Sean K algebraicamente cerrado de característica distinta de dos y φ un operador cuadrático no nulo en M . Ocurre que φ es reducible si, y sólo si, el rango de φ es uno o dos. Más explícitamente:

1. $R(\varphi)=1$ si, y sólo si, φ es el cuadrado de un funcional lineal no nulo perteneciente a M^* .
2. $R(\varphi)=2$ si, y sólo si, φ es el producto de dos funcionales lineales linealmente independientes pertenecientes a M^* .

Demostración

(Suficiencia) Supongamos que φ es reducible. Esto significa que existen $f, g \in M^*$ tales que

$$\varphi = fg. \quad (1)$$

Pueden ocurrir dos casos entre f y g : o bien f y g son linealmente dependientes, o bien son linealmente independientes. Analicemos cada una de estas opciones con detalle.

Caso 1: f y g son linealmente dependientes. Sin pérdida de generalidad, en este caso podemos suponer que g es un múltiplo escalar de f ; es decir, que existe $a \in K$, con $a \neq 0$, tal que $g = af$. Sustituyendo esta relación en (1) obtenemos $\varphi = af^2$. Ahora, dado que K es algebraicamente cerrado, existe $b \in K$ tal que $b^2 = a$. Claramente, $b \neq 0$. Sustituyendo b^2 en la igualdad previa para φ conseguimos $\varphi = (bf)^2$. Así, φ es el cuadrado de un funcional lineal no nulo perteneciente a M^* . Luego, por el Corolario 2.1, φ tiene rango uno.

Caso 2: f y g son linealmente independientes. Considérese la siguiente identidad, la cual es válida en K ya que es de característica distinta de dos, $fg = [(f+g)/2]^2 - [(f-g)/2]^2$. Por (1), $\varphi = [(f+g)/2]^2 - [(f-g)/2]^2$. Ahora, dado que K es algebraicamente cerrado, existe $a \in K$ tal que $a^2 = -1$. Naturalmente, $a \neq 0$. Sustituyendo a^2 en la igualdad previa para φ conseguimos

$$\varphi = [(f+g)/2]^2 + [a(f-g)/2]^2. \quad (2)$$

Probemos que $(f+g)/2$ y $a(f-g)/2$ son linealmente independientes. Sean $p, q \in K$ tales que

$$p[(f+g)/2] + q[a(f-g)/2] = 0.$$

$$(p+aq)f + (p-aq)g = 0.$$

Como f y g son linealmente independientes, la igualdad previa origina el siguiente sistema de ecuaciones lineales,

$$p+aq=0,$$

$$p-aq=0.$$

Ahora, dado que $a \neq 0$ y que K es de característica distinta de dos, este sistema implica que $p=q=0$. De donde que $(f+g)/2$ y $a(f-g)/2$ son linealmente independientes. Así, por (2), φ es una suma de

dos cuadrados de correspondientes funcionales lineales linealmente independientes pertenecientes a M^* . Por el Corolario 2.1, φ tiene rango dos.

(Necesidad) Supongamos que φ tiene rango uno o dos.

Caso 1: $R(\varphi)=1$. Por el Corolario 2.1, φ se puede expresar como el cuadrado de un *único* funcional lineal no nulo perteneciente a M^* . En particular, φ es reducible.

Caso 2: $R(\varphi)=2$. Por el Corolario 2.1, existen $f, g \in M^*$, linealmente independientes, tales que $\varphi=f^2+g^2$. Ahora, dado que K es algebraicamente cerrado, existe $a \in K$ tal que $a^2=-1$. Claramente, $a \neq 0$. Aplicando a en la igualdad previa para φ , resulta que φ se puede poner en la siguiente forma factorizada,

$$\varphi=f^2-a^2g^2=(f-ag)(f+ag). \quad (3)$$

A continuación, probemos que los factores anteriores son linealmente independientes. Sean $p, q \in K$ tales que

$$p(f-ag)+q(f+ag)=0.$$

$$(p+q)f+a(-p+q)g=0.$$

Dado que f y g son linealmente independientes, la igualdad previa origina el siguiente sistema de ecuaciones lineales,

$$p+q=0,$$

$$a(-p+q)=0.$$

Dividiendo entre a la segunda ecuación obtenemos

$$p+q=0,$$

$$-p+q=0.$$

Finalmente, como K no es de característica dos, este sistema implica que $p=q=0$. Luego, los factores de φ en (3) son linealmente independientes. En conclusión, φ es el producto de dos funcionales lineales linealmente independientes pertenecientes a M^* . En particular, φ es reducible.

De manera similar, *mutatis mutandii*, se puede demostrar el resultado respectivo para formas cuadráticas; el cual se da, por esta razón, sin prueba a continuación.

Rango y reducibilidad en formas cuadráticas

Teorema 4. Sean K algebraicamente cerrado de característica distinta de dos y P una forma cuadrática no nula en n variables con coeficientes en K . Ocurre que P es reducible en K si, y sólo si, el rango de P es uno o dos. Más explícitamente:

1. $R(P)=1$ si, y sólo si, P es el cuadrado de una forma lineal no nula en las mismas variables que P y con coeficientes en K .
2. $R(P)=2$ si, y sólo si, P es el producto de dos formas lineales linealmente independientes en las mismas variables que P y con coeficientes en K .

VI. DISCUSIÓN

En esta sección, para empezar, necesitamos que $n \geq 2$. Ahora, definamos $m=n-1$; con lo cual $n=m+1$.

Matrices principal y ampliada de polinomios lineales y cuadráticos

Definición 10. Sea F un polinomio lineal en las variables $x_1, \dots, x_m$ con coeficientes en K ; es decir,

$$F=F(x_1, \dots, x_m) = a_1x_1 + \dots + a_mx_m + a_{m+1},$$

donde $a_i \in K$, para $i=1, \dots, m+1$, y $C=[a_1 \dots a_{m+1}]$, a la que se denomina la *matriz ampliada de F* , es tal que la submatriz $[a_1 \dots a_m]$, a la que se llama la *matriz principal de F* , no es nula. Ahora, sean K de característica distinta de dos y P un polinomio cuadrático en las variables $x_1, \dots, x_m$ con coeficientes en K ; esto es,

$$P=P(x_1, \dots, x_m) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m a_{ij}x_i x_j + \sum_{i=1}^m (a_{im+1} + a_{m+1i}) x_i + a_{m+1m+1},$$

donde $a_{ij} \in K$, para $i, j=1, \dots, m+1$, y $A=[a_{ij}]_{i,j=1}^{m+1}$ es una matriz simétrica a la que se denomina la *matriz ampliada de P* , y es tal que la submatriz $[a_{ij}]_{i,j=1}^m$, a la que se llama la *matriz principal de P* , no es nula.

Homogenización y deshomogenización en polinomios lineales y cuadráticos

Definición 11. Sean $a_i \in K$, para $i=1, \dots, m+1$, y $C=[a_1 \dots a_{m+1}]$ tal que la submatriz $[a_1 \dots a_m]$ no es nula. Dadas las variables $x_1, \dots, x_m$, a C le podemos asociar un polinomio lineal F y una forma lineal F de la siguientes maneras

$$F=C[x_1 \dots x_m \ 1]^T,$$

$$F=C[x_1 \dots x_m \ x_{m+1}]^T.$$

A F se le denomina la *homogenización del polinomio lineal* F , en tanto que a F se le llama la *deshomogenización de la forma lineal* F . Ahora, sean K de característica distinta de dos, $a_{ij} \in K$, para $i, j=1, \dots, m+1$, y $A=[a_{ij}]_{i,j=1}^{m+1}$ una matriz simétrica tal que la submatriz $[a_{ij}]_{i,j=1}^m$ no es nula. A A le podemos asociar un polinomio cuadrático P y una forma cuadrática P de la siguientes maneras

$$P=[x_1 \dots x_m \ 1]A[x_1 \dots x_m \ 1]^T,$$

$$P=[x_1 \dots x_m \ x_{m+1}]A[x_1 \dots x_m \ x_{m+1}]^T.$$

A P se le denomina la *homogenización del polinomio cuadrático* P , en tanto que a P se le llama la *deshomogenización de la forma cuadrática* P .

Reducibilidad en polinomios cuadráticos

Definición 12. Sea P un polinomio cuadrático en m variables y con coeficientes en K . Se dice que P es *reducible* en K si existen polinomios lineales F y G en las mismas variables que P y con coeficientes en K tales que $P=FG$.

Aplicando el procedimiento de homogenización antes y el de deshomogenización después en el teorema 4 podemos establecer el resultado principal de este trabajo.

Discriminante de reducibilidad cuadrática para campos algebraicamente cerrados

Teorema 5. Sean K algebraicamente cerrado de característica distinta de dos y P un polinomio cuadrático con coeficientes en K . Ocurre que P es reducible en K si, y sólo si, el rango de su matriz ampliada A es uno o dos. Más explícitamente:

1. $R(A)=1$ si, y sólo si, P es el cuadrado de un polinomio lineal en las mismas variables que P y con coeficientes en K .
2. $R(A)=2$ si, y sólo si, P es el producto de dos polinomios lineales linealmente independientes en las mismas variables que P y con coeficientes en K .

Observación. Dado que los teoremas 3, 4 y 5 son similares resulta, tal y como se ha comentado más arriba, que sus pruebas también lo son. En estas condiciones se encuentra el "estado del arte" en esta materia. Cabría esperar algún desarrollo futuro que produzca un resultado lo suficientemente general que permita dar los tres anteriores como simples corolarios de aquél.

VII. CONCLUSIONES

De lo previo, tenemos que se ha logrado habilitar el discriminante de reducibilidad para polinomios cuadráticos multivariados con coeficientes complejos ahora para el caso en que dichos

coeficientes estén contenidos en algún campo algebraicamente cerrado arbitrario de característica distinta de dos.

Nótese que este discriminante, por el tipo de campo en que se verifica, se convierte pronto en una especie de discriminante absoluto de reducibilidad cuadrática en característica distinta de dos. Más explícitamente, si se tiene un polinomio cuadrático multivariado con coeficientes en un campo cualquiera de característica distinta de dos y se desea saber si es reducible en alguna extensión algebraica de dicho campo (ver [V]), basta con calcular el rango de la matriz ampliada y aplicar el discriminante en la completación algebraica del campo (ver [V]) para conocer si es factorizable en este último, y por ende en alguna extensión algebraica del campo original.

Existen otros discriminantes de reducibilidad cuadrática además del ya mencionado. Entre ellos está el correspondiente al campo de los números reales. Dicho discriminante dice lo siguiente: dado un polinomio cuadrático multivariado con coeficientes reales, ocurre que éste es reducible en los mismos números reales si, y sólo si, o bien el rango de su matriz ampliada es uno, o bien el rango es dos y su signatura (ver [V]) es cero. Al respecto, dado que muchas propiedades algebraicas del campo real, como, por ejemplo, la Ley de Inercia de Sylvester (ver [V]), se pueden dar también en los denominados *campos reales cerrados* (ver [BPR]), resulta factible generalizar en éstos este discriminante de reducibilidad cuadrática. Dicha generalización sería tema para una futura investigación, la cual resultaría además continuación inmediata de ésta.

VIII. REFERENCIAS

- S. Basu, R. Pollack, M.-F. Roy, *Algorithms in Real Algebraic Geometry*, segunda edición, Springer Verlag, New York, 2009.
- S. MacLane, G. Birkhoff, *Algebra*, tercera edición, Chelsea Publishing Company Inc., New York, 1988.
- L. Mirsky, *An Introduction to Linear Algebra*, Dover Publications Inc., New York, 1990.
- J.R. Munkres, *Topología*, segunda edición, Pearson Educación S.A., Madrid, 2002.
- J.L. Sáenz C., Reducibilidad de polinomios cuadráticos sobre dominios de factorización única de característica distinta de dos, en *Perspectiva Científica desde la UJAT 2019*, División Académica de Ciencias Básicas, 2019 (por aparecer).
- J.A. Vargas M., *Álgebra Clásica*, Publicaciones Electrónicas de la Sociedad Matemática Mexicana, México, 2006.

DISEÑO FACTORIAL 2²

Bianca Mayté López Castillo

Candelario Méndez Olán

Carlos Mario Morales Bautista

Maricela de Jesús Alor Chávez

Fidel Ulín Montejo

I. RESUMEN

Los diseños factoriales son una clase especial de diseños de experimentos que se utilizan para estudiar el efecto que tienen la combinación de niveles de dos o más factores de interés sobre una variable llamada respuesta en un proceso o sistema en particular. La idea de este trabajo es mostrar la técnica de los diseños factoriales 2² como herramienta útil en la determinación de factores que afectan o influyen sobre el comportamiento de una variable respuesta en un proceso mediante una aplicación con datos reales en el área de Química.

II. INTRODUCCIÓN

Sir Ronald A. Fisher fue el pionero de los diseños de experimentos al aplicarlos en el área de la agricultura ya que trabajaba en la Estación Agrícola Experimental Rothamsted en Londres, Inglaterra. A partir de entonces muchos han contribuido al desarrollo de la teoría de diseño de experimentos tales como F. Yates, G.E.P. Box, O. Kempthorne y W.G. Cochran (Montgomery, 1991). En la actualidad los diseños de experimentos se aplican en muchas disciplinas del conocimiento, en particular en Química.

Una clase de diseño de experimentos muy utilizados es el diseño factorial. El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. De manera particular, en un diseño factorial se determina la combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor (Gutiérrez et al, 2008). Los factores pueden ser de tipo cualitativo (máquinas, tipo de material, etc.), o de tipo cuantitativo (temperatura, humedad, etc.). Para estudiar la manera que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de

prueba para cada uno de ellos. Con el diseño factorial completo se corren aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar.

La matriz de diseño o arreglo factorial es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores. Por ejemplo, con $k = 2$ factores, ambos con dos niveles, se forma el diseño factorial $2 \times 2 = 2^2$, que consiste en cuatro combinaciones o puntos experimentales. Para obtener el número de corridas experimentales se multiplica el número de tratamientos por el número de réplicas, donde una de estas se lleva a cabo cada vez que se corre el arreglo completo (Gutiérrez et al, 2008).

En el presente trabajo se muestra la técnica de los diseños factoriales 2^2 como herramienta para determinar si uno o los dos factores en consideración influyen sobre el comportamiento de una variable respuesta de interés. Para ello, se contaminaron muestras de suelo con petróleo crudo y, posteriormente, se les realizó una extracción continua (Soxhlet), variando el tipo de solvente: Metanol y Diclorometano, a dos tiempos: 6 y 10 horas.

III. OBJETIVO

Determinar si la concentración de petróleo extraída de las muestras de suelo contaminadas depende del tipo de solvente y el tiempo, de ser así, identificar cuál es la combinación óptima de los niveles de solvente y tiempo que produce el mayor rendimiento de extracción.

IV. DISEÑO FACTORIAL 2^2

A medida que se desea analizar un mayor número de variables o factores con diferente número de niveles, la complejidad tanto de su arreglo o presentación como de su análisis aumentan. Una alternativa son los diseños con factores restringidos a tener dos niveles solamente. Estos son adecuados para analizar comúnmente desde 2 a 5 variables (Escalante, 2014). En general, la familia de diseños factoriales 2^k consiste en k factores, todos con dos niveles de prueba. En particular, estudiaremos los factores A y B con dos niveles de prueba cada uno; esto genera el arreglo o diseño factorial $2 \times 2 = 2^2$, el cual consiste en $2 \times 2 = 4$ tratamientos o pruebas. Se llama réplica a cada corrida completa del arreglo factorial. Si se hacen n réplicas, el número total de corridas experimentales es $4n$. La representación de los niveles del factor A puede ser: A1, A2 o de manera estandarizada respecto de los niveles de todos los factores: A1 = -1 (nivel bajo) y A2 = 1 (nivel alto). Lo mismo ocurre para el factor B, cuya representación de sus niveles sería: B1, B2, o B1 = -1 y B2 = 1. La Tabla 1 muestra la matriz diseño del arreglo factorial y las réplicas junto con la notación de Yates.

Tabla 1. Matriz diseño, réplicas y notación de Yates

Prueba	Factor A	Factor B	Interacción AB	Respuesta Y	Notación de Yates
1	- 1	- 1	1	Y_{11}, Y_{12}, Y_{13}	(1)
2	1	- 1	-1	Y_{21}, Y_{22}, Y_{23}	a
3	- 1	1	-1	Y_{31}, Y_{32}, Y_{33}	b
4	1	1	1	Y_{41}, Y_{42}, Y_{43}	ab

Los renglones de la tabla 1 indican las pruebas a realizar. La columna AB representa la interacción entre A y B y sus niveles (signos) se obtienen de manera algebraica al multiplicar los signos de A y B. La columna de respuesta contiene el número de réplicas en cada prueba. En la notación de Yates, (1) indica que los factores A y B están en su nivel bajo, a y b indican que A y B están en el nivel alto, respectivamente, mientras que ab significa que ambos factores están en su nivel alto. La notación de Yates representa el total o la suma de las observaciones en cada prueba.

Efecto de un factor

En el arreglo factorial 2^2 hay tres efectos de interés: los dos efectos principales (A y B) y el efecto de interacción (AB). El efecto principal de un factor es igual a la respuesta promedio observada en el nivel alto del factor, menos la respuesta promedio en el nivel bajo (Gutiérrez et al, 2008). Usando la notación de Yates podemos ver que si cada prueba se corre n veces, entonces el efecto de A está dado por,

$$Efecto A = \frac{a + ab}{2n} - \frac{b + (1)}{2n}$$

y el efecto de B es,

$$Efecto B = \frac{b + ab}{2n} - \frac{a + (1)}{2n}$$

Por otra parte, se dice que dos factores interactúan entre sí o tienen un efecto de interacción sobre la variable de respuesta, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentra el otro. El efecto de interacción entre los factores A y B está dado por la diferencia entre el efecto de A en el nivel alto de B y el efecto de A en el nivel bajo de B, esto es,

$$Efecto AB = \frac{ab - b}{2n} - \frac{a - (1)}{2n}$$

Modelo estadístico

El modelo estadístico de efectos para el diseño factorial 2^2 está dado por:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

donde μ es la media general, α_i es el efecto debido al nivel i del factor A, β_j es el efecto del nivel j del factor B, $(\alpha\beta)_{ij}$ representa al efecto de interacción en la combinación ij y ε_{ijk} es el error aleatorio que se supone sigue una distribución normal con media cero y varianza constante σ^2 y son independientes entre sí. Para que la estimación de los parámetros en este modelo sea única, se introducen las restricciones $\sum_{i=1}^2 \alpha_i = 0$, $\sum_{j=1}^2 \beta_j = 0$ y $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (\alpha\beta)_{ij} = 0$. Es decir, los efectos dados en el modelo son desviaciones relacionadas con la media general.

Las hipótesis de interés para este modelo son: hipótesis nula de que los efectos de A, B y AB son nulos contra la hipótesis alternativa de que el efecto en cuestión es diferente de cero; simbólicamente,

$$H_0: \text{Efecto A} = 0 \text{ contra } H_a: \text{Efecto A} \neq 0$$

$$H_0: \text{Efecto B} = 0 \text{ contra } H_a: \text{Efecto B} \neq 0$$

$$H_0: \text{Efecto AB} = 0 \text{ contra } H_a: \text{Efecto AB} \neq 0$$

Análisis de varianza

Estas hipótesis se prueban mediante la técnica de análisis de varianza, que para el diseño factorial 2^2 con n réplicas resulta de descomponer la variación total como la suma debida la variación del efecto A, efecto B, efecto interacción AB y error aleatorio. La variación de cada una de estas fuentes se mide mediante la suma de cuadrados (SC) de cada una de ellas; de esta manera, la variación total se puede escribir de la forma,

$$SC_T = SC_A + SC_B + SC_{AB} + SC_E$$

Para este arreglo las sumas de cuadrados para cada factor se obtiene de la siguiente manera (Gutiérrez et al, 2008),

$$SC_A = \frac{(a + ab - b - (1))^2}{n2^2}$$

$$SC_B = \frac{(b + ab - a - (1))^2}{n2^2}$$

$$SC_{AB} = \frac{(ab + (1) - a - b)^2}{n2^2}$$

donde cada una de ellas tiene sólo un grado de libertad, debido a que cada factor tiene únicamente dos niveles. La suma de cuadrados totales se calcula con la expresión,

$$SC_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{n2^2}$$

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
y tiene $4n - 1$ grados de libertad; además $Y_{...}^2$ es el cuadrado de la suma de todas las respuestas. La suma de cuadrados del error se calcula por diferencia,

$$SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_{AB}$$

y tiene $4(n - 1)$ grados de libertad. El ANOVA del diseño factorial 2^2 con n réplicas se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. ANOVA para el diseño 2^2

FV	SC	GL	CM	F_0	Valor-p
A	SC_A	1	$CM_A = SC_A$	CM_A/CM_E	$P(F > F_0)$
B	SC_B	1	$CM_B = SC_B$	CM_B/CM_E	$P(F > F_0)$
AB	SC_{AB}	1	$CM_{AB} = SC_{AB}$	CM_{AB}/CM_E	$P(F > F_0)$
Error	SC_E	$4(n - 1)$	$CM_E = SC_E/4(n-1)$		
Total	SC_T	$4n - 1$			

Si el valor-p es menor que el nivel de significancia prefijado α , se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente distinto de cero, es decir, tal efecto está activo o influye de manera significativa sobre la respuesta.

V. APLICACIÓN

Se colectaron muestras de suelo aledañas a instalaciones petroleras ubicadas en el estado de Tabasco, en particular, en el municipio de Cárdenas (cerca de estructuras del Activo Samaria) considerada una zona aluvial y textura franco-arcillosa. Después de pasar por un proceso de pretratamiento, cada muestra de suelo se contaminó experimentalmente con petróleo crudo a $40000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (el hidrocarburo estaba constituido por una mezcla de diferentes muestras obtenidas de diversos pozos del Campo Petrolero Sánchez Magallanes ubicados dentro del Activo Cinco Presidentes). Asimismo, a los suelos contaminados se les realizó una extracción continua (Soxhlet), variando el tipo de solvente: Metanol y Diclorometano, a dos tiempos: 6 y 10 horas; de cada uno, se obtuvo el extracto de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y se calculó la concentración por el método gravimétrico (Morales et al, 2018). Se quiere determinar si la concentración de petróleo extraído de las muestras de suelo contaminadas depende del tipo de solvente y el tiempo.

Para determinar si las variables solvente y tiempo influyen en la cantidad de extracción de petróleo se propuso un diseño factorial 2^2 con factor A como tipo de solvente con dos niveles: Metanol (-1) y Diclorometano (1) y factor B el tiempo a dos niveles: 6 (-1) y 10 (1) horas, con 3

División Académica de Ciencias Básicas
réplicas para cada prueba dando un total de $3 \times 2^2 = 12$ corridas del proceso, que se realizan en orden aleatorio. La Tabla 3 muestra la matriz diseño, las respuestas de cada réplica y el total en la notación de Yates.

Tabla 3. Matriz diseño, réplicas y notación de Yates

Prueba	Solvente	Tiempo	Respuesta	Notación
	A	B	Y	de Yates
1	Metanol	6	17640, 17520, 17360	52520 = (1)
2	Diclorometano	6	24040, 24028, 24048	72116 = a
3	Metanol	10	19520, 19600, 19400	58520 = b
4	Diclorometano	10	36920, 36912, 36900	110732 = ab

Usando los datos de la última columna de la Tabla 3, los efectos estimados están dados por,

$$\text{Efecto } A = \frac{72116 + 110732}{2(3)} - \frac{58520 + 52520}{2(3)} = 11968$$

$$\text{Efecto } B = \frac{58520 + 110732}{2(3)} - \frac{72116 + 52520}{2(3)} = 7436$$

$$\text{Efecto } AB = \frac{110732 - 58520}{2(3)} - \frac{72116 - 52520}{2(3)} = 5436$$

Observe que el efecto del factor solvente (A) es mayor que los otros dos. A continuación se calculan las sumas de cuadrados de los tres efectos.

$$SC_A = \frac{(72116 + 110732 - 58520 - 52520)^2}{3(2^2)} = 429699072$$

$$SC_B = \frac{(58520 + 110732 - 72116 - 52520)^2}{3(2^2)} = 165882288$$

$$SC_{AB} = \frac{(110732 - 58520 - 72116 + 52520)^2}{3(2^2)} = 88650288$$

Por otra parte, la suma de cuadrados totales está dada por $SC_T = 684291787$ y, en consecuencia, $SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_{AB} = 60138.67$. La Tabla 4 muestra el análisis de varianza. Como el valor-p de cada factor de interés es menor a 0.05, se rechazan las tres hipótesis nulas de que los efectos de los factores solvente, tiempo y la interacción entre ellos es nulo, y se acepta que sí hay efecto de A, B y AB, es decir, los tres efectos están activos o son significativos al nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Del valor de F_0 se ve que el efecto más importante es el factor solvente.

Tabla 4. ANOVA para los datos de HTP

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

FV	SC	GL	CM	F ₀	Valor-p
Solvente	429699072	1	429699072	57161	< 0.05
Tiempo	165882288	1	165882288	22067	< 0.05
SxT	88650288	1	88650288	11793	< 0.05
Error	60139	8	7517		
Total	684291787	11			

El objetivo es maximizar la extracción de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) de cada muestra contaminada. En este caso, tanto los dos efectos principales (solvente y tiempo) como el de interacción (solvente x tiempo) tienen un efecto significativo sobre la extracción de HTP. La Figura 1 muestra la gráfica de los efectos principales. Como sólo se estudian dos factores, toda la información relevante del experimento se encuentra en la gráfica de interacción que se muestra en la Figura 2. El hecho de que la interacción solvente-tiempo haya resultado significativa se observa claramente en que las rectas no son paralelas. Podemos decir que el Diclorometano es mejor que el Metanol aunque la interacción significa que su superioridad sobre el Metanol depende del tiempo. En la Figura 3 se muestra la gráfica de los residuos estandarizados en la que no se observa alguna anomalía. También se supone que los residuos siguen una distribución normal ya que los valores de en medio caen cerca de la recta salvo los valores de los extremos. Todas las gráficas se hicieron con el software estadístico R Project (2019).

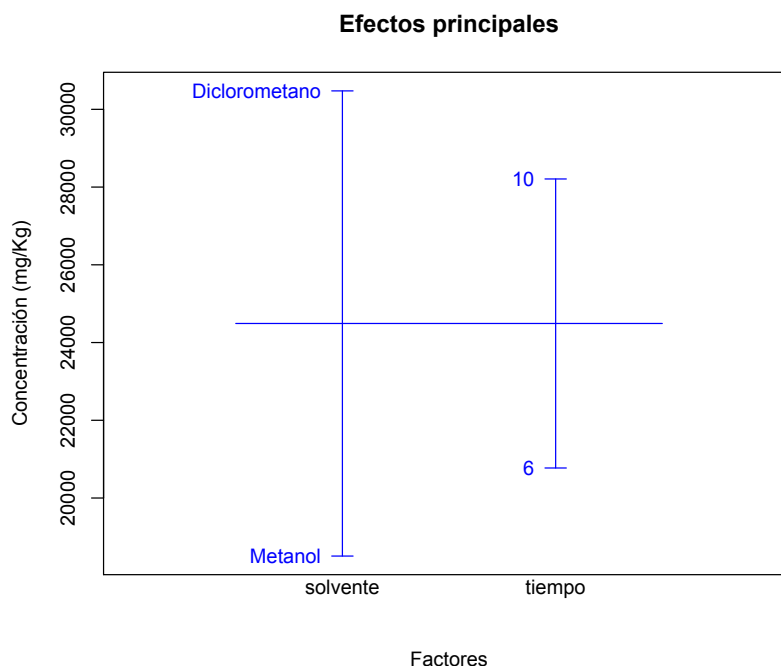


Figura 1. Gráfica de los efectos principales solvente y tiempo

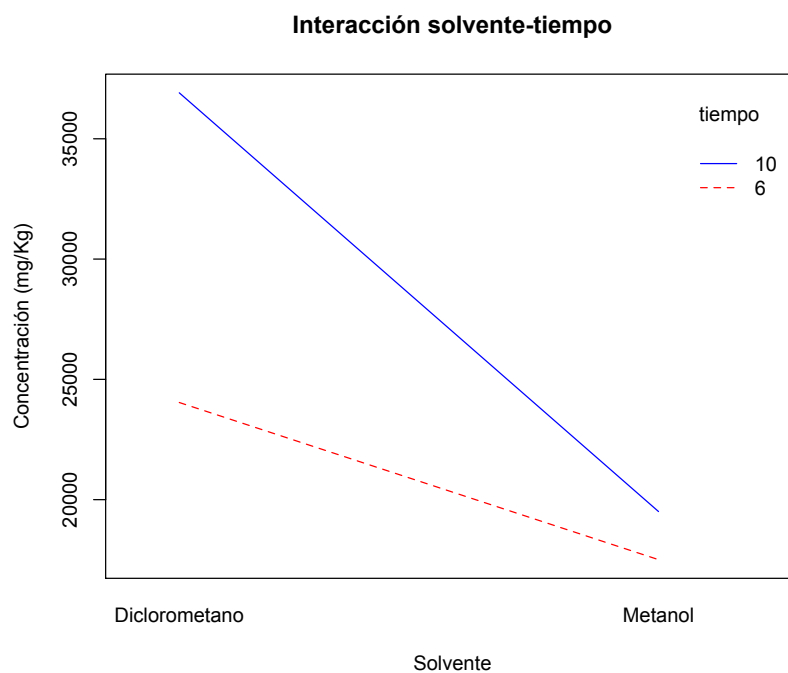


Figura 2. Gráfica de interacción solvente-tiempo

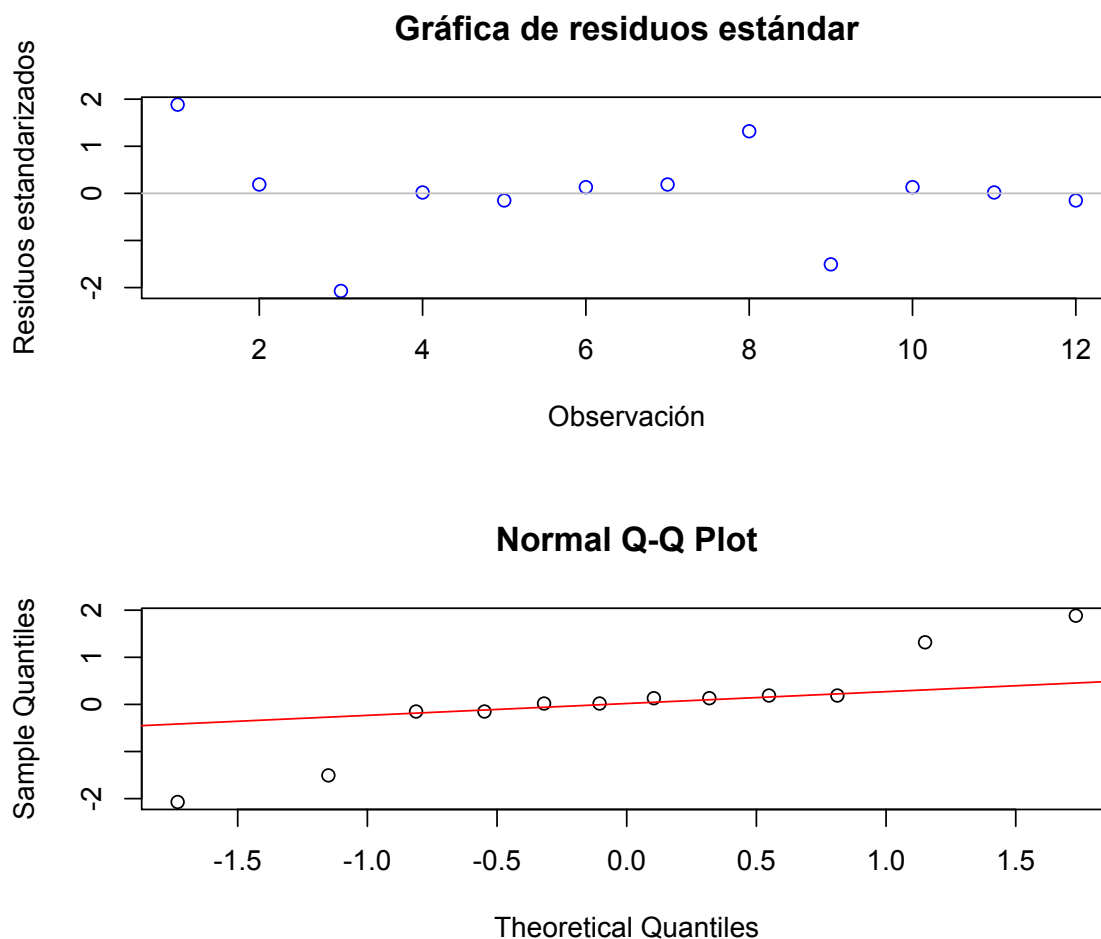


Figura 3. Gráfica de residuos y normalidad.

VI. CONCLUSIÓN

Con base en el diseño factorial 2^2 se pudo determinar que el tipo de solvente y el tiempo sí influyen en la cantidad de extracción de petróleo y que la mejor combinación de niveles de cada uno de ellos es el Diclorometano a 10 horas ya que esta combinación produce la mayor extracción de petróleo del suelo contaminado.

VII. REFERENCIAS

- Montgomery, D. C. (1991). Diseño y Análisis de Experimentos. México: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Gutiérrez, H.; De la Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. Segunda Edición. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Escalante, E. J. (2014). Diseño y Análisis de Experimentos. México. Editorial LIMUSA.
- Morales, C.M. & Méndez, C. (2018). Normalización de curvas de calibración y su aplicación en la determinación de hidrocarburos totales del petróleo (HTP). Revista Técnica de Ingeniería, Universidad de Zulia, Venezuela.
- R Core Team (2019). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

IMPORTANCIA Y EVOLUCIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS EN EPIDEMIOLOGÍA

Alejandro Peregrino Pérez
Mirna Valenzuela Domínguez

I. RESUMEN

Este artículo tiene el objetivo de mostrar la importancia de los modelos matemáticos en la comprensión de la dinámica de transmisión de las enfermedades infecciosas. Se muestra el modelo básico SIR y se muestran algunas simulaciones para entender la dinámica de una epidemia. Para tal fin se revisaron las publicaciones internacionales y nacionales sobre el tema a través de medios digitales.

II. INTRODUCCIÓN

La epidemiología es una disciplina científica que estudia la distribución, frecuencia, determinantes, relaciones, predicciones y control de los factores relacionados con la salud y enfermedad en poblaciones humanas [16].

La epidemiología analiza los diferentes tipos de enfermedades para desarrollar planes de prevención y estrategias, tales como la vacunación o la cuarentena. Además, intenta determinar cuál será el número total o el número máximo de infectados en un determinado momento.

Epidemias en la historia

Una epidemia es una enfermedad que ataca a un gran número de personas o de animales en un mismo lugar y durante un mismo periodo de tiempo. Si la epidemia se extiende a distintos países se llama *pandemia*. Los motivos por los que una enfermedad se extiende en una población son variados, puede ser debido a las malas condiciones de salud, vida o higiene en una determinada zona. También puede deberse a desastres naturales o causados por el ser humano.

A continuación, presentamos las epidemias y pandemias más importantes de la historia y algo de información sobre ellas:

- **Viruela.** Se cree que a través de la historia la viruela ha matado aproximadamente a 500,000,000 de seres humanos y ha dejado a millones de personas desfiguradas. Apareció en el año 10,000 a.C. y el último caso registrado fue en Somalia en 1977 [9].
- **Sarampión.** Es la segunda mayor pandemia de la historia. Se conoce desde hace más de 3000 años y todavía no ha sido erradicada, solamente se puede prevenir el contagio.
- **Gripe Española.** A diferencia de las anteriores que causaron las muertes a lo largo de los siglos, esta pandemia provocó todas las muertes entre 1918 y 1920. El nombre no se debe a que se dieran los primeros casos en España sino a que fue el primer país en informar.
- **Peste negra.** Ha sido la pandemia de peste más letal la historia. Apareció a mediados del siglo XIV y su último brote fue a principios del siglo XVIII.
- **Virus de la Inmunodeficiencia Humana adquirida (SIDA).** Esta enfermedad en sí no es la que provoca las muertes, sino que destruye el sistema inmunológico de la persona, lo que hace que cualquier enfermedad pueda provocar la muerte. Apareció en el año 1981 y no se conoce cura contra ella.
- **Plaga de Justiniano.** Esta pandemia empezó en el siglo VI y terminó en el siglo VIII.
- **Tercera Pandemia.** Es la tercera pandemia de peste bubónica. Comenzó en el siglo XIX y estuvo activa hasta 1959.
- **Tifus.** Se cree que llegó a Europa a principios del siglo XVIII y aunque no está erradicada no supone, actualmente, un gran peligro.
- **Cólera.** Esta enfermedad cuenta con tres grandes pandemias ocurridas en el siglo XIX y epidemias muy extensas en el siglo XX. Sigue presente en la actualidad.
- **Gripe de Hong Kong (H3N2).** Ocurrió en 1968 y es uno de los motivos por los que salta la alarma cada vez que se habla de gripe debido a las muertes que produjo.

En años pasados la epidemia de la que más se habló fue el **ébola**.

Una vez que en una zona se produce una epidemia, la Organización Mundial de la Salud declara que esta zona está libre de la enfermedad cuando trascurren 3 años sin que se dé ningún caso.

Los modelos matemáticos en epidemiología

El objetivo básico de la modelización matemática es la traducción de los problemas que aparecen en un determinado ámbito científico o tecnológico al lenguaje matemático, de tal forma que el análisis teórico y numérico que se hace de los mismos proporciona información para entender mejor los mecanismos que rigen el fenómeno en cuestión. Se trata pues de una herramienta de investigación que puede ser considerada como un complemento a la teoría y experimentación en la investigación científica.

El primer modelo epidemiológico de carácter matemático se remonta a varios siglos atrás cuando en 1760 D. Bernoulli propuso un modelo para el estudio de la propagación de la viruela [4]. No obstante, podemos afirmar que el estudio y desarrollo sistemático de estos modelos no se inicia hasta principios del siglo XX. Así, en 1906 W.H. Hamer propone un modelo discreto en el tiempo para estudiar la propagación del sarampión [10], siendo éste el primero en el que se sugiere que la incidencia de una epidemia (número de nuevos infectados por unidad de tiempo) depende del producto entre los individuos susceptibles y los infecciosos. Este es el llamado principio de acción de masas que establece que la tasa de propagación de la epidemia se supone proporcional al producto de la densidad de individuos susceptibles por la densidad de individuos infecciosos. Por otro lado, en 1911, R. Ross (premio Nobel en 1902 por sus trabajos sobre la malaria) desarrolla un modelo matemático basado en ecuaciones diferenciales que intenta predecir el comportamiento de una epidemia de malaria [19].

La Epidemiología Matemática moderna surge a finales del primer cuarto del siglo XX con el trabajo de W.O. Kermack y A.G. McKendrick [14]. En este último se presenta un modelo matemático basado en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que simula la propagación de la peste bubónica acaecida en Londres desde 1665 a 1666 y que tuvo un saldo de muertes del 20% de la población. Los métodos y resultados propuestos en él ya fueron sugeridos de alguna manera por R. Ross [20] y R. Ross y H.P. Hudson [12]. Su característica fundamental es que se trata del primer modelo compartimental en el que la población es dividida en tres compartimentos o clases diferentes: individuos susceptibles, individuos infecciosos e individuos recuperados o muertos. La principal aportación de este trabajo es la introducción del Teorema Umbral que permite determinar cuándo una enfermedad se convierte en epidémica: este hecho se produce cuando el número de individuos inicialmente susceptibles es mayor que un determinado valor umbral. A partir de la publicación del trabajo de W.O. Kermack y A.G. McKendrick y de la posterior formalización matemática de casos más complejos [9,12] han ido apareciendo en la literatura especializada multitud de modelos matemáticos centrados en el estudio de una amplia variedad de enfermedades infecciosas: tuberculosis [21,23], meningitis meningocócica [21], gripe A(H1N1) [3,7], enfermedad de Chagas [7], SARS [13,15], viruela [6] SIDA [22,23], cólera [5,17], malaria [2], etc.

Descripción de un modelo matemático

Existen diferentes factores dentro de una enfermedad que no permiten estudiarlas de la misma forma, como son:

- **El modo de transmisión.** Algunas se transmiten de persona a persona, como en el caso del SIDA. Otras se transmiten a través del medio ambiente, como el Cólera. Un tercer grupo se transmiten mediante el uso de agentes (normalmente insectos) que son infectados por humanos e infectan a otros humanos, como la malaria.
- **Los agentes infecciosos.** Son microorganismos capaces de producir una infección o una enfermedad infecciosa, influyen en los diferentes estados por los que pasa.
- **La población afectada.** Dependiendo de la característica de la población:
 - a) Si hay inmigración, emigración, muertes y nacimientos, o si se toman en cuenta.
 - b) Del estado de la enfermedad.
 - c) De los posibles factores que afectan según la edad o el sexo.
- **Los estados por los que puede pasar un individuo.** Los posibles estados son:
 - a) Susceptibles (**S**). Individuos sanos y que pueden contraer la enfermedad.
 - b) Expuestos (**E**). Individuos infectados pero que no pueden contraer la enfermedad.
 - c) Infectados (**I**). Individuos infectados y que pueden contagiar a otros.
 - d) Resistentes (**R**). Individuos resistentes a la enfermedad, normalmente la han superado o están vacunados.
 - e) Portadores (**M**). Individuos que portan la enfermedad, pero puede que no la padezcan nunca.

El número reproductivo básico R_0

Para hacer un modelo matemático tenemos que distinguir entre:

- **Epidemia.** Prevalece únicamente un determinado tiempo o bajo ciertas circunstancias.
- **Endemia.** Prevalece durante mucho tiempo.

Para saber si una epidemia será o no endémica se define el siguiente indicador.

El número reproductivo básico R_0 . Se define como el promedio de infecciones secundarias que ocurren cuando un individuo infeccioso es introducido en una población susceptible. La cantidad R_0 es de gran importancia en epidemiología, ya que indica si la infección se va a extender. Es la clave para entender por qué los programas de vacunación son adecuados.

El número reproductivo básico R_0 se define matemáticamente como:

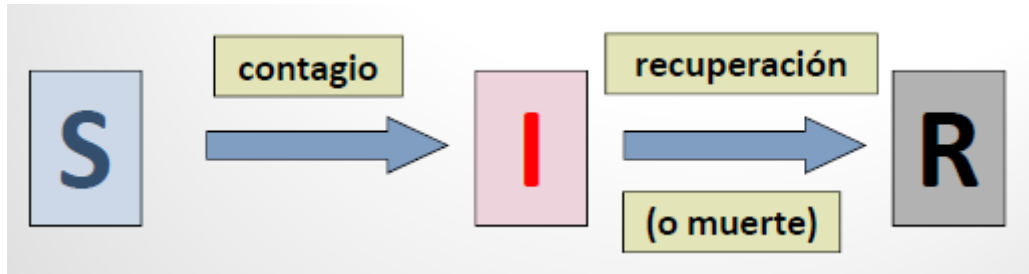
$$R_0 = \int_0^{\infty} b(a) F(a) da$$

donde $F(a)$ es la probabilidad de que un nuevo infectado continúe infectando hasta el tiempo a y $b(a)$ es el número medio de nuevos infectados producido por un individuo infectado por unidad de tiempo si éste permanece infectado por un tiempo a .

Modelo sir para epidemias

En 1927, Kermack y McKendrick crearon un modelo donde consideraban una población con sólo tres tipos de estados: Susceptible (S), Infectados (I) y Resistentes (R), conocido como modelo SIR. Este tipo de modelo es adecuado cuando los agentes infecciosos son virus.

El esquema que representa el modelo SIR es el siguiente:



El planteamiento matemático del modelo SIR para una epidemia está dado por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales con valores iniciales

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= -\alpha SI, \\ \frac{dI}{dt} &= \alpha SI - \beta I, \\ \frac{dR}{dt} &= \beta I,\end{aligned}$$

con las siguientes condiciones iniciales:

$$S(0) = S_0 > 0, \quad I(0) = I_0 > 0, \quad R(0) = R_0 > 0,$$

Los parámetros representan lo siguiente:

$\alpha > 0$, es la tasa de infección con la que un individuo sano S se infecta al tener contacto con un infeccioso I . El número de Infectados aumenta con la misma tasa.

$\beta > 0$ es la tasa de recuperación de los infectados I , el número de recuperados aumenta con la misma tasa.

El tiempo de incubación es despreciable: un susceptible, cuando se infecta inmediatamente se vuelve infeccioso.

Los valores de $S(t)$, $I(t)$ y $R(t)$ están normalizados. Es decir están el intervalo $[0, 1]$ y representan los porcentajes de cada tipo de individuo con respecto al total de la población. También se considera la población constante, es decir $S(t) + I(t) + R(t) = 1$. En este modelo las muertes y nacimientos son despreciables.

Un estudio matemático completo de este modelo lo podemos encontrar en [1, 11]]. Aquí sólo daremos los resultados y una descripción de éstos de manera que, sean comprensibles para cualquier lector.

Para empezar se tiene que el número reproductivo básico es $R_0 = \frac{\alpha}{\beta}$.

Presentamos dos simulaciones en MATLAB para una población de 120 habitantes y suponiendo que inicialmente hay 90 personas susceptibles y 30 personas infectadas. Para la primera usamos los parámetros $\alpha = 0.5$ y $\beta = 0.2$, es decir $R_0 = 2.5 > 1$.

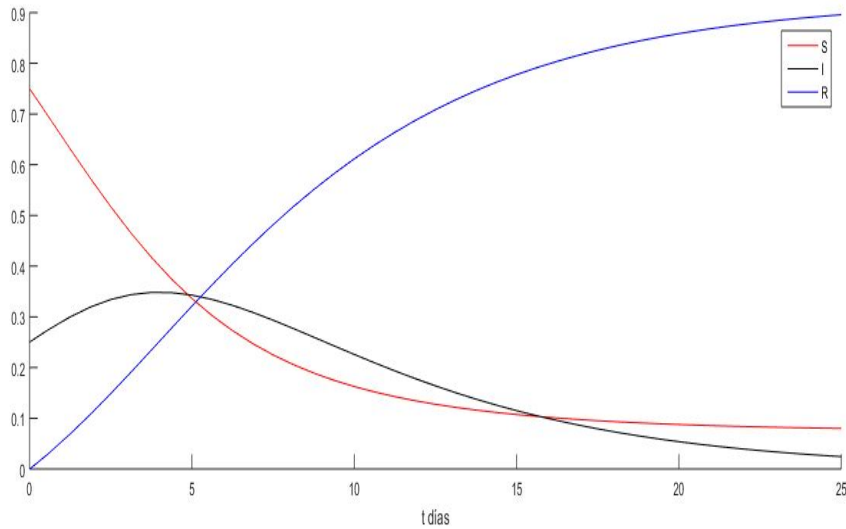


Figura 2.1: $R_0 = 2.5$, con $\alpha = 0.5$ y $\beta = 0.2$

Notemos de la figura 2.1 que si $R_0 > 1$ la epidemia puede ser endémica ya que el número de infectados supera al de susceptibles. Sin embargo, podemos ver que al final la epidemia desaparece.

Para la segunda simulación usamos los parámetros $\alpha = 0.3$ y $\beta = 0.4$, es decir $R_0 = 0.75 < 1$.

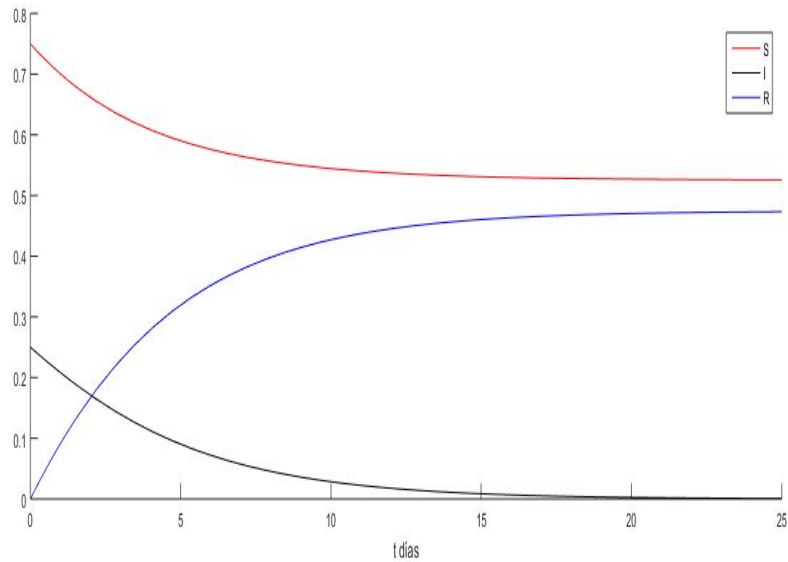


Figura 2.2: $R_0 = 0.75$, con $\alpha = 0.3$ y $\beta = 0.4$

De la figura 2.2 podemos notar que si $R_0 < 1$ la epidemia acaba desapareciendo rápidamente ya que el número de infectados es menor que el de susceptibles.

Un análisis matemático completo del modelo tiene como resultado principal

Teorema. *En un modelo SIR sin nacimientos ni muertes la enfermedad acaba desapareciendo, por lo que dicho modelo corresponde a una epidemia no endémica en la que se cumple:*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = 0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = S_{\infty}, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 1 - S_{\infty},$$

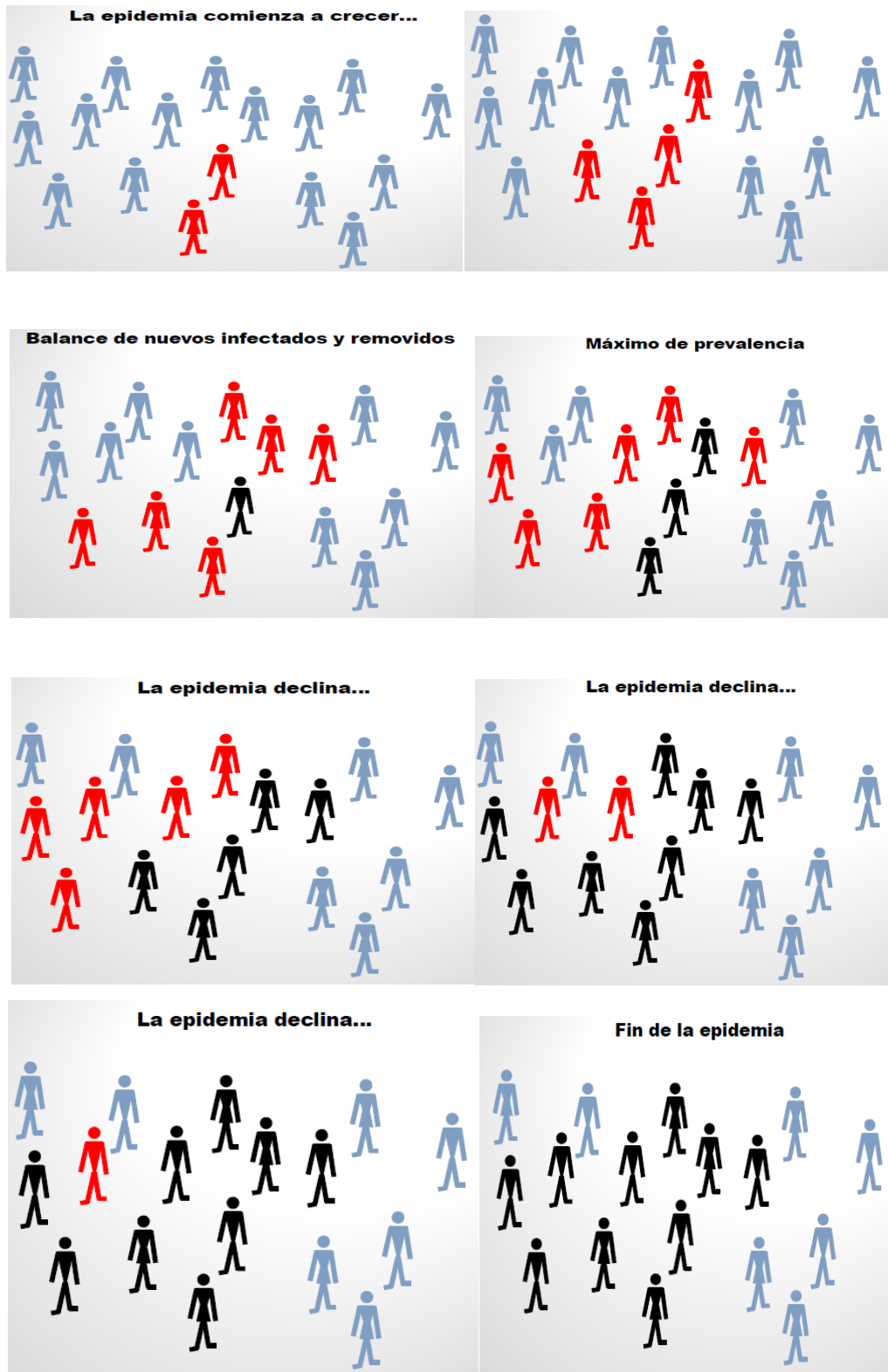
Con el correspondiente estado de equilibrio

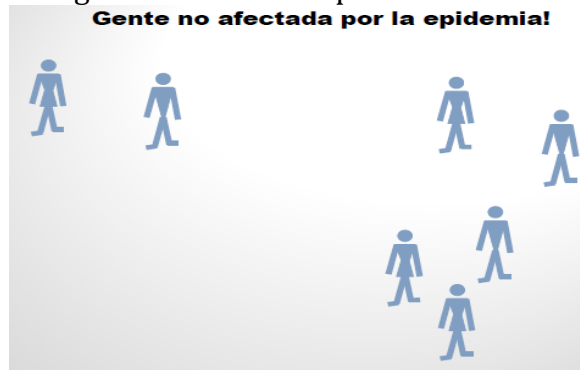
$$(S_{\infty}, 0, 1 - S_{\infty})$$

En el teorema S_{∞} representa la cantidad máxima de susceptibles que terminan siendo infectados.

El siguiente diagrama representa el comportamiento de una epidemia para el modelo SIR







Modelo sir para endemias

Consideremos ahora una enfermedad endémica. A diferencia de una epidemia donde asumimos que dura poco tiempo, en el caso de una endemia la enfermedad prevalece mucho más tiempo. En este tipo de modelos se consideran los nacimientos y muertes, naturales o por enfermedad.

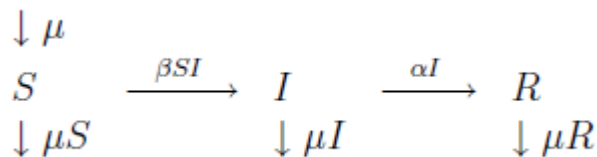
Sin muerte por enfermedad

En este caso consideramos sólo nacimientos y muertes naturales. Este tipo de modelos son útiles para enfermedades con baja mortalidad.

De nuevo se considera una población constante y asumimos que

$$S(t) + I(t) + R(t) = 1.$$

El esquema del modelo en este caso está dado por



Y las ecuaciones diferenciales asociadas al modelo son

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dt} &= -\beta SI + \mu(1 - S), \\
 \frac{dI}{dt} &= \beta SI - \alpha I - \mu I, \\
 \frac{dR}{dt} &= \alpha I - \mu R
 \end{aligned}$$

Donde β y α representan el número medio de contactos adecuados y la proporción de individuos que se recuperan por unidad de tiempo, respectivamente. El parámetro $\mu > 0$, representa la tasa de natalidad/mortalidad por causas naturales. Consideramos que el tiempo de vida promedio se ubica en los 75 años, por lo tanto

$$\mu = \frac{1}{(75)(365)},$$

Lo que equivale a suponer que cada año nace/muere una persona de cada 75. Como consideramos que la población permanece constante, la tasa de natalidad es la misma que la de mortalidad. Y las condiciones iniciales son las mismas

$$S(0) = S_0 > 0, \quad I(0) = I_0 > 0, \quad R(0) = R_0 > 0,$$

Para este caso $R_0 = \frac{\beta}{\alpha + \mu}$ y se tiene el resultado principal [9].

Teorema. *En un modelo SIR con nacimiento y muerte natural la enfermedad puede ser o no endémica dependiente del valor del parámetro R_0 .*

- a) *Si $R_0 < 1$ la enfermedad no es endémica, por lo que tiende a desaparecer, es decir $\lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = 0$, con el siguiente estado de equilibrio $(1, 0, 0)$.*
- b) *Si $R_0 > 1$ la enfermedad puede ser o no endémica. Cuanto mayor sea el valor de R_0 más probabilidades hay de que sea endémica. Si no se da la endemia, el punto de equilibrio es el anterior, en caso contrario es el siguiente $\left(\frac{\alpha + \mu}{\beta}, \frac{\mu(\beta - \alpha - \mu)}{\beta(\mu + \alpha)}, \frac{\alpha(\beta - \alpha - \mu)}{\beta(\mu + \alpha)}\right)$.*

Por tanto, puede darse una epidemia y no una endemia o, en caso contrario, que la endemia se convierta en epidemia dependiendo del valor de R_0 .

Existen otras variantes del modelo SIR donde se consideran muerte por enfermedad y población variable (por emigración o migración), vacunación y como comentamos al principio una gran variedad de enfermedades modeladas a partir de estos modelos básicos.

III. CONCLUSIONES

El empleo de modelos matemáticos ha crecido en grado significativo en los últimos años y son de gran ayuda para idear medidas eficaces de control y erradicación de las enfermedades infecciosas. Aunque las matemáticas son exactas, la modelización matemática no es exacta, pero gracias a los modelos matemáticos se puede predecir la durabilidad de una epidemia o el número de contagios que puede llegar a haber.

Ya sea viéndolo del lado sanitario, del lado estadístico o del lado económico podemos decir que las matemáticas son una gran herramienta para resolver problemas de la vida cotidiana.

IV. REFERENCIAS

- Allman E. S y Ehodes J. A. *Mathematical Models in Biology*. Cambridge University press, Cambridge, 2014, cap 7, pág 279-314.
- Andrews JR, Basu S. *Transmission dynamics and control of cholera in Haiti: an epidemic model*. Lancet 2011; 377: 1248-55
- Balcan D, Hu H, Gonçalves B, Bajardi P, Poletto Ch, Ramasco JJ, et al. *Seasonal transmission potential and activity peaks of the new influenza A(H1N1): a Monte Carlo likelihood analysis based on human mobility*. BMC Med 2009; 7: 45.
- Bernoulli D. *Essai d'une nouvelle analyse de la mortalité cause par la petite vérole, et des avantages de l'inoculation pour la prévenir*. Paris: Memoires de mathématiques et de physiques tirées des registres de l'Academie Royale des Sciences, de l'année 1760.p. 1-45.
- Capasso V, Paveri-Fontana SL. *A mathematical model for the 1973 cholera epidemic in the European Mediterranean region*. Rev Epidemiol Sante Publique 1979; 27:121-32.
- Choi BC, Pak AW. *A simple approximate mathematical model to predict the number of severe acute respiratory syndrome cases and deaths*. J Epidemiol Community Health 2003; 57: 831-5. (Erratum in: J Epidemiol Community Health 2004; 58: 531).
- Coburn BJ, Wagner BG, Blower S. *Modeling influenza epidemics and pandemics: insights into the future swine flu (H1N1)*. BMC Med 2009; 7: 30.
- Coen PG, Cartwright K, Stuart J. *Mathematical modelling of infection and disease due to Neisseria meningitidis and Neisseria lactamica*, Int J Epidemiol 2000; 29: 180-8.
- Diekmann O, Heesterbeek JAP. *Mathematical Epidemiology of Infectious Diseases*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- Hamer WH. *Epidemic disease in England*. Lancet 1906; 1: 733-39
- Heesterbeek J. A. P y Dietz K, *The concept of R_0 in epidemic theory*, statica Neerlandica, 1996, Vol. 50, pág, 89-110
- Hethcote HW. *Qualitative analyses of communicable disease models*. Math Biosci 1976; 28: 335-356.
- Inaba H, Sekine H. *A mathematical model for Chagas disease with infection-age-dependent infectivity*. Math Biosci 2004; 190: 39-69.
- Kermack WO, McKendrick AG. *Contributions to the mathematical theory of epidemics, part I*. Proc Roy Soc Edin A 1927; 115: 700-21.
- Kwok KO, Leung GM, Lam WY, Riley S. *Using models to identify routes of nosocomial infection: a large hospital outbreak of SARS in Hong Kong*. Proc Biol Sci 2007; 274: 611-7
- Meza M. J. *Modelos Epidemiológico "marco teórico"*, <http://modelosepidemiologicos.bolgspot.com.es/2011/12/modelos-epidemiologicos-marco-teorico.html>, 2011
- Mesa-Mazo MJ, Vergaño-Salazar JG, Sánchez-Botero CE, Muñoz-Loaiza A. *A mathematical model representing HIV/AIDS transmission dynamics in a sexually-active population*. Rev Salud Pública (Bogota) 2010; 12: 308-16.
- Ohkusa Y, Taniguchi K, Okubo I. *Prediction of smallpox outbreak and evaluation of control-measure policy in Japan, using a mathematical model*. J Infect Chemother 2005; 11: 71-80.
- Ross R. *The prevention of Malaria*. 2nd ed. Londres: Murray; 1911.
- Ross R, Hudson HP. *An application of the theory of probabilities to the study of a priory pathometry, part III*. Proc Roy Soc Lond A 1917; 93: 225-240.
- Waalder H, Geser A, Andersen S. *The use of mathematical models in the study of the epidemiology of tuberculosis*, Am J Public Health Nations Health 1962; 52: 1002-13.
- Wasserstein-Robbins F. *A mathematical model of HIV infection: Simulating T4, T8, macrophages, antibody, and virus via specific anti-HIV response in the presence of adaptation and tropism*. Bull Math Biol 2010; 72: 1208-53.

División Académica de Ciencias Básicas

Wu P, Lau EH, Cowling BJ, Leung CC, Tam CM, Leung GM. *The Transmission Dynamics of Tuberculosis in a Recently Developed Chinese City*, PLoS One 2010; 5: e10468.

DISEÑO DE UNA PLATAFORMA DE TRABAJO PARA EL ESTÁNDAR 802.11

Hortensia Almaguer Cantú¹

Rafael Chablé Candelero²

Juan Roberto Hernández Garibay³

Jorge Omar Vázquez Romero⁴

Jhonatan Vázquez Torres⁵

I. RESUMEN

En la actualidad las redes de sensores han tenido un éxito en la implementación de numerosas tareas que van desde la eficiencia energética hasta la domótica, pasando por la medicina, sensores ambientales, automoción y entornos de seguridad entre otros. Entre las características propias de las redes de sensores existe una de vital importancia que es la de consumo energético. El consumo energético es uno de los factores más sensibles debido a que tienen que conjugar autonomía con capacidad de proceso, ya que actualmente cuentan con una unidad de energía limitada.

Un nodo sensor tiene que contar con un procesador de consumo muy bajo así como de un transceptor radio con la misma característica, a esto hay que agregar un software que también conjugue esta característica haciendo el consumo aún más restrictivo. Con respecto a los estudios realizados entorno al consumo energético, éstos se basan en su mayoría a modos Ad-hoc y son llevados a cabo en mecanismos de simulación como Opnet, NS3 o soluciones experimentales poco configurables ya estandarizados como *Iperf* o *Netlink*.

1 Profesor Investigador DACB-UJAT hortensia.almaguer@ujat.mx

2 Profesor Investigador DACB-UJAT rafael.chable@ujat.mx

3 Profesor Investigador DAIS-UJAT juanr.hernandez@ujat.mx

4 Profesor Investigador DACB-UJAT omar.vazquez@ujat.mx

5 Estudiante LCC-DACB-UJAT

II. INTRODUCCIÓN

El consumo de energía dentro de estándar 802.11 lleva un tiempo siendo estudiado, eso lo demuestran los numerosos artículos que existen para su consulta. Aspectos como mejorar la eficiencia energética con diferentes métodos, bajar el consumo de potencia y el estudio de la transmisión de paquetes reduciendo tiempos y potencia para su transmisión, son algunos de los ejemplos de los estudios realizados hasta ahora.

Entre las características que mas preocupan de la portabilidad se encuentran, el consumo de potencia, la pérdida de información, pérdidas por interferencia, regulaciones de frecuencia restrictivas, rangos bajos de transmisión, mayor retardo y jitter alto, baja seguridad y el uso de un medio compartido, entre otros.

El consumo de potencia es uno de los efectos de portabilidad mas estudiados, ya que debido a ésta el consumo de energía se incrementa echando mano a los dispositivos de almacenamiento como lo son las baterías.

Con respecto a los estudios realizados entorno al consumo energético, éstos se basan en su mayoría a modos Ad-hoc y son llevados a cabo en mecanismos de simulación como Opnet, NS2 o soluciones experimentales poco configurables ya estandarizados como Iperf o Netlink. Este proyecto permitirá calibrar un mecanismo de trabajo experimental para poder realizar modificaciones desde el kernel a traves de llamadas IOCTL, a través de Madwifi.

III. OBJETIVOS Y METAS

Objetivo

Desarrollar una plataforma en modo infraestructura donde se utilicen llamadas IOCTL que permitan el estudio de algoritmos que manejen el consumo de energía.

Metas

1. Implementación de la plataforma en modo infraestructura.
2. Desarrollo del software que maneje llamadas IOCTL al Kernel en Linux .
3. Análisis teórico de transmisión para cada escenario planteado.
4. Comparación entre el análisis teórico y las pruebas experimentales.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

El modelo experimental será desarrollado en una plataforma configurable, para ello se instalaron dos equipos con la tecnología 802.11g con una topología infraestructura.

La tarjeta de red inalámbrica que se utilizó es la DWL-G520, con chipset Atheros AR5001X y espaciados dos metros entre sí.

Se utilizarán llamadas *IOCTL* que a través de MadWifi (Multiband Atheros Driver for Wireless Fidelity) para poder modificar los parámetros del kernel.

MadWifi es uno de los controladores WLAN más avanzadas y disponibles hoy en día para Linux. Se trata de un controlador de dispositivo de código abierto para los chipsets Atheros inalámbrica. Utiliza una pila de llamadas *IOCTL* para establecer u obtener la tasa y potencia de transmisión para una interfaz y estos pueden ser utilizados en función de cada paquete. La plataforma queda como se muestra en la **Figura 1**.

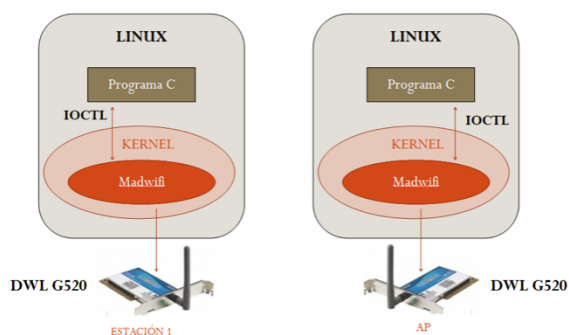


Figura 1. Diseño de la plataforma de trabajo en modo infraestructura

Se utilizará el canal 6 (2.432Mbps), de 14 canales posibles para la comunicación entre ambos elementos. Por dicho canal el punto de acceso enviará una trama Beacon cada 1000 ms. Por otro lado la estación hará uso de la norma 802.11e para el envío de sus tramas de datos asignando la prioridad Best Effort a cada uno de los paquetes que serán enviados desde la estación hasta su punto de acceso. Estos paquetes serán enviados cada 100 milisegundos.

El **tiempo** es el parámetro óptimo que servirá como referencia, ya que es fundamental en el sistema presentado y sirve como base de comparación en otros métodos teóricos y de simulación para poder demostrar la fiabilidad de nuestra plataforma. Se mide el tiempo de transferencia completa experimentalmente. Dicho tiempo se define como el tiempo transcurrido desde que el driver introduce una trama en cola hasta que se recibe el asentimiento de dicho paquete por parte del acces point. Se toman 300 muestras de este valor (tiempo de transferencia de 300 paquetes) proporcionadas por el driver, tras modificar su código fuente y recopiladas por un software de más alto nivel a través de comandos *IOCTL*. Junto a las 300 muestras tomaremos parámetros importantes como el número de reintentos, el tamaño del paquete y el número de secuencia del paquete que nos ayudarán en la realización de las estadísticas.

El procedimiento de obtención de estas muestras es como se muestra:

- Se inician los dos equipos estación y punto de acceso, se espera un pequeño tiempo para que pueda llevarse a cabo las tareas de asociación entre las estaciones.
- Después iniciamos el envío de las tramas cada 100ms a través de un software en C++. Pasados los primeros 30seg. (en los que obtenemos 300 muestras) tenemos el primer informe de estas 300 muestras junto con sus tres parámetros asociados. Con el objetivo de obviar tramas iniciales de gestión en nuestros resultados este primer informe será omitido y esperaremos el segundo; tras otros 30seg. de espera, como se muestra en la **Figura 2**.
- Mediante otra tarjeta PCI (Realtek rtl8185) instalada en el punto de acceso monitorizaremos el tráfico que está en el canal 6 mediante la herramienta airodump-ng.

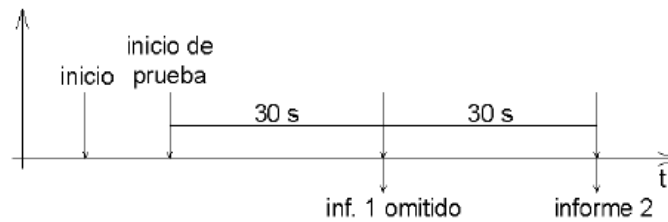


Figura 2. Arranque de la toma de muestras.

Debido al entorno en el que nos encontramos el canal 6 no está libre de tramas ajenas a nuestro sistema mismas que podemos considerar como ruido. Estas tramas son generalmente aleatorias siendo las más frecuentes Probe Request y Probe Response. Intentando caracterizar dicho tráfico se observa mediante el monitoreo con airodump-ng en el periodo de una prueba (30 seg) una media de 12 Probe Request enviadas en pares y con una PSDU de 49 bytes. Además en ocasiones aleatorias se responde a estas peticiones con sucesivas tramas Probe Response desde el punto de acceso con una PSDU de 114 bytes.

Conocido el método de obtención de muestras, realizaremos en cuatro ocasiones este procedimiento modificando el régimen binario y el tamaño del paquete para obtener una visión más global del comportamiento y fiabilidad del sistema.

Se plantean cuatro escenarios y a continuación cada uno de sus resultados:

A. Régimen Binario a 54 Mbps y paquete con PSDU de 80 bytes.

Tabla 1. Análisis de las estadísticas de la plataforma A

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

	Número	Porcentaje (%)
Muestras totales:	280	----
Mediana:	140	----
Muestras anómalas (mayores de 160)	24	8,6
Muestras anómalas debidas a Beacon	9	3,2
Muestras anómalas debidas a Probe Request	2	0,7
TOTAL		
Muestras anómalas justificadas	11	3,9
Muestras anómalas injustificadas	13	4,6
Muestras justificadas	267	95,4

Justificamos el 45% de las muestras anómalas debido a la aparición de tramas Beacon y Probe Request

- Retraso máximo producido por la trama beacon: 1590 μ s.
- Retraso máximo producido por trama Probe Request: 205 μ s.

B. Régimen Binario a 54 Mbps y paquete con PSDU de 800 bytes.

Tabla 2. Análisis de las estadísticas de la plataforma B

	Número	Porcentaje (%)
Muestras totales:	288	----
Mediana:	244	----
Muestras anómalas (mayores de 260)	30	10.4
Muestras anómalas debidas a Beacon	8	2.8
Muestras anómalas debidas a Probe Request	6	2.1
TOTAL		
Muestras anómalas justificadas	14	4.9
Muestras anómalas injustificadas	16	5.6
Muestras justificadas	267	94.4

Justificamos el 47% de las muestras anómalas debido a la aparición de tramas Beacon y Probe Request

- Retraso máximo producido por la trama beacon: 1660 μ s.
- Retraso máximo producido por trama Probe Request: 1245 μ s.

C. Régimen Binario a 6 Mbps y paquete con PSDU de 80 bytes.

Tabla 3. Análisis de las estadísticas de la plataforma C

	Número	Porcentaje (%)
Muestras totales:	295	----
Mediana:	258	----
Muestras anómalas (mayores de 260)	50	16.9
Muestras anómalas debidas a Beacon	14	4.7
Muestras anómalas debidas a Probe Request	5	1.7
Muestras anómalas debidas a Probe Response	3	1
Muestras anómalas debidas a otras tramas en el canal	2	0.7
TOTAL		
Muestras anómalas justificadas	24	8.1
Muestras anómalas injustificadas	26	8.8
Muestras jutificadas	269	91.2

Justificamos el 48% de las muestras anómalas debido a la aparición de tramas Beacon y Probe Request y otras.

- Retraso máximo producido por la trama beacon: 1432 μ s.
- Retraso máximo producido por trama Probe Request: 2027 μ s.
- Retraso máximo producido por trama Probe Response: 1185 μ s.
- Retraso máximo producido por otras tramas aleatorias 512 μ s.

D. Régimen Binario a 6 Mbps y paquete con PSDU de 800 bytes.

Tabla 4. Análisis de las estadísticas de la plataforma D

	Número	Porcentaje (%)
Muestras totales:	286	----
Mediana:	1217	----
Muestras anómalas (mayores de 260)	27	9.4
Muestras anómalas debidas a Beacon	6	2.1
Muestras anómalas debidas a Probe Request	1	0.3
TOTAL		
Muestras anómalas justificadas	7	2.4
Muestras anómalas injustificadas	20	7
Muestras jutificadas	266	93

Justificamos el 26% de las muestras anómalas debido a la aparición de tramas Beacon y Probe Request.

- Retraso máximo producido por la trama beacon: 1055 μ s.
- Retraso máximo producido por trama Probe Request: 27 μ s.

Definiendo muestras anómalas como una muestra alejada sustancialmente de la mediana.

V. RESULTADOS

El siguiente análisis teórico tiene como objetivo calcular el tiempo de transferencia completo de un paquete para cada escenario siguiendo fielmente la norma 802.11g. Según esta norma el procedimiento durante la transmisión de un paquete, sin la utilización del mecanismo RTS-CTS, se muestra en la **Figura 3**.

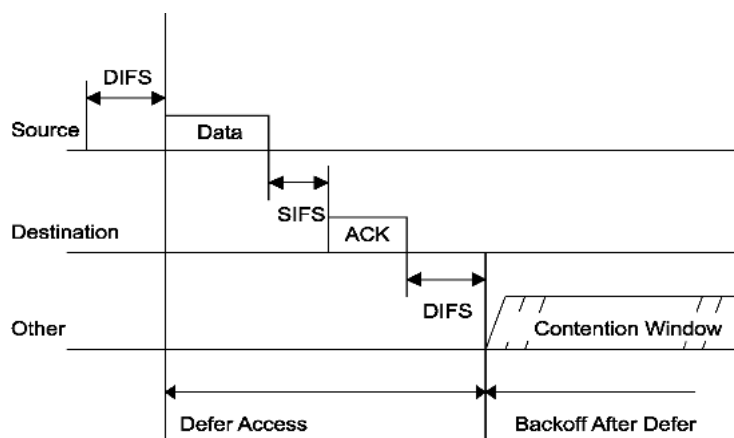


Figura 3. Proceso de transmisión de un paquete sin mecanismo RTS-CTS

Además debemos tener en cuenta que empleamos la norma 802.11e y debemos regirnos por los tiempos interframe (AIFS) que se especifican para cada uno de las categorías de acceso (Background, Best Effort, Video y Voice), **Figura 4**.

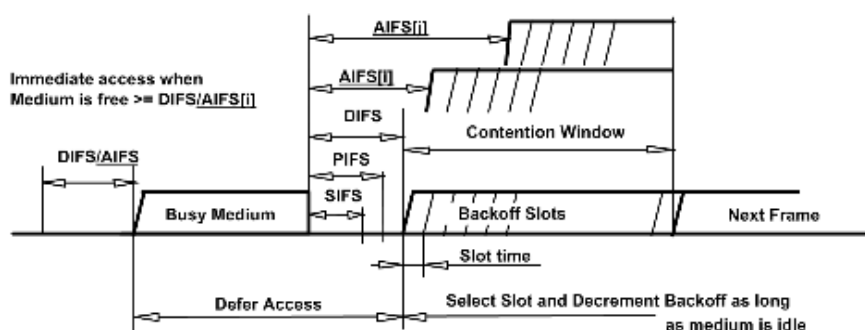


Figura 4. Tiempos AIFS aplicados a las categorías de acceso
De estas dos normas obtenemos que:

$$T_{\text{Transf.}} = T_{\text{backoff}} + AIFS[AC] + T_{\text{x_time}} + SIFS + T_{\text{ack}}$$

Por un análisis previo del cálculo teórico obtenemos los resultados de la **Tabla 5**.

Tabla 5. Tiempos de transferencia teóricos

	80 bytes - 6 Mb	80 bytes - 54 Mb	800 bytes - 6 Mb	800 bytes - 54 Mb
Teórico	257.5	141.5	1217.5	245.5

Descontando el tiempo de backoff (31.5) del cálculo teórico para cada uno de los escenarios, como lo vemos en IEEE Computer Society(2007), Jahanzeb Farooq y Bilal Rauf (2006), Wei Z., Jun S., Jing L., Hai-bin Z. (2006), y Paal E. Engelstad and Olav N. Ostervo (2006); recogiendo además los resultados experimentales y su diferencia obtenemos los resultados que se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Comparación Teórico-Experimental

	80 bytes - 6 Mb	80 bytes - 54 Mb	800 bytes - 6 Mb	800 bytes - 54 Mb
Teórico	226	110	1186	214
Experimental (95%)	258 +/- 3	140 +/- 4	1217 +/- 5	244 +/- 6
Diferencia	32	30	31	30

Podemos observar cómo la diferencia entre el modelo teórico y las pruebas prácticas oscilan entre 30 y 32 μ s, lo que muestra una precisión alta. Esta diferencia es asumible teniendo en cuenta el retraso que provoca el procesamiento del kernel de Linux bajo el que se están llevando a cabo las pruebas. Sin embargo esta diferencia oscilante entre 30 y 32 μ s sugiere que en el caso real de nuestra plataforma, el tiempo de backoff sí se lleva a cabo dentro del proceso de transferencia del paquete (antes del periodo DIFS) pues coincide prácticamente con dicho tiempo (31.5 μ s) ya calculado anteriormente. Teniendo en cuenta este componente en el cálculo teórico, la precisión sería muy alta con una diferencia de 1.5 μ s en el peor de los casos.

VI. DISCUSIÓN

Como vimos en la introducción, la mayoría de los estudios relacionados con el consumo de energía se habían realizado para la topología de Ad-hoc o Punto a Punto, en el presente trabajo se busca que al realizar la plataforma experimental para programar algoritmos mediante Madwifi y llamadas IOCTL se tenga un campo mas abierto hacia las topologías de modo infraestructura o comúnmente llamadas Cliente Servidor.

Esto permitirá abrir un campo más amplio para el desarrollo de algoritmos que trabajen en modo infraestructura y a su vez modificar los parámetros que nos ayuden a el ahorro de energía

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
en dispositivos móviles como lo pueden ser las redes de sensores usadas de manera
demandante en la actualidad.

VII. CONCLUSIONES

Con las pruebas realizadas queda demostrada una fiabilidad aceptable de la plataforma creada bajo la norma 802.11. Se ha decidido estudiar la variable tiempo por su importancia en el objetivo final de esta plataforma y por su sencilla monitorización entre otros motivos. Hemos llevado a cabo pruebas en cuatro escenarios con distintos parámetros, recopilados sus resultados y estudiado sus estadísticas. Por otro lado hemos desarrollado unos cálculos teóricos siguiendo fielmente la normativa para poder realizar una comparativa con los anteriores resultados. En dicha comparación los resultados se asemejan existiendo una diferencia máxima de 32 μ s (sin tiempo de backoff) lo que supone un error al 12% para el caso más desfavorable. En otros escenarios el error llega a oscilar entre el 2% del valor de tiempo. Además la precisión es mayor si tenemos en cuenta el componente backoff en los cálculos teóricos, llegando incluso al 99% de precisión.

VIII.- REFERENCIAS

- IEEE Computer Society (2007), "IEEE Standard for Information technology – Telecommunications and information exchange between systems," IEEE Std 802.11–2007
- Jahanzeb Farooq y Bilal Rauf (2006), "Implementation and Evaluation of IEEE 802.11e Wireless LAN,"
- Wei Z., Jun S., Jing L., Hai-bin Z. (2006), "Performance analysis of IEEE 802.11e EDCA in wireless LAN," Journal of Zhejiang University SCIENCE A ISSN 1009-3095
- Paal E. Engelstad and Olav N. Ostervo (2006), "Queueing Delay Analysys of IEEE 802.11e EDCA"

PROPIEDADES DE LAS PROGRESIONES ARITMÉTICAS

M. C. José del Carmen Alberto Domínguez

Dr. Gerardo Acosta García

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón

I. RESUMEN

Una *progresión aritmética* es una sucesión de números cada uno de los cuales, a excepción del primero, se obtiene sumando al número anterior un número constante llamado *salto* (o *razón*) de la progresión. En este trabajo presentamos una serie de propiedades para las progresiones de números enteros y de naturales, en su mayoría para las progresiones de números naturales. Como resultado principal proporcionamos una condición necesaria y suficiente para que una cantidad finita de progresiones tengan elementos en común. Más aún, veremos que tales elementos forman de nuevo una progresión aritmética.

II. INTRODUCCIÓN

En 1955 H. Furstenberg utilizó progresiones aritméticas de números enteros para construir lo que se llama en Topología General *base para una topología* en $\mathbb{Z}$. Su artículo ([3]) consiste en un párrafo de 12 líneas en el que no se presentan, a detalle, propiedades específicas para tales progresiones.

Más tarde, en 1959 Solomon W. Golomb presentó en [10] una topología en $\mathbb{N}$, la cual también está constituida por progresiones aritméticas, pero de números naturales. Golomb tampoco mostró o enlistó las propiedades que usa de dichas progresiones para dar las demostraciones a sus resultados en ese artículo. Ya antes, en 1953, Morton Brown había presentado algunos de estos hechos sin hacer mención de las progresiones aritméticas y mucho menos de sus propiedades.

Un estudio poco detallado sobre las propiedades que poseen las progresiones aritméticas ha sido realizado por la matemática polaca Paulina Szczuka en los artículos [5], [6], [7], [8] y [9],

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas publicados entre 2010 y 2016. La finalidad de Szczuka en sus trabajos no fue mostrar propiedades para las progresiones, sino más bien presentar propiedades topológicas para dos topologías en $\mathbb{N}$, a saber, *la topología de Golomb* τ_G y *la topología de Kirch* τ_K . Dentro de tales resultados se encuentran implícitamente propiedades para las progresiones aritméticas de números naturales.

Recientemente T. Banakh, J. Mioduszewski y S. Turek presentan en [11] propiedades adicionales para la topología τ_G ; aunque, no mencionan más propiedades específicas para las progresiones aritméticas de números naturales.

Por tanto, hasta el momento no hay un estudio riguroso o detallado sobre las propiedades que poseen las progresiones aritméticas de números enteros y de números naturales, en cambio, el verse involucradas en otras áreas de la matemática, es tan antiguo como el estudio mismo de los números enteros, en especial, dentro de la Teoría de Números.

III. OBJETIVOS Y METAS

Mostramos que la intersección no vacía de una cantidad finita de progresiones aritméticas es de nuevo una progresión aritmética. Además, presentamos una condición necesaria y suficiente para garantizar cuando dichas progresiones tienen intersección no vacía. Escribimos algunas consecuencias de estos resultados.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo utilizamos herramientas de la teoría de números y principalmente propiedades de divisibilidad, expuestas en [1], [4] y [12]. En algunos casos, omitiremos varias demostraciones, pero remitiendo al lector interesado a los textos antes citados.

V. RESULTADOS

Denotamos por $\mathbb{Z}$ y $\mathbb{N}$ al conjunto de los números enteros y de los números naturales, respectivamente. Además, $\mathbb{N}_0 = \mathbb{N} \cup \{0\}$. También denotamos por $\mathbb{P}$ al conjunto de los números primos, y suponemos que $\mathbb{P} \subset \mathbb{N}$. Dados $a, b \in \mathbb{Z}$, en donde al menos uno de ellos es diferente de cero, el símbolo $\langle a, b \rangle$ denota el máximo común divisor de a y b , mientras que $[a, b]$ denota el mínimo común múltiplo de a y b . Si $c, d \in \mathbb{Z}$ y c divide a d , escribimos $c \mid d$. En caso contrario escribimos $c \nmid d$. Si $c, d \in \mathbb{N}$ y $c \mid d$, entonces $c \leq d$. Para cada $a, b \in \mathbb{N}$, consideramos la progresión aritmética:

$$P(a, b) = \{b + an : n \in \mathbb{N}_0\},$$

División Académica de Ciencias Básicas
y si $b \in \mathbb{Z}$, consideramos la progresión:

$$P_F(a, b) = \{b + an : n \in \mathbb{Z}\}.$$

En lo anterior, a representa el salto de las progresiones $P(a, b)$ y $P_F(a, b)$.

También definimos el conjunto

$$M(a) = \{an : n \in \mathbb{N}\}.$$

Notemos que $M(a) = P(a, a)$. Además, por definición de $P_F(a, b)$,

$$z \in P_F(a, b) \text{ si y sólo si } a \mid (z - b).$$

En forma análoga para las progresiones $P(a, b)$ y $M(a)$,

$$x \in P(a, b) \text{ si y sólo si } a \mid (x - b) \text{ y } x \geq b,$$

y

$$c \in M(a) \text{ si y sólo si } a \mid c \text{ y } c \geq a.$$

Comenzamos con una serie de resultados, propios de la Teoría de Números, los cuales son de utilidad en la formulación de propiedades para las progresiones en cuestión, mismas que presentamos en la siguiente sección. Una prueba del resultado siguiente se encuentra en [1].

Teorema 4.1. Sea $p \in \mathbb{P}$. Si $u, v \in \mathbb{Z}$ son tales que $p \mid uv$, entonces $p \mid u$ o bien $p \mid v$.

La prueba del teorema siguiente aparece en el artículo [2].

Teorema 4.2. Supongamos que $b, a_1, a_2 \in \mathbb{Z}$ son tales que $\langle b, a_1 \rangle = \langle b, a_2 \rangle = 1$. Entonces $\langle b, a_1 a_2 \rangle = 1$. En particular, para cada $n \in \mathbb{N}$, $\langle b, a_1^n \rangle = \langle b, a_2^n \rangle = 1$.

Corolario 4.3. Sean $a \in \mathbb{Z}$ y $b_1, b_2, \dots, b_n \in \mathbb{Z}$ tales que $\langle a, b_i \rangle = 1$ para toda $i \in \{1, \dots, n\}$. Entonces

$$\langle a, b_1 b_2 \cdots b_n \rangle = 1.$$

Demostración. Supongamos que $\langle a, b_1 b_2 \cdots b_n \rangle > 1$, es decir existe $p \in \mathbb{P}$ tal que $p \mid a$ y $p \mid (b_1 b_2 \cdots b_n)$. De esto y el Teorema 4.1, se obtiene que $p \mid a$ y $p \mid b_j$ para algún $j \in \{1, \dots, n\}$. Luego, $\langle a, b_j \rangle > 1$, contradiciendo así la hipótesis dada. Por lo cual $\langle a, b_1 b_2 \cdots b_n \rangle = 1$. Esto prueba el corolario (QED).

Teorema 4.4. Supongamos que $a, b, c \in \mathbb{Z}$ son tales que $\langle a, b \rangle = 1$. Entonces, si $a \mid c$ y $b \mid c$, se cumple que $ab \mid c$.

Demostración. Como $a \mid c$ y $b \mid c$, la definición del mínimo común múltiplo garantiza que $[a, b] \mid c$. Por otra parte, al ser $\langle a, b \rangle = 1$, se tiene $[a, b] = \frac{ab}{\langle a, b \rangle} = ab$, lo cual implica que $ab \mid c$. Por lo tanto obtenemos lo deseado (QED).

De forma inductiva y usando el teorema anterior puede mostrarse el siguiente corolario.

Corolario 4.5. Sean $a, b_1, b_2, \dots, b_n \in \mathbb{Z}$ tales que $\langle b_i, b_j \rangle = 1$, para cada $i \neq j$. Entonces, si $b_i \mid a$ para toda $i \in \{1, \dots, n\}$, tenemos que $b_1 b_2 \cdots b_n \mid a$.

A continuación, presentamos un resultado expuesto en [2], cuya prueba la remitimos a este mismo artículo.

Teorema 4.6. Sean $a, c \in \mathbb{N}$ y $b, d \in \mathbb{Z}$. Entonces $P_F(a, b) \cap P_F(c, d) \neq \emptyset$ si y sólo si $\langle a, b \rangle \mid (b - d)$. Las propiedades que mostramos a continuación son en su mayoría relacionadas con las progresiones $P_F(a, b)$ y, en algunos casos, son también propiedades para las progresiones $P(a, b)$.

Teorema 4.7. Supongamos que $P_F(a, b)$ y $P_F(c, d)$ son tales que $P_F(a, b) \cap P_F(c, d) \neq \emptyset$. Entonces, para cada $t \in P_F(a, b) \cap P_F(c, d)$, tenemos que

$$P_F([a, c], t) = P_F(a, b) \cap P_F(c, d). \quad (1)$$

Demostración. Sea $t \in P_F(a, b) \cap P_F(c, d)$. Veamos primero la contención $P_F([a, c], t) \subset P_F(a, b) \cap P_F(c, d)$. Como $t \in P_F(a, b) \cap P_F(c, d)$, existen $n, m \in \mathbb{Z}$ para los cuales

$$t = an + b \quad \text{y} \quad t = cm + d. \quad (2)$$

Sea $z \in P_F([a, c], t)$. Entonces existe $k_0 \in \mathbb{Z}$ tal que $z = [a, c]k_0 + t$. Como $[a, b] \in \mathbb{N}$ es un múltiplo común de a y c , existen $r, s \in \mathbb{N}$ tales que

$$[a, c] = as \quad \text{y} \quad [a, c] = ar. \quad (3)$$

Luego, por (2) y (3),

$$z = (as)k_0 + t = a(sk_0) + an + b = a(sk_0 + n) + b$$

y

$$z = (cr)k_0 + t = c(rk_0) + cm + d = c(rk_0 + m) + d.$$

Sean $k_1 = sk_0 + n$ y $k_2 = rk_0 + m$. Entonces $k_1, k_2 \in \mathbb{Z}$ y $z = ak_1 + b = ck_2 + d$, por lo que $z \in P_F(a, b) \cap P_F(c, d)$ y, así, se cumple la primera contención.

Para ver la inclusión opuesta, elijamos $z \in P_F(a, b) \cap P_F(c, d)$. Entonces

$$a \mid (z - b) \quad \text{y} \quad c \mid (z - d). \quad (4)$$

Luego, por (2), se obtiene también que

$$a \mid (t - b) \quad \text{y} \quad c \mid (t - d). \quad (5)$$

Por lo cual, de (4) y (5),

$$a \mid (z - t) \quad \text{y} \quad c \mid (z - t).$$

Con esto y la definición de mínimo común múltiplo se sigue que

$$[a, c] \mid (z - t).$$

Por lo cual $z \in P_F([a, c], t)$. De este modo se cumple la inclusión opuesta y por lo tanto (1). Esto concluye la prueba del teorema (QED).

Observemos que dados $a, b \in \mathbb{N}$ y $b \in \mathbb{Z}$, la definición de mínimo común múltiplo garantiza que se cumple la inclusión

$$P_F(ac, b) \subset P_F([a, c], b). \quad (6)$$

En efecto, sea $z \in P_F(ac, b)$. Entonces $ac \mid (z - b)$. Como ac es un múltiplo común de los enteros a y c , la definición de mínimo común múltiplo implica que $[a, c] \mid ac$. Luego $[a, c] \mid (z - b)$, es decir $z \in P_F([a, c], b)$. Por lo tanto se obtiene lo deseado.

Usando una prueba similar a la dada para (6) se puede mostrar que para cualesquiera $a, b, c \in \mathbb{N}$,

$$P(ac, b) \subset P([a, c], b).$$

Además cabe mencionar que la igualdad en la inclusión (6) se da *si y solamente si* $\langle a, c \rangle = 1$. En efecto, tomemos $a, c \in \mathbb{N}$ y $b \in \mathbb{Z}$ tales que $\langle a, c \rangle = 1$. Sea $x \in P_F([a, c], b)$. Entonces $[a, c] \mid (x - b)$. Dado que $a \mid [a, c]$, $c \mid [a, c]$ y $\langle a, c \rangle = 1$, el Teorema 4.5 garantiza que $ac \mid [a, c]$. Luego, como $[a, c] \mid (x - b)$, obtenemos que $ac \mid (x - b)$. Finalmente $x \in P_F(ac, b)$, mostrando así que $P_F([a, c], b) \subset P_F(ac, b)$. Por tanto se tiene la igualdad $P_F(ac, b) = P_F([a, c], b)$ si $\langle a, c \rangle = 1$. De forma análoga, para cualesquiera $a, b, c \in \mathbb{N}$ tales que $\langle a, c \rangle = 1$, se muestra que $P(ac, b) = P([a, c], b)$.

Sean $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ y $a_1, a_2, \dots, a_n \in \mathbb{Z}$. Recordemos que el mínimo común múltiplo de los enteros $a_1, a_2, \dots, a_n$, y denotado por $[a_1, a_2, \dots, a_n]$ se define como $[a_1, \dots, a_{n-1}, a_n] = [[a_1, \dots, a_{n-1}], a_n]$. Por tal situación, el teorema anterior junto con la definición de mínimo común múltiplo para un número finito de enteros implican el siguiente corolario.

Corolario 4.8. Sean $a_1, a_2, \dots, a_k \in \mathbb{N}$ y $b_1, b_2, \dots, b_k \in \mathbb{Z}$. Supongamos que $\bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i) \neq \emptyset$. Entonces, para cada $t \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$, se cumple que

$$P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t) = \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i).$$

Demostración. Veamos que, para cada $t \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$, se da la inclusión

$$P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t) \subset \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i).$$

Elijamos $t \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$. Entonces $t \in P_F(a_i, b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$, es decir, $a_i \mid (t - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Sea $z \in P_F([a_1, \dots, a_k], t)$, esto es $[a_1, \dots, a_k] \mid (z - t)$. Como $a_i \mid [a_1, \dots, a_k]$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$, se sigue que $a_i \mid (z - t)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Por lo cual, al ocurrir que $a_i \mid (t - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$, obtenemos $a_i \mid (z - t) + (t - b_i)$, lo cual equivale a $a_i \mid (z - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Así, se sigue que $z \in P_F(a_i, b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Por lo tanto $z \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$, mostrando de esta manera la primera inclusión.

Ahora bien, demostremos la inclusión recíproca

$$\bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i) \subset P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t).$$

Sea $z \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$, es decir $a_i \mid (z - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Como $a_i \mid (t - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$, se tiene que $a_i \mid (z - b_i) + (t - b_i)$, es decir, $a_i \mid (z - t)$. Entonces, el entero $z - t$ es un múltiplo común para cada a_i . Luego, el mínimo común múltiplo $[a_1, a_2, \dots, a_k]$ satisface que $[a_1, a_2, \dots, a_k] \mid (z - t)$, para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Por lo cual $z \in P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t)$, obteniendo de esta manera lo deseado. Por lo tanto, se vale la última inclusión (QED).

Notemos que si los enteros $a_1, a_2, \dots, a_k$ son primos relativos dos a dos, se cumple la siguiente igualdad para el resultado anterior

$$P_F(a_1 \cdots a_k, t) = \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i), \text{ para cada } t \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i). \quad (7)$$

Esto es así ya que, si $a_1, \dots, a_k$ son primos relativos dos a dos,

$$[a_1, a_2, \dots, a_k] = a_1 a_2 \cdots a_k.$$

En efecto, como $a_n \mid [a_1, a_2, \dots, a_k]$ para toda $n \in \{1, \dots, k\}$ y, para $i, j \in \{1, \dots, k\}$ con $i \neq j$, $\langle a_i, a_j \rangle = 1$, el Corolario 4.6 garantiza que $a_1 a_2 \cdots a_k \mid [a_1, a_2, \dots, a_k]$. Por lo cual, dado que también $[a_1, a_2, \dots, a_k] \mid a_1 a_2 \cdots a_k$ por definición de mínimo común múltiplo y ambos $a_1 a_2 \cdots a_k$ y $[a_1, a_2, \dots, a_k]$ son naturales, obtenemos $[a_1, a_2, \dots, a_k] = a_1 a_2 \cdots a_k$. Como aplicación de la observación en (7) tenemos el teorema siguiente.

Teorema 4.9. Sean $a \in \mathbb{N}$ y $b \in \mathbb{Z}$, con $a \neq 1$. Si $a = \prod_{i=1}^s p_i^{\alpha_i}$ es la representación canónica de a , entonces

$$P_F(a, b) = \bigcap_{i=1}^s P_F(p_i^{\alpha_i}, b).$$

Un hecho análogo para el resultado del Teorema 4.7 es el que se tiene a continuación.

Teorema 4.10. Supongamos que $P(a, b)$ y $P(c, d)$ son tales que $P(a, b) \cap P(c, d) \neq \emptyset$. Entonces, para cada $z \in P(a, b) \cap P(c, d)$, se cumple que

$$P([a, c], z) \subset P(a, b) \cap P(c, d).$$

Demostración. En efecto, sea $x \in P([a, c], z)$. Entonces, existe $n \in \mathbb{N}_0$ tal que $x = z + [a, c]n$. Por otro lado, como $z \in P(a, c) \cap P(c, d)$, existen $k_0, k_1 \in \mathbb{N}_0$ para los cuales

$$z = b + ak_0 \quad \text{y} \quad z = d + ck_1.$$

También, dado que $[a, c] \in \mathbb{N}$ es un múltiplo común de a y c , existen $r, s \in \mathbb{N}$ tales que

$$[a, c] = as \quad \text{y} \quad [a, c] = cr.$$

Así, por lo anterior y al ser $x = z + [a, c]n$, obtenemos

$$x = (b + ak_0) + (as)n = b + a(k_0 + sn)$$

y

$$x = (d + ck_1) + (cr)n = d + c(k_1 + rn).$$

Sean $m_0 = k_0 + sn$ y $m_1 = k_1 + rn$. Entonces $m_0, m_1 \in \mathbb{N}_0$ y $x = b + am_0 = d + cm_1$, lo cual implica que $x \in P(a, b) \cap P(c, d)$, mostrando de esta manera lo deseado (QED).

En el caso particular de que las progresiones $P(a, b)$ comienzan en el mismo punto se da la igualdad de la inclusión en el teorema anterior, veamos esto en el teorema siguiente.

Teorema 4.11. Sean $a, c, b \in \mathbb{N}$. Entonces

$$P([a, c], b) = P(a, b) \cap P(c, b)$$

Demostración. Para probar la inclusión

$$P([a, c], b) \subset P(a, b) \cap P(c, b)$$

basta con observar que $b \in P(a, b) \cap P(c, b)$ y luego aplicar el teorema anterior.

Veamos ahora la inclusión recíproca. Sea $z \in P(a, b) \cap P(c, b)$, entonces $a \mid (z - b)$ y $c \mid (z - b)$. Notemos que $z - b$ es un múltiplo común de a y c , el cual, por definición de mínimo común múltiplo, satisface $[a, c] \mid (z - b)$. Así, al ser $z \geq b$, obtenemos $z \in P([a, c], b)$ y por lo tanto la inclusión

$$P(a, b) \cap P(c, b) \subset P([a, c], b).$$

Esto prueba el teorema (QED).

La inclusión que aparece en el Teorema 4.10 puede ser estricta. Por ejemplo, si consideramos las progresiones $P(2, 3)$ y $P(6, 1)$, su intersección $P(2, 3) \cap P(6, 1) \neq \emptyset$, ya que

$$13 = 2(5) + 3 \in P(2, 3) \quad \text{y} \quad 13 = 6(2) + 1 \in P(6, 1).$$

Además, notamos que

$$P([6, 2], 13) \subsetneq P(6, 1) \cap P(2, 3). \quad (8)$$

En efecto, como

$$7 = 6(1) + 1 \in P(6, 1), \quad 7 = 2(2) + 3 \in P(2, 3)$$

y dado cualquier $a \in P([6, 2], 13) = P(6, 13)$ cumple que $a \geq 13$, se obtiene que $7 \notin P(6, 13)$. Por lo tanto se da (8).

La condición para que se obtenga la igualdad en la inclusión del Teorema 4.10 se presenta en el resultado siguiente.

Teorema 4.12. Si $P(a, b) \cap P(c, d) \neq \emptyset$, entonces para $z = \min(P(a, b) \cap P(c, d))$, se cumple que

$$P([a, c], z) = P(a, b) \cap P(c, d).$$

Demostración. Por el Teorema 4.12 tenemos que se cumple la inclusión

$$P([a, c], z) \subset P(a, b) \cap P(c, d).$$

Sea ahora $t \in P(a, b) \cap P(c, d)$. Entonces, la definición de z implica que $z \leq t$. Luego, como $z, t \in P(a, b) \cap P(c, d)$, se tiene

$$a \mid (z - b), \quad a \mid (t - b)$$

y

$$a \mid (z - d), \quad a \mid (t - d).$$

Esto es

$$a \mid (t - b) - (z - b) \quad \text{y} \quad c \mid (t - d) - (z - d)$$

si y sólo si

$$a \mid (t - z) \quad \text{y} \quad c \mid (t - z).$$

Por lo que el entero $t - z$ es un múltiplo común de a y c , es decir $[a, c] \mid (t - z)$. Finalmente, al ser $t \geq z$ se sigue que $t \in P([a, c], z)$. Por tanto obtenemos la inclusión

$$P(a, b) \cap P(c, d) \subset P([a, c], z).$$

Con esto concluimos la prueba del teorema (QED).

Para las progresiones de la forma $M(a)$ también se tienen propiedades que son interesantes e importante conocerlas, tales como las que presentamos a continuación. Una de ellas dice que siempre podemos encontrar un múltiplo común para cualquier numero finito de números naturales. Más aún, todos los múltiplos comunes para tales números componen al conjunto de múltiplos de su mínimo común múltiplo.

Teorema 4.13. Sean $a_1, a_2, \dots, a_n \in \mathbb{N}$. Entonces,

$$M(a_1) \cap M(a_2) \cap \dots \cap M(a_n) \neq \emptyset.$$

Más aún,

$$M([a_1, \dots, a_n]) = \bigcap_{i=1}^n M(a_i). \quad (9)$$

En particular, si $a_1, \dots, a_n$ son primos relativos dos a dos,

$$M(a_1 a_2 \dots a_n) = M(a_1) \cap M(a_2) \cap \dots \cap M(a_n). \quad (10)$$

Demostración. Notemos que el natural $a_1 a_2 \dots a_n$ es tal que

$$a_i \mid (a_1 a_2 \dots a_n), \quad \text{para toda } i \in \{1, \dots, n\}.$$

Entonces, por definición de $M(a_i)$, $a_1 a_2 \dots a_n \in M(a_i)$, para toda $i \in \{1, \dots, n\}$. En consecuencia, $a_1 a_2 \dots a_n \in \bigcap_{i=1}^n M(a_i)$. Así que $\bigcap_{i=1}^n M(a_i) \neq \emptyset$.

Ahora mostremos (9). Sea $c \in M([a_1, \dots, a_n])$, entonces $[a_1, \dots, a_n] \mid c$. Como $a_i \mid [a_1 a_2, \dots, a_n]$ para toda $i \in \{1, \dots, n\}$, se tiene que $a_i \mid c$ para toda $i \in \{1, \dots, n\}$, es decir $c \in \bigcap_{i=1}^n M(a_i)$. Así se prueba la primera inclusión. Recíprocamente, sea $c \in \bigcap_{i=1}^n M(a_i)$, entonces $a_i \mid c$ para toda $i \in \{1, \dots, n\}$. Esto implica que c es un múltiplo común de cada a_i . Luego, por definición de mínimo común múltiplo, $[a_1, a_2, \dots, a_n] \mid c$. Así, se sigue que $c \in M([a_1, \dots, a_n])$, mostrando de esta manera la segunda inclusión. La prueba de (10) se sigue de (9) y del hecho de que $[a_1, a_2, \dots, a_n] = a_1 a_2 \dots a_n$, pues los enteros $a_1, a_2, \dots, a_n$ son primos relativos dos a dos. Esto termina la prueba del teorema (QED).

El lema siguiente otorga en forma sencilla y útil una prueba para el próximo teorema, el cual dice que la operación de máximo común divisor se distribuye con respecto a la operación de mínimo común múltiplo. Una demostración para este resultado puede encontrarse en [12].

Teorema 4.14. Si $a, b, c \in \mathbb{N}$, entonces

$$\langle a, [b, c] \rangle = [\langle a, b \rangle, \langle a, c \rangle].$$

El corolario siguiente es de importancia para la generalización de un resultado que más adelante veremos. Una prueba para éste es aplicando inductivamente el teorema anterior y usando la definición del mínimo común múltiplo para un número finito de enteros.

Corolario 4.15. Sea $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$. Si $a, b_1, \dots, b_n \in \mathbb{N}$, entonces

$$\langle a, [b_1, b_2, \dots, b_n] \rangle = [\langle a, b_1 \rangle, \langle a, b_2 \rangle, \dots, \langle a, b_n \rangle].$$

Lema 4.16. Sean $a_1, a_2, a_3 \in \mathbb{N}$ y $b_1, b_2, b_3 \in \mathbb{Z}$. Entonces,

$$P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3) \neq \emptyset$$

si y sólo si

$$P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset, \quad \text{para } i \neq j \text{ con } i, j \in \{1, 2, 3\}.$$

Demostración. Supongamos que $P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3) \neq \emptyset$. Como $P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3) \subset P_F(a_i, b_i)$ para toda $i \in \{1, 2, 3\}$, tenemos que

$$P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3) \subset P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j)$$

para toda $i \neq j$, con $i, j \in \{1, 2, 3\}$. Así, por la hipótesis,

$$P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset, \quad \text{para cada } i \neq j.$$

Esto prueba lo deseado.

Ahora bien, recíprocamente supongamos que

$$P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$$

para toda $i, j \in \{1, 2, 3\}$ con $i \neq j$. En particular, se cumple que $P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3) \neq \emptyset$. Sea $t \in P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3)$. Luego, por el Teorema 4.9, se obtiene

$$P_F([a_2, a_3], t) \subset P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3). \quad (11)$$

Afirmamos que

$$P_F(a_1, b_1) \cap P_F([a_2, a_3], t) \neq \emptyset.$$

Para ello, recurrimos al Teorema 4.8, es decir, debemos mostrar que

$$\langle a_1, [a_2, a_3] \rangle \mid (b_1 - t).$$

Notemos que, por hipótesis,

$$P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_2, b_2) \neq \emptyset \quad \text{y} \quad P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_3, b_3) \neq \emptyset,$$

esto es, el Teorema 4.8 asegura que

$$\langle a_1, a_2 \rangle \mid (b_1 - b_2) \quad \text{y} \quad \langle a_1, a_3 \rangle \mid (b_1 - b_3). \quad (12)$$

Por otra parte, como $t \in P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3)$, se tiene

$$a_2 \mid (t - b_2) \quad \text{y} \quad a_3 \mid (t - b_3).$$

Lo cual implica que, $\langle a_1, a_2 \rangle \mid (t - b_2)$ y $\langle a_1, a_3 \rangle \mid (t - b_3)$. Entonces, por (12),

$$\langle a_1, a_2 \rangle \mid (b_1 - t) \quad \text{y} \quad \langle a_1, a_3 \rangle \mid (b_1 - t).$$

Por lo que $[\langle a_1, a_2 \rangle, \langle a_1, a_3 \rangle] \mid (b_1 - t)$. Finalmente, como el Teorema 4.22 asegura que $[\langle a_1, a_2 \rangle, \langle a_1, a_3 \rangle] = \langle a_1, [a_2, a_3] \rangle$, se obtiene

$$\langle a_1, [a_2, a_3] \rangle \mid (b_1 - t).$$

De nuevo, el Teorema 4.8, implica que

$$P_F(a_1, b_1) \cap P_F([a_2, a_3], t) \neq \emptyset.$$

Por lo tanto, de (11), se obtiene que

$$P_F(a_1, b_1) \cap (P_F(a_2, b_2) \cap P_F(a_3, b_3)) \neq \emptyset.$$

Esto muestra lo deseado (QED).

El resultado que mostramos a continuación es un hecho que no sucede con cualquier colección finita de conjuntos; hecho que, como veremos, se cumple con las progresiones $P_F(a, b)$.

Teorema 4.17. Sea $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$. Supongamos que $a_1, a_2, \dots, a_n \in \mathbb{N}$ y $b_1, b_2, \dots, b_n \in \mathbb{Z}$. Entonces, se cumple que

$$\bigcap_{i=1}^n P_F(a_k, b_k) \neq \emptyset \quad \text{si y sólo si} \quad P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$$

para toda $i \neq j$.

Demostración. Supongamos que $\bigcap_{i=1}^n P_F(a_k, b_k) \neq \emptyset$. Como

$$\bigcap_{i=1}^n P_F(a_k, b_k) \subset P_F(a_i, b_i)$$

para cada $i \in \{1, \dots, n\}$, entonces para $i \neq j$, obtenemos que

$$\bigcap_{i=1}^n P_F(a_k, b_k) \subset P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j).$$

Luego, la hipótesis implica que $P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$. Por lo tanto, para $i \neq j$ con $i, j \in \{1, \dots, n\}$ se cumple que $P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$.

Recíprocamente, supongamos que para cada $i, j \in \{1, \dots, n\}$ con $i \neq j$ se tiene

$$P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset. \quad (13)$$

Demostremos que $\bigcap_{i=1}^n P_F(a_k, b_k) \neq \emptyset$. Veamos este hecho haciendo inducción sobre n . Si $n = 2$, por el Teorema 4.8 es claro que $P_F(a_1, b_1) \cap P_F(a_2, b_2) \neq \emptyset$. Y si $n = 3$, usando el Lema 4.24, vemos que (13) implica que $\bigcap_{k=1}^3 P_F(a_k, b_k) \neq \emptyset$. Supongamos por tanto que para $n = k$,

$$\bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i) \neq \emptyset \quad (14)$$

siempre que $P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$, para $i \neq j$ y $i, j \in \{1, \dots, k\}$. Probemos entonces que para $n = k + 1$, si $P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$ con $i \neq j$ y $i, j \in \{1, \dots, k + 1\}$, se tiene

$$\bigcap_{i=1}^{k+1} P_F(a_i, b_i) \neq \emptyset. \quad (15)$$

Como ocurre (14), la hipótesis de inducción garantiza que podemos elegir $t \in \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$.

Luego,

$$P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t) \subset \bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i).$$

Demostremos que

$$P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t) \cap P_F(a_{k+1}, b_{k+1}) \neq \emptyset,$$

es decir, usando el Teorema 4.8 debemos probar que

$$\langle [a_1, a_2, \dots, a_k], a_{k+1} \rangle \mid (t - b_{k+1}).$$

Notemos que la hipótesis de inducción y el Teorema 4.8 garantiza que

$$\langle [a_{k+1}, a_i] \mid (b_{k+1} - b_i), \text{ para toda } i \in \{1, \dots, k\},$$

ya que $P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$ para $i \neq j$, con $i, j \in \{1, \dots, k+1\}$. Por otra parte, como $t \in$

$\bigcap_{i=1}^k P_F(a_i, b_i)$, se tiene que $a_i \mid (t - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Dado que $\langle a_{k+1}, a_i \rangle \mid a_i$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$, $\langle a_{k+1}, a_i \rangle \mid (t - b_i)$ para toda $i \in \{1, \dots, k\}$. Así que

$$\langle a_{k+1}, a_i \rangle \mid (b_{k+1} - b_i) \text{ y } \langle a_{k+1}, a_i \rangle \mid (t - b_i) \text{ para toda } i \in \{1, \dots, k\},$$

es decir,

$$\langle a_{k+1}, a_i \rangle \mid (b_{k+1} - t), \text{ para toda } i \in \{1, \dots, k\}.$$

Por lo cual $[\langle a_{k+1}, a_1 \rangle, \langle a_{k+1}, a_2 \rangle, \dots, \langle a_{k+1}, a_k \rangle] \mid (b_{k+1} - t)$. Finalmente, como el Corolario 4.23 asegura que

$$[\langle a_{k+1}, a_1 \rangle, \langle a_{k+1}, a_2 \rangle, \dots, \langle a_{k+1}, a_k \rangle] = \langle a_{k+1}, [a_1, a_2, \dots, a_k] \rangle,$$

concluimos con

$$\langle a_{k+1}, [a_1, a_2, \dots, a_k] \rangle \mid (b_{k+1} - t),$$

lo que es equivalente a $\langle [a_1, a_2, \dots, a_k], a_{k+1} \rangle \mid (t - b_{k+1})$. De nuevo, por el Teorema 4.8,

$$P_F([a_1, a_2, \dots, a_k], t) \cap P_F(a_{k+1}, b_{k+1}) \neq \emptyset.$$

Por lo tanto, hemos probado (15). Así, para $n = k + 1$ se satisface (15), es decir para toda $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ se cumple (15) si $P_F(a_i, b_i) \cap P_F(a_j, b_j) \neq \emptyset$ para $i \neq j$ e $i, j \in \{1, \dots, n\}$. Esto concluye la prueba del teorema (QED).

VI. DISCUSIÓN

Las propiedades que se han presentado para las progresiones, están relacionadas con la operación de intersección de conjuntos, y como se ha visto bajo esta operación se obtiene nuevamente una progresión aritmética, siempre que la intersección sea no vacía. Los resultados presentados se derivan principalmente de las propiedades del máximo común divisor y mínimo común múltiplo de los saltos de las progresiones. Se puede analizar este tipo de invariancia bajo otras operaciones de conjuntos (unión, complemento, diferencia, etc.), lo cual requerirá

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
posiblemente, del empleo de otras técnicas de la Teoría de Números a los saltos de las progresiones, y el estudio de las condiciones bajo las cuales esto es posible. En este sentido, cada propiedad aquí presentada para las progresiones depende y está totalmente relacionada con la Teoría de Números, y esto es así, por cómo están definidos tales objetos aritméticos.

VII. CONCLUSIONES

El estudio presentado ha mostrado que es posible generar, a partir de la intersección dos a dos, no vacía, de un conjunto finito de progresiones, una nueva progresión.

VIII. REFERENCIAS

- T. M. Apostol (1976), *Introduction to Analytic Number Theory*, Springer Verlag, New York-Heidelberg.
- G. Acosta, J. C. Alberto-Domínguez, G. Delgadillo-Piñón y M. Madriz-Mendoza (2017), *El espacio de Golomb y su no conexidad en pequeño*, Revista Integración, Temas de Matemáticas, Rev. Integr. Temas Mat. 35 No. 2, 189-213.
- H. Furstenberg (1955), *On the infinitude of primes*, Amer. Math. Monthly 62, 353.
- Niven I. Zuckerman H. S. and Montgomery H. L. (1991), *An Introduction to the Theory of Numbers*, Fifth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- P. Szczuka (2010), *The connectednes of aritmetic progressions in Furstenberg's, Golomb's and Kirch's topologies*, Demonstratio Math. 43, No. 4, 899-909.
- P. Szczuka (2013), *Connections between connected topological space on the set of positive integers*, Cent. Eur. J. Math. 11, No. 5, 876-881.
- P. Szczuka (2014), *The closures of arithmetic progressions in the common division topology on the set of positive integers*, Cent. Eur. J. Math. 12, No. 7, 1008-1014.
- P. Szczuka (2015), *The closures of arithmetic progressions in Kirch's topology on the set of positive integers*, Int. J. Number Theory 11, No. 3, 673-682.
- P. Szczuka (2016), *Properties of the division topology on the of positive integer*, Int. J. Number Theory 12, No. 3, 775-785.
- S. W. Golomb (1959), *A connected topology for the integers*, Amer. Math. Monthly, 66.
- T. Banakh, J. Mioduszewski y S. Turek (25 de diciembre 2017), *On continuous self-maps and homeomorphisms of the Golomb space*, preprint, arXiv: 1711.06749v6.
- W. J. LeVeque (2002), *Topics in Number Theory*, Vol. I, II, Dower Publications Inc., New York.

SUAVIDAD EN HIPERESPACIOS DE CONTINUOS SUAVES POR ARCOS

Laura Olivia Vázquez Broca

Raúl Escobedo Conde

Patricia Pellicer Covarrubias

Gerardo Delgadillo Piñón

I. RESUMEN

Se conoce que no todo hiperespacio es suave por arcos. De este modo, un problema interesante es determinar propiedades topológicas sobre un continuo que implican la suavidad por arcos de alguno de sus hiperespacios. En este trabajo se exponen los resultados obtenidos para este problema bajo la condición de que el continuo sea suave por arcos.

II. INTRODUCCIÓN

La noción de suavidad por arcos fue originalmente estudiada para una clase particular de continuos, conocidos como dendroides. Sergio Macías en [Ma] presenta una revisión panorámica al respecto y en 1977, Fugate, Gordh y Lum iniciaron las investigaciones acerca de este concepto en continuos en general [F]. Luego, en 1981, Goodykoontz introduce el estudio de esta noción en hiperespacios [G1].

Se conoce que los continuos suaves por arcos son contráctiles [F], y que existen hiperespacios que no son contráctiles [K]. Así, no todo hiperespacio es suave por arcos. De este modo, un problema interesante es determinar propiedades topológicas sobre un continuo que implican la suavidad por arcos de alguno de sus hiperespacios.

III. OBJETIVOS Y METAS

Demostrar que para un continuo suave por arcos X , el hiperespacio $C_n(X)$ es suave por arcos, para cada n en los naturales.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este tema de investigación se muestra en primer lugar que dado un continuo $\underline{X}$ que es suave por arcos en un punto p , el hiperespacio 2^X es suave por arcos en $\{p\}$, en $\underline{X}$ y en algunos subcontinuos de $\underline{X}$. Luego, se extienden estos resultados a los hiperespacios $C_n(X)$. Para esto, se definen funciones en base a la función que nos da la suavidad de X siguiendo el método desarrollado por Goodykoontz en [G1].

V. RESULTADOS

Definición 1. Un continuo es un espacio topológico metrizable, conexo, compacto y no degenerado (esto último significa que el espacio tiene más de un punto).

Un subconjunto cerrado, conexo y no vacío de un continuo es referido *subcontinuo*.

A partir de un continuo X definimos los hiperespacios que usamos en este trabajo, estos hiperespacios son espacios cuyos elementos son subconjuntos de X y se denotan como sigue:

$$2^X = \{A \subset X : A \neq \emptyset \text{ y } A \text{ es cerrado}\}$$

y, para cada $n \in \mathbb{N}$,

$$C_n(X) = \{A \in 2^X : A \text{ tiene a lo más } n \text{ componentes}\}$$

Para $n = 1$, se denota $C(X)$ en lugar de $C_1(X)$.

Definición 2. Sean X un continuo y $p \in X$. Entonces X es suave por arcos en p si existe una función continua $\alpha: X \rightarrow C(X)$ que satisface las siguientes condiciones:

- (1) $\alpha(p) = \{p\}$
- (2) Para cada $x \in X \setminus \{p\}$, $\alpha(x)$ es un arco de p a x
- (3) Si $x \in \alpha(y)$, entonces $\alpha(x) \subset \alpha(y)$

Un continuo se dice suave por arcos si es suave por arcos en algún punto.

Proposición 1. El intervalo cerrado $[0,1]$ es suave por arcos en todos sus puntos.

En lo que sigue, (X, p) denota un continuo X suave por arcos en p y $\alpha: X \rightarrow C(X)$ es una función continua que satisface las tres condiciones de la Definición 2.

Si (X, p) es un continuo suave por arcos, $x \in X$ y $y \in \alpha(x)$, denotamos por $[y, x]$ al subarco de $\alpha(x)$ que va de y a x .

Lema 1. Si (X, p) es un continuo suave por arcos, entonces la función $\hat{\alpha}: 2^X \rightarrow C(X)$ definida por $\hat{\alpha}(B) = \bigcup \{\alpha(x) : x \in B\}$ es continua.

Dado un continuo suave por arcos, (X, p) , fijamos una parametrización uniforme $\varphi: X \times I \rightarrow X$ para (X, p) (Teorema 1). Esta parametrización y la función definida en el Lema 1, son utilizados en la Definición siguiente.

Definición 3. Dado un continuo suave por arcos (X, p) , definimos $h_i: 2^X \times I \rightarrow 2^X$, para $i \in \{1, 2, 3\}$, como sigue:

$$\begin{aligned} h_1((B, t)) &= \cup \{[\varphi((x, 1-t)), x] : x \in B\}, \\ h_2((B, t)) &= \cup \{[p, \varphi((x, t))]\} : x \in B\}, \text{ y} \\ h_3((B, t)) &= \hat{\alpha}(B) \cup h_2((X, t)). \end{aligned}$$

Lema 2. Las funciones h_1, h_2 y h_3 , dadas en la Definición 3, están bien definidas.

Observación 1. Notemos que las funciones h_1, h_2 y h_3 , satisfacen lo que sigue:

$$\begin{aligned} h_1((B, 0)) &= B, & h_1((B, 1)) &= \hat{\alpha}(B), \\ h_2((B, 0)) &= \{p\}, & h_2((B, 1)) &= \hat{\alpha}(B), \\ h_3((B, 0)) &= \hat{\alpha}(B), & h_3((B, 1)) &= X. \end{aligned}$$

Lema 3. Las funciones h_1, h_2 y h_3 , dadas en la Definición 3, son continuas.

Observación 2. Por el Lema 3, para cada $i \in \{1, 2, 3\}$, h_i es continua. Luego, dado $B \in 2^X$, se tiene que $\{h_i((B, t)) : t \in I\} \in C(2^X)$ para cada $i \in \{1, 2, 3\}$.

Con todo lo anterior, definimos las funciones que formarán los arcos que nos ayudarán a probar la suavidad por arcos de 2^X .

Definición 4. Dado un continuo suave por arcos, (X, p) , para cada $i \in \{1, 2, 3\}$, definimos la función $H_i: 2^X \rightarrow C(2^X)$ por $H_i(B) = \{h_i((B, t)) : t \in I\}$.

El siguiente resultado no es difícil de probar.

Lema 4. Para cada $i \in \{1, 2, 3\}$, la función H_i , dada en la Definición 4, es continua. Además, para cada $B \in 2^X$, $H_i(B)$ es un arco ordenado en 2^X .

El siguiente lema es la herramienta principal para demostrar los tres lemas siguientes.

Lema 5. Sean $A, B \in 2^X$ y $t \in I$.

$$\text{Si } A = h_1((B, t)), \text{ entonces } \hat{\alpha}(A) = \hat{\alpha}(B).$$

Si $A = h_2((B, t))$, entonces $A = \hat{\alpha}(A)$.

Si $A = h_3((B, t))$, entonces $A = \hat{\alpha}(A)$.

Demostración.

Sean $A, B \in 2^X$ y $t \in I$. Supongamos que:

(i) $A = h_1((B, t))$. Sea $z \in \hat{\alpha}(A)$. Existe $x \in A$ tal que $z \in \alpha(x)$. Por hipótesis se tiene que existe $y \in B$ tal que $x \in [\varphi((y, 1-t)), y] \subset \alpha(y)$. Luego, $\alpha(x) \subset \alpha(y)$ y así $z \in \alpha(x) \subset \alpha(y) \subset \hat{\alpha}(B)$.

Con esto se sigue que $\hat{\alpha}(A) \subset \hat{\alpha}(B)$. Ahora, sea $z \in \hat{\alpha}(B)$, existe $y \in B$ tal que $z \in \alpha(y)$. Como $y \in B \subset h_1((B, t)) = A$, se tiene que $y \in A$. Luego, $\alpha(y) \subset \hat{\alpha}(A)$ y así $z \in \alpha(y) \subset \hat{\alpha}(A)$. Con esto se sigue que $\hat{\alpha}(B) \subset \hat{\alpha}(A)$. Por lo tanto, $\hat{\alpha}(A) = \hat{\alpha}(B)$.

(ii) $A = h_2((B, t))$. Como $A \subset \hat{\alpha}(A)$, para cada $A \in 2^X$, basta probar que $\hat{\alpha}(A) \subset A$. Sea $z \in \hat{\alpha}(A)$. Existe $x \in A$ tal que $z \in \alpha(x)$. Ya que $A = h_2((B, t))$, se sigue que existe $y \in B$ tal que $x \in [p, \varphi((y, t))]$. Luego, $\alpha(x) \subset [p, \varphi((y, t))] \subset h_2((B, t)) = A$. Con esto se tiene que $z \in \alpha(x) \subset A$. Entonces, $\hat{\alpha}(A) \subset A$. Por lo tanto, $A = \hat{\alpha}(A)$.

(iii) $A = h_3((B, t))$. Sea $z \in \hat{\alpha}(A)$. Existe $x \in A$ tal que $z \in \alpha(x)$. Por hipótesis, $x \in h_3((B, t)) = \hat{\alpha}(B) \cup h_2((X, t))$. Tenemos dos casos: Primero, si $x \in \hat{\alpha}(B)$, entonces existe $y \in B$ tal que $x \in \alpha(y)$. Luego, $\alpha(x) \subset \alpha(y)$ y así $z \in \alpha(y) \subset \hat{\alpha}(B) \subset h_3((B, t)) = A$. De lo anterior se sigue que $z \in A$. Segundo, si $x \in h_2((X, t))$, entonces existe $y \in X$ tal que $x \in [p, \varphi((y, t))]$ $\subset \alpha(y)$. Luego, $\alpha(x) \subset [p, \varphi((y, t))]$. Así $z \in \alpha(x) \subset [p, \varphi((y, t))] \subset h_2((X, t)) \subset h_3((B, t)) = A$. Por lo tanto, $z \in A$. En ambos casos se sigue que $\hat{\alpha}(A) \subset A$. Se concluye que $A = \hat{\alpha}(A)$.

Así, el Lema 5 queda demostrado.

Los tres lemas siguientes facilitan la prueba de la segunda condición de la definición de suavidad por arcos dada en la Definición 2.

Lema 6. Si $B \in 2^X$, $t_1 \in I$ y $A = h_1((B, t_1))$, entonces:

$$H_1(A) \subset H_1(B),$$

$$H_2(A) = H_2(B),$$

$$H_3(A) = H_3(B).$$

Lema 7. Si $B \in 2^X$, $t_1 \in I$ y $A = h_2((B, t_1))$, entonces:

$$H_1(A) = \{A\} \subset H_2(B),$$

$$H_2(A) \subset H_2(B).$$

Lema 8. Si $B \in 2^X$, $t_1 \in I$ y $A = h_3((B, t_1))$, entonces:

$$H_1(A) = \{A\} \subset H_3(B),$$

$$H_3(A) \subset H_3(B).$$

Finalmente, estamos en condiciones de mostrar la suavidad por arcos del hiperespacio 2^X en $\{p\}$.

Teorema 1. Si (X, p) es un continuo suave por arcos, entonces el hiperespacio 2^X es suave por arcos en $\{p\}$.

Demostración.

Sean H_1 y H_2 como en la Definición 4. Definimos $\bar{\alpha}: 2^X \rightarrow C(2^X)$ por $\bar{\alpha}(B) = H_1(B) \cup H_2(B)$.

Dado que H_1, H_2 y la función unión son funciones continuas, se sigue $\bar{\alpha}$ es una función continua.

(i) Es claro que $\bar{\alpha}(\{p\}) = \{\{p\}\}$.

(ii) Sea $B \in 2^X \setminus \{p\}$. Entonces $H_1(B)$ es un arco ordenado de B a $\hat{\alpha}(B)$ y $H_2(B)$ es un arco ordenado de $\{p\}$ a $\hat{\alpha}(B)$, Lema 4. Veamos que $H_1(B) \cap H_2(B) = \{\hat{\alpha}(B)\}$, para esto sea $A \in H_1(B) \cap H_2(B)$. Existen $t_1, t_2 \in I$ tales que $A = h_1((B, t_1))$ y $A = h_2((B, t_2))$. Por el Lema 5, se tiene que $\hat{\alpha}(A) = \hat{\alpha}(B)$ y $\hat{\alpha}(A) = A$. Luego $A = \hat{\alpha}(B)$. Con esto se tiene que $\bar{\alpha}(B)$ es un arco de $\{p\}$ a B que pasa por $\hat{\alpha}(B)$.

(iii) Sea $A \in \bar{\alpha}(B)$. Entonces para algún $t_1 \in I$, $A = h_1((B, t_1))$ o $A = h_2((B, t_1))$.

(a) Si $A = h_1((B, t_1))$ se sigue del Lema 6, que $H_1(A) \subset H_1(B)$ y $H_2(A) = H_2(B)$.

(b) Si $A = h_2((B, t_1))$ se sigue del Lema 7, que $H_1(A) \subset H_2(B)$ y $H_2(A) \subset H_2(B)$.

En ambos casos se concluye que $\bar{\alpha}(A) \subset \bar{\alpha}(B)$.

Con todo se tiene que $\bar{\alpha}$ es una función continua que satisface las condiciones de la definición de un continuo suave por arcos (vea Definición 2). Así 2^X es suave por arcos en $\{p\}$.

Del Teorema anterior obtenemos el siguiente corolario, en el cual vemos que $C_n(X)$ es suave por arcos en $\{p\}$, para cada $n \in \mathbb{N}$. En particular, $C(X)$ es suave por arcos en $\{p\}$.

Corolario 1. Si (X, p) es un continuo suave por arcos, entonces, para cada $n \in \mathbb{N}$, el hiperespacio $C_n(X)$ es suave por arcos en $\{p\}$.

Además de ser suave por arcos en $\{p\}$, el hiperespacio 2^X también es suave por arcos en X .

Teorema 2. Si (X, p) es un continuo suave por arcos, entonces el hiperespacio 2^X es suave por arcos en X .

La demostración del teorema anterior es similar a la del Teorema 1. Este teorema puede extenderse al hiperespacio $C_n(X)$. En particular, $C(X)$ es suave por arcos en X .

Corolario 2. Si (X, p) es un continuo suave por arcos, entonces, para cada $n \in \mathbb{N}$, el hiperespacio $C_n(X)$ es suave por arcos en X .

En lo que sigue, damos las herramientas necesarias para demostrar que los hiperespacios 2^X y $C_n(X)$ son suave por arcos en cada continuo A de X que satisfaga que $\hat{\alpha}(A) = A$. Iniciamos definiendo dos nuevas funciones y probando que son continuas. En este punto usamos las funciones $\hat{\alpha}$ y h_2 definidas en los Lemas 1 y 2, respectivamente. También usamos el hiperespacio de producto simétrico de 2^X que se denota y define por $F_n(2^X) = \{\mathcal{A} \subset 2^X : \mathcal{A} \text{ tiene a lo más } 2 \text{ elementos}\}$. Las pruebas de los siguientes lemas se pueden consultar en Goodykoontz [G1].

Lema 9. Si $A \in C(X)$ es tal que $\hat{\alpha}(A) = A$, entonces las funciones $h_4, h_5 : 2^X \times I \rightarrow 2^X$ definidas por:

$$\begin{aligned} h_4((B, t)) &= \hat{\alpha}(B) \cup h_2((A, t)), \\ h_5((B, t)) &= A \cup h_2((B, t)) \end{aligned}$$

son continuas.

Definición 5. Para cada $i \in \{4, 5\}$, definimos las funciones $H_i : 2^X \rightarrow C(2^X)$ por $H_i(B) = \{h_i((B, t)) : t \in I\}$.

Observación 3. De igual manera que en el Lema 4, para $i \in \{4, 5\}$, se sigue que H_i es continua. Además, para cada $B \in 2^X$, $H_4(B)$ es un arco ordenado de $\hat{\alpha}(B)$ a $\hat{\alpha}(B) \cup A$ y $H_5(B)$ es un arco ordenado de A a $\hat{\alpha}(B) \cup A$.

Lema 10. Sean $B, C \in 2^X, t \in I$ y $A \in C(X)$ tal que $\hat{\alpha}(A) = A$.

- (i) Si $C = h_4((B, t))$, entonces $C = \hat{\alpha}(C)$.
- (ii) Si $C = h_5((B, t))$, entonces $C = \hat{\alpha}(C)$.

Lema 11. Si $B, C \in 2^X, t_1 \in I$ y $A \in C(X)$ son tales que $A = \hat{\alpha}(A)$ y $C = h_1((B, t_1))$, entonces:

- (i) $H_4(C) = H_4(B)$,
- (ii) $H_5(C) = H_5(B)$.

Lema 12. Si $B, C \in 2^X, t_1 \in I$ y $A \in C(X)$ son tales que $A = \hat{\alpha}(A)$ y $C = h_4((B, t_1))$, entonces:

- (i) $H_1(C) = \{C\} \subset H_4(B)$,

- (ii) $H_4(C) \subset H_4(B)$,
- (iii) $H_5(C) = H_5(B)$.

Lema 13. Si $B, C \in 2^X$, $t_1 \in I$ y $A \in \mathcal{C}(X)$ son tales que $A = \hat{\alpha}(A)$ y $C = h_5((B, t_1))$, entonces:

- (i) $H_1(C) = \{C\} \subset H_5(B)$,
- (ii) $H_4(C) = \{C\} \subset H_5(B)$,
- (iii) $H_5(C) \subset H_5(B)$.

Teorema 3. Si (X, p) es un continuo suave por arcos y $A \in \mathcal{C}(X)$ es tal que $\hat{\alpha}(A) = A$, entonces el hiperespacio 2^X es suave por arcos en A .

Demostración. Sean H_1, H_4 y H_5 como en las Definiciones 4 y 5. Definimos $\bar{\alpha}: 2^X \rightarrow \mathcal{C}(2^X)$ por $\bar{\alpha}(B) = H_1(B) \cup H_4(B) \cup H_5(B)$. Dado que H_1, H_4, H_5 y la función unión son funciones continuas, se sigue que $\bar{\alpha}$ es una función continua.

(i) Es claro que $\bar{\alpha}(A) = \{A\}$.

(ii) Sea $B \in 2^X \setminus \{A\}$. Entonces $H_1(B)$ es un arco ordenado de B a $\hat{\alpha}(B)$, $H_4(B)$ es un arco ordenado de $\hat{\alpha}(B)$ a $\hat{\alpha}(B) \cup \hat{\alpha}(A)$ y $H_5(B)$ es un arco ordenado de A a $\hat{\alpha}(B) \cup \hat{\alpha}(A)$ (vea Observación 3). Veamos que $H_1(B) \cap (H_4(B) \cup H_5(B)) = \{\hat{\alpha}(B)\}$, para esto sea $C \in H_1(B) \cap (H_4(B) \cup H_5(B))$. Existen $t_1, t_2 \in I$ tales que $C = h_1((B, t_1))$ y $C = h_4((B, t_2))$ o $C = h_5((B, t_2))$. De los Lemas 5 y 10, se tiene que $\hat{\alpha}(C) = \hat{\alpha}(B)$ y $\hat{\alpha}(C) = C$. Luego $C = \hat{\alpha}(B)$. De manera similar se tiene que $(H_1(B) \cup H_4(B)) \cap H_5(B) = \{\hat{\alpha}(A) \cup \hat{\alpha}(B)\}$. Con esto se tiene que $\bar{\alpha}(B)$ es un arco de A a B que pasa por $\hat{\alpha}(B)$ y $\hat{\alpha}(B) \cup \hat{\alpha}(A)$.

(iii) Sea $C \in \bar{\alpha}(B)$. Entonces para algún $t_1 \in I$, $C = h_1((B, t_1))$, $C = h_4((B, t_1))$ o $C = h_5((B, t_1))$.

- (a) Si $C = h_1((B, t_1))$, del Lema 6 se sigue que $H_1(C) \subset H_1(B)$, del Lema 11 que $H_4(C) = H_4(B)$ y $H_5(C) = H_5(B)$.
- (b) Si $C = h_4((B, t_1))$, se sigue del Lema 12 en sus tres incisos que $H_1(C) \subset H_4(B)$, $H_4(C) \subset H_4(B)$ y $H_5(C) = H_5(B)$.
- (c) Si $C = h_5((B, t_1))$ se sigue del Lema 13 en sus tres incisos que $H_1(C) \subset H_5(B)$, $H_4(C) \subset H_5(B)$ y $H_5(C) \subset H_5(B)$.

En todos los casos se concluye que $\bar{\alpha}(C) \subset \bar{\alpha}(B)$.

Con todo se tiene que $\bar{\alpha}$ es una función continua que satisface las condiciones de la definición de un continuo suave por arcos (Definición 2). Así 2^X es suave por arcos en A .

De igual manera que en los Teoremas 1 y 2, este resultado se extiende al hiperespacio $\mathcal{C}_n(X)$. En particular, $\mathcal{C}(X)$ es suave por arcos en A , donde $A \in \mathcal{C}(X)$ es tal que $\hat{\alpha}(A) = A$.

Corolario 3. Si (X, p) es un continuo suave por arcos y $A \in \mathcal{C}(X)$ es tal que $\hat{\alpha}(A) = A$, entonces, para cada $n \in \mathbb{N}$, el hiperespacio $\mathcal{C}_n(X)$ es suave por arcos en A .

VI. DISCUSIÓN

Basándonos en [G1], mostramos que la suavidad por arcos en un continuo, X , implica la suavidad por arcos en los hiperespacios 2^X y $C(X)$; ampliamos esta conclusión para el hiperespacio $C_n(X)$, para cada $n \in \mathbb{N}$.

VII. CONCLUSIONES

Los resultados principales de este trabajo muestran que para un continuo suave por arcos (X, p) , el hiperespacio $C_n(X)$ es suave por arcos en $\{p\}, X$ y algunos subcontinuos de X , para cada $n \in \mathbb{N}$. Esto se logra mediante la construcción de arcos ordenados cuyos elementos son caracterizados gracias a la función dada por la suavidad por arcos en X .

VIII. REFERENCIAS

- Fugate J. B., Gordh G. R. Jr., and Lum L., On arc-smooth continua, *Topology Proceedings* 2 (1977), 645-656.
- Goodykoontz, J. T. Jr., Hyperspaces of arc-smooth continua, *Houston J. Math.* 7 (1981), 33-41.
- Goodykoontz, J. T. Jr., Arc-smoothness in hyperspaces, *Topology Appl.* 15 (1983), 131-150.
- Illanes, A. and Nadler, S. B. Jr., *Hyperspaces. Fundamentals and Recent Advances*, Monographs Textbooks Pure Appl. Math., Vol. 216, Marcel Dekker.
- Kelley, J. L., Hyperspaces of a continuum, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 52 (1942), 22-36.
- Macías, S., La estructura de los dendroides suaves, *Aportaciones matemáticas, Serie Comunicaciones*, Número 10, Soc. Mat. Mex. 1993.

FORMACIÓN DE IMÁGENES DE OBJETO EXTENDIDO, ILUMINADO CON LUZ MONOCROMÁTICA Y LENTE DOBLETE CEMENTADO

Esteban Andrés Zárate
Quintiliano Angulo Córdova
Gerardo Gutiérrez Tepach
J. Adán Hernández Nolasco

I. RESUMEN

Usando el método de propagación del espectro angular y, un tratamiento mediante funciones delta de Dirac y sus propiedades, se determinó la forma funcional de la imagen de un objeto extendido iluminado con ondas monocromáticas planas, y, haciendo uso de una lente doblete cementado la propagación del campo difractado por el objeto

Palabras Claves: Difracción, doblete cementado, luz de láser, función delta de Dirac.

II. INTRODUCCIÓN

Una lente esférica es un sistema óptico formado por dos o más interfases refractoras, donde al menos una de éstas está curvada. Generalmente las superficies esféricas están centradas en un eje común, y frecuentemente están recubiertas con películas delgadas dieléctricas para controlar sus propiedades de transmisión. Una lente sencilla está formada por un solo sustrato y tiene dos superficies refractoras, donde al menos una es esférica; además posee aberraciones. La presencia de más elementos o sustratos hace que se formen lentes compuestas y pueden ser delgadas o gruesas. Las lentes se clasifican en convergentes o divergentes.

De acuerdo al concepto de difracción un lente doblete cementado sin aberraciones, cuando actúa como lente transformadora en un arreglo óptico coherente propaga las ondas monocromáticas difractadas que incidan sobre ella en forma paraxial, producidas por un objeto

extendido luminoso hasta diferentes planos, zonas o regiones de enfocamiento, se distribuyen en el plano $X_z Y_z$, y producen una densidad de energía, cuya distribución espacial de intensidad o irradiancia es conocido como patrón de difracción, su forma funcional depende de las condiciones que se impongan bien sea a la distancia objeto o a la distancia de la lente transformadora al plano de distribución respectivamente. También existe la región del plano imagen o plano conjugado al plano objeto (Zárate, 2011; Hecht y Zajac, 1998); esto propicia comprender otra forma de actuar del doblete cementado; es decir. la capacidad de formar imágenes reales o virtuales, (Zárate, 2011; Goodman, 2005, Malacara 2004; Hecht y Zajac, 1998).

En este trabajo se reporta el estudio de propagación del campo de difracción producido por una abertura u objeto difractor de dimensiones finitas contenida en una pantalla de espesor casi cero; haciendo la propuesta que la distancia objeto-lente, así como la distancia lente-plano de distribución, sean las mismas distancias que se le asocian a un doblete cementado actuando como lente delgada (Zárate, 2011).

Un trabajo en el que se ha hecho uso del método de propagación del espectro angular es el publicado por Zárate et. al, (2019), quienes realizaron un análisis de propagación del campo difractado por dos aberturas circulares de radios diferentes como objeto difractor, colocado a la distancia focal frontal de un doblete cementado como condición inicial y, analizaron la propagación del campo difractado hasta la región de Fresnel (convergente y divergente), reportando imágenes experimentales.

Zárate et al, (2013), realizaron un análisis de propagación del campo difractado por dos aberturas circulares de radios diferentes, hasta el plano de enfoque también conocido como de la transformada de Fourier o de Fraunhofer, usando el método de propagación del espectro angular, un doblete cementado como lente transformadora, y dieron evidencia experimental.

Goodman, (2005) reportó un análisis de la respuesta que produce al impulso que produce una lente delgada convergente, además determinó la relación entre el objeto y su imagen a través de la forma funcional de la distribución del campo de difracción.

III. OBJETIVO

Determinar el modelo matemático de la imagen de un objeto con un doblete cementado e iluminación con luz de láser de Helio-Neón y funciones delta de Dirac.

IV. METAS

Producir un análisis de propagación con objeto difractor pegado a la lente. Realizar un análisis de propagación con objeto difractor colocado a la distancia focal y otro análisis cuando se coloca a dos veces la distancia focal de la lente.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

El modelo matemático de la imagen del objeto fue generado usando el método de propagación del espectro angular y conceptos de difracción, para lo cual se usó el bosquejo del arreglo de la figura 1, centrando el análisis de propagación del campo difractado a partir del objeto difractor o abertura (4) colocada en el plano x_0y_0 . La distribución de amplitud del campo de ondas monocromáticas difractadas por el objeto y distribuidas en el plano x_0y_0 , se interpreta con la ecuación (1).

$$E_0(x_0, y_0) = E_I t_0(x_0, y_0) \quad (1)$$

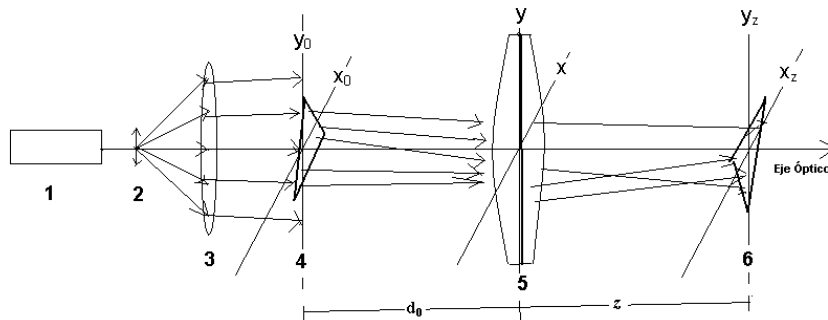


Figura 1. Arreglo teórico para producir el modelo matemático de la imagen de un objeto: (1) láser de He-Ne, (2) filtro espacial, (3) colimador, (4) objeto difractor, (5) lente doblete cementado, (6) plano de distribución del campo difractado.

Investigaciones Multidisciplinares en Ciencias Básicas

La amplitud del campo difractado propagado desde el plano x_0y_0 , hasta el plano xy a la salida de la lente doblete cementado, y de aquí al plano x_zy_z , en el que finalmente se distribuye, se determina a través de la ecuación (2), en la que se ha considerado que: la expresión

$\text{cir}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{a}\right) = 1$ es la función círculo o de pupila, asociada a la lente esférica, indicando que la

mayor parte del campo difractado paraxialmente se transmite por el doblete cementado, si además se considera que éste no posee aberraciones, entonces la función de aberración $W(x, y) = 0$ (Welford, 1991). Donde n_{L1} es el índice de refracción asociado a la lente delgada que forma el doblete, Δ_{0L1} , es el espesor de la lente referida; n_{L2} será el índice de refracción asociado a la segunda lente y, Δ_{0L2} su espesor. La distancia focal de la lente doblete cementada será f_{LD} .

$$E_z(x_z, y_z) = \frac{E_0 e^{ik[d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}]} e^{\frac{ik}{2}(x_z^2 + y_z^2)}}{i^2 \lambda^2 z d_0} \bullet \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} t_0(x_0, y_0) e^{\frac{ik}{2d_0}(x_0^2 + y_0^2)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{ik}{2}(x^2 + y^2) \left(\frac{1}{d_0} + \frac{1}{z} - \frac{1}{f_{LD}} \right)} e^{-i2\pi \left[\left(\frac{x}{\lambda d_0} x_0 + \frac{x_z}{\lambda z} x \right) + \left(\frac{y}{\lambda d_0} y_0 + \frac{y_z}{\lambda z} y \right) \right]} dx dy dx_0 dy_0. \quad (2)$$

Para simplificar la ecuación (2), la segunda integral se puede escribir como

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{ik}{2}(x^2 + y^2) \left(\frac{1}{d_0} + \frac{1}{z} - \frac{1}{f_{LD}} \right)} e^{-i2\pi \left[\left(\frac{x_0}{\lambda d_0} + \frac{x_z}{\lambda z} \right) x + \left(\frac{y_0}{\lambda d_0} + \frac{y_z}{\lambda z} \right) y \right]} dx dy \quad (3)$$

Definiendo las frecuencias espaciales u_1 y v_1 en la forma siguiente,

$$u_1 = \left(\frac{x_0}{\lambda d_0} + \frac{x_z}{\lambda z} \right) = u_0 + u_z, \quad v_1 = \left(\frac{y_0}{\lambda d_0} + \frac{y_z}{\lambda z} \right) = v_0 + v_z \quad (4)$$

Después de sustituir las ecuaciones (4) en la ecuación (3), si además se considera que

$\frac{1}{d_0} + \frac{1}{z} = \frac{1}{f_{LD}}$, lo cual implica que $e^{\frac{ik}{2}(x^2 + y^2) \left(\frac{1}{d_0} + \frac{1}{z} - \frac{1}{f_{LD}} \right)} = 1$, entonces se obtiene la expresión

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [1] e^{-i2\pi[u_1x+v_1y]} dx dy = \mathfrak{S}\{1\}_{u_1,v_1} = \delta(u_1, v_1) \quad (5)$$

La ecuación (5) es la transformada de Fourier de la función bidimensional de valor uno, lo cual es la función delta de Dirac (Gaskill, 1978); misma que puede ser escrita en términos de las ecuaciones (4), como

$$\delta(u_1, v_1) = \delta\left(\frac{x_0}{\lambda d_0} + \frac{x_z}{\lambda z}, \frac{y_0}{\lambda d_0} + \frac{y_z}{\lambda z}\right) \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en la ecuación (2) se obtiene

$$U_z(x_z, y_z) = \frac{E_0 e^{ik[d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}]} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} t_0(x_0, y_0) e^{\frac{ik}{2d_0}(x_0^2 + y_0^2)} \delta\left(\frac{x_0}{\lambda d_0} + \frac{x_z}{\lambda z}, \frac{y_0}{\lambda d_0} + \frac{y_z}{\lambda z}\right) dx_0 dy_0}{i^2 \lambda^2 z d_0} \quad (7)$$

Operando sólo la función delta de Dirac de la ecuación (7), haciendo uso de la propiedad siguiente (Gaskill, 1978)

$$\delta\left[\frac{x_0}{\lambda d_0} + \frac{x_z}{\lambda z}, \frac{y_0}{\lambda d_0} + \frac{y_z}{\lambda z}\right] = \delta\left[\frac{1}{\lambda z} \left(\frac{zx_0}{d_0} + x_z, \frac{zy_0}{d_0} + y_z\right)\right] \quad (8)$$

Otras propiedades de la delta de Dirac, son las que se describen con las ecuaciones (9) y (10) de acuerdo con Gaskill, (1978)

$$\delta\left[\frac{x-\alpha}{b}, \frac{y-\beta}{b}\right] = \delta\left[\frac{1}{b^2}(x-\alpha, y-\beta)\right] \quad (9)$$

$$\delta\left[\frac{1}{b^2}(x-\alpha, y-\beta)\right] = |b|^2 \delta(x-\alpha, y-\beta) \quad (10)$$

Luego, con base a las propiedades (9) y (10), la ecuación (8) se escribe en la forma.

$$\delta\left[\frac{1}{(\lambda z)^2}\left(\frac{zx_0}{d_0} + x_z, \frac{zy_0}{d_0} + y_z\right)\right] = |\lambda z|^2 \delta\left(\frac{zx_0}{d_0} + x_z, \frac{zy_0}{d_0} + y_z\right) \quad (11)$$

Para un doblete cementada comportándose como lente delgada, la amplificación transversal que la lente produce se define como $M = -\frac{z}{d_0}$, lo que permite escribir a (11) como Zárate, (2011)

$$|\lambda z|^2 \delta\left(\frac{zx_0}{d_0} + x_z, \frac{zy_0}{d_0} + y_z\right) = (\lambda z)^2 \delta((-Mx_0 + x_z, -My_0 + y_z)). \quad (12)$$

Haciendo uso de otra propiedad de la función delta de Dirac la cual establece que Gaskill, (1978):

$$\delta[(-x + \alpha, -y + \beta)] = \delta(x - \alpha, y - \beta) \quad (13)$$

En base (13), se escribe a (12) como,

$$(\lambda z)^2 \delta((-Mx_0 + x_z, -My_0 + y_z)) = (\lambda z)^2 \delta(Mx_0 - x_z, My_0 - y_z) \quad (14)$$

Una propiedad más de la delta de Dirac establece que Gaskill, (1978)

$$\delta[(sx - \alpha, ry - \beta)] = \frac{1}{|s||r|} \delta\left(x - \frac{\alpha}{s}, y - \frac{\beta}{r}\right) \quad (15)$$

División Académica de Ciencias Básicas
Entonces, la ecuación (15) permite escribir a la ecuación (14) en la forma:

$$(\lambda z)^2 \delta(Mx_0 - x_z, My_0 - y_z) = \frac{(\lambda z)^2}{M^2} \delta\left(x_0 - \frac{x_z}{M}, y_0 - \frac{y_z}{M}\right) \quad (16)$$

Finalmente, con base a la ecuación (16), se puede escribir a la ecuación (8) como

$$\delta\left[\frac{x_0}{\lambda d_0} + \frac{x_z}{\lambda z}, \frac{y_0}{\lambda d_0} + \frac{y_z}{\lambda z}\right] = \frac{(\lambda z)^2}{M^2} \delta\left(x_0 - \frac{x_z}{M}, y_0 - \frac{y_z}{M}\right) \quad (17)$$

Ahora, sustituyendo (17) en la ecuación (2) se obtiene la expresión siguiente:

$$U_z(x_z, y_z) = \frac{E_0 e^{ik[d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}]} (\lambda z)^2}{i^2 \lambda^2 z d_0} e^{\frac{ik}{2z}(x_z^2 + y_z^2)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} t_0(x_0, y_0) e^{\frac{ik}{2d_0}(x_0^2 + y_0^2)} \delta\left(x_0 - \frac{x_z}{M}, y_0 - \frac{y_z}{M}\right) dx_0 dy_0 \quad (18)$$

Simplificando la ecuación (18) se tiene

$$U_z(x_z, y_z) = \frac{E_0 e^{ik[d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}]} (\lambda z)^2}{i^2 \lambda^2 z d_0} e^{\frac{ik}{2z}(x_z^2 + y_z^2)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} t_0(x_0, y_0) e^{\frac{ik}{2d_0}(x_0^2 + y_0^2)} \delta\left(x_0 - \frac{x_z}{M}, y_0 - \frac{y_z}{M}\right) dx_0 dy_0 \quad (19)$$

Pero la propiedad de cernimiento de la función delta de Dirac, establece que

$$F(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(x, y) \delta(x - \alpha, y - \beta) dx dy \quad (20)$$

Entonces, de acuerdo a la propiedad de cernimiento ecuación (19), se escribe como:

$$U_z(x_z, y_z) = E_0 e^{ik[d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}]} e^{\frac{ik}{2z}(x_z^2 + y_z^2)} e^{\frac{ik}{2d_0}\left[\left(\frac{x_z}{M}\right)^2 + \left(\frac{y_z}{M}\right)^2\right]} \left(\frac{1}{M}\right) t_0\left(\frac{x_z}{M}, \frac{y_z}{M}\right) \quad (21)$$

Considerando nuevamente la amplificación transversal, es decir $M = -\frac{z}{d_0}$, (21) puede ser

simplificada a la expresión

$$U_z(x_z, y_z) = E_0 e^{ik[d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}]} e^{\frac{ik}{2d_0}(x_z^2 + y_z^2)\left[\frac{M-1}{M}\right]} \left(\frac{1}{M}\right) t_0\left(\frac{x_z}{M}, \frac{y_z}{M}\right) \quad (22)$$

La interpretación que se le da a la ecuación (22) es la siguiente: La distribución de amplitud compleja de las ondas en el espacio imagen, se han propagado desde el plano objeto $X_0 Y_0$ una Longitud de Camino Óptico $d_0 + z + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}$ información contenida en el primer factor exponencial del miembro derecho de (22), Mientras que el segundo factor exponencial contiene información sobre la fase; es decir, la fase de las ondas difractadas se distribuye en una esfera, y no existe un desfaseamiento en las ondas difractadas. La imagen, es la réplica del objeto amplificada e invertida y es definida por la

expresión $\left(\frac{1}{M}\right) t_0\left(\frac{x_z}{M}, \frac{y_z}{M}\right)$.

VI. DISCUSIÓN

Un modelo matemático de difracción como el de la ecuación (22), también fue determinado por Goodman, (2005), considerando la respuesta al impulso que produce una lente delgada convergente; más no con un lente doblete cementado como se realizó en este trabajo.

La ecuación (19) involucra un signo negativo, el cual se puede interpretar como un desfaseamiento en π radianes de las ondas difractadas por el objeto y distribuidas en el plano $X_z Y_z$.

Al introducir las frecuencias espaciales definidas por las ecuaciones (4) y a través del tratamiento con funciones delta de Dirac, como se demuestra a través del desarrollo, se obtiene como resultado la ecuación (22).

VII. CONCLUSIÓN

Para hacer uso del modelo matemático de difracción definido por la ecuación (22), es importante recordar las condiciones que se le imponen tanto a la distancia del doblete al objeto, como a la distancia de la lente a la imagen, como se hace en óptica geométrica. Para que este trabajo sea más completo, es importante realizar una etapa experimental

VIII. REFERENCIAS

- Zárate E. A. (2011), Estudio de patrones de difracción en la evaluación de fracturas, Tesis Doctoral, México, INAOE.
- Hecht E. & Zajac, A., (1998), México, Addyson Wesley Longman.
- Goodman J. W., (2005), Introduction to Fourier Optics, 3^a ed. McGraw Hill.
- Malacara D., (2004), Óptica básica, México, Fondo de Cultura Económica.
- Zárate E. A., Angulo C. Q., Gutiérrez T. G., Hernández N. J. A., (2019), Modelo matemático de difracción en región convergente y divergente de una lente esférica, revista mexicana de física.
- Zárate E. A., Angulo C. Q., Hernández N. J. A., Gutiérrez T. G., Treviño P. C. G., (2013), Elliptical Bessel-like diffracttion patern produced by circular apertures whith different radius, Pro. of SPIE, Vol. 8785.
- Gaskill J. D., (1978), Linear systems. Fourier transform, and optics, Jhon Wiley & sons.
- Welford W.T., (1991), Aberration of optical systems, Adam Hilger series on optics and optoelectronic.

TENSOR DE PRESIÓN Y PROPIEDADES ELÁSTICAS EN UN NANOPORO DE CAVIDAD ESFÉRICA

Carlos Alberto Torres Lázaro
José Guadalupe Segovia López

I. RESUMEN

Usando la teoría de funcionales de la densidad estudiamos un fluido confinado en un nanoporo. Se calcula la expresión microscópica del tensor de esfuerzos en una aproximación de campo medio, considerando que se trata de un medio continuo elástico, se introducen las deformaciones infinitesimales. Se calcula la expresión microscópica de la diferencia del tensor de esfuerzos entre los estados antes y después de la deformación a orden lineal. Usando consideraciones de simetría esférica, el resultado se compara con la ley de Hooke para identificar las expresiones microscópicas de las propiedades elásticas.

II. INTRODUCCIÓN

Fluidos confinados son de gran relevancia en varias disciplinas, como la física, la química y la biología. Recientemente se ha dedicado mucho trabajo para investigar el efecto de confinamiento en los fluidos. El término confinamiento tiene un significado muy amplio, depende del contexto de la situación física de que se trate. Confinamiento puede ser en distintas escalas, macroscópica, mesoscópica, microscópica o nanoscópica; en cada caso se tienen fenómenos interesantes. En este trabajo estamos interesados en describir el comportamiento de un fluido en confinamiento en una escala nanométrica, medir las propiedades de un sistema en escala nanométrica implica retos científicos y tecnológicos muy importantes. Se requiere de diseñar, fabricar, medir, observar y manipular los objetos a escalas menores a las macroscópicas. Por esta razón no es de extrañar que, a pesar de que existen muchas estructuras en la naturaleza a escala nanométrica, su estudio es reciente. Podemos mencionar ejemplo, el ADN (ácido desoxirri-

bonucleico) de los seres vivos está compuesto de moléculas tales que forman puentes de tamaño nanométrico. De igual forma se sabe que la mayoría de los virus son de tamaño nanométrico.

Las estructuras nanométricas involucran partículas con tamaños entre 1 y 100nm, y por lo tanto pueden estar compuestas por decenas de átomos e inclusive hasta millones. A estas escalas, la naturaleza cuántica del sistema cobra relevancia. Recordemos que en un centímetro cúbico tenemos del orden del 10^{23} átomos, por lo tanto, las nanoestructuras están compuestas por muy pocos átomos entre 10^1 y 10^6 átomos. Además, estos materiales de tamaño nanométrico, que llamamos nanoestructuras o nanopartículas, forman un puente de enlace entre los átomos y moléculas, con la materia a escala macroscópica; entre lo discreto y lo continuo.

Las nanoestructuras no sólo se distinguen por su tamaño y número de átomos que la componen, principalmente se distinguen por sus propiedades físicas y químicas que son muy distintas a las que presentarían los mismos materiales a escalas mayores, o a escalas menores. La relevancia del estudio de los sistemas confinados en nano-escala, se debe a dos razones principalmente: La primera es una motivación académica de entender y explicar el cambio en las propiedades estructurales del sistema; La segunda obedece a la amplia gama de aplicaciones que se vislumbra, en diseño de nuevas tecnologías, en química y hasta en la medicina.

En este trabajo nuestro estudio se restringe al primer grupo, se trata de analizar las propiedades estructurales del sistema, basado en métodos de primeros principios. Reconocemos que a una escala más pequeña que la microscópica la mecánica cuántica es la herramienta más adecuada para describir un sistema. Sin embargo, debido a que en esta escala aún puede haber del orden de un millón de átomos o moléculas, suponemos que el confinamiento en un nanoporo se puede describir con la teoría de funcionales de la densidad de fluidos inhomogéneos tradicional elaborado por Rosenfeld(1989). Esto es suponer que en esta escala se tiene el número suficiente de moléculas, como para considerar el sistema como un medio continuo. Existe varios trabajos que se han realizado con este enfoque, podemos mencionar por ejemplo los trabajos de Keshavarzi et al.(2010), en el cual se estudia el comportamiento de los fluidos confinados en un nanoporo de dos paredes paralelas sin estructura, ellos proponen un tensor de esfuerzos normal, donde esa ecuación se puede resolver para cualquier fluido de función de energía de potencial par intermolecular, donde la resuelven para un fluido de esferas duras con diferentes distancias de las paredes hallando así el comportamiento oscilatorio del tensor de esfuerzos normal con las distancias de la pared a altas densidades. También podemos mencionar el trabajo de Sun y Kang

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
(2014) en el cual obtienen las propiedades elásticas del sistema mediante un análisis con el tensor de esfuerzos hecho por Irvin-kirkwood (1950).

En nuestro trabajo usamos la teoría de tensor de esfuerzos a nivel de campo medio, se puede estudiar con más detalle en Hansen y McDonald (2013), la cual se obtiene del principio de mínima acción. Como el sistema es pequeño podemos desarrollar el perfil en serie de Taylor, por otro lado considerando que la teoría de deformaciones infinitesimales es lineal, solo se mantienen términos a nivel de gradiente cuadrado. Se obtiene la expresión microscópica de la diferencia en las componentes del tensor de esfuerzos antes y después de la deformación, el resultado es comparado con la ley de Hooke fenomenológica, se ve con detalles en Landau et al.(1969).

“Levi (1973) afirma que los módulos elásticos son una de las propiedades más fundamentales en la descripción de los comportamientos mecánicos macroscópicos para el medio elástico”. Los cuales involucran una medida de las componentes del tensor de esfuerzos con los del tensor de deformación, por lo tanto, todas estas propiedades dan una amplia información física que contiene los elementos esenciales en la derivación y cálculo de muchos modelos y sus propiedades mecánicas.

La comparación de nuestro resultado analítico se realiza con el trabajo realizado por Sun y Kang (2014), donde ellos calculan una expresión analítica para las propiedad elástica local utilizando una teoría elástica clásica de un fluido confinado a una nanocavidad.

III. OBJETIVOS Y METAS

Objetivo: Comprender y explicar el comportamiento en las propiedades estructurales de un fluido simple confinado en un nanoporo.

Meta: Calcular la expresión microscópica para la diferencia del esfuerzo entre dos estados, uno deformado y otro sin deformar, comparar con el modelo fenomenológico de la ley de Hooke, para obtener información de los módulos elásticos.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1. Teoría

La teoría funcional de la densidad (DFT) afirma que el gran potencial, para un fluido de una sola especie está dado por

$$\Omega[\rho] = F[\rho] - \int d\vec{r} [\mu - V_{ext}] \rho(\vec{r}) \quad (1)$$

donde $F[\rho]$ es la energía libre intrínseca de Helmholtz, μ es el potencial químico y V_{ext} es el potencial externo.

La configuración en el equilibrio es obtenida a partir de minimizar el gran potencial, el cual nos permite conocer el perfil de densidad en el equilibrio.

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2)$$

donde ρ_0 es el perfil de densidad en el equilibrio.

La ecuación de Euler-Lagrange resultante contiene toda la información del comportamiento del sistema. Esta ecuación se puede manipular para conducir a una ecuación de balance de fuerzas. La ecuación de Euler-Lagrange es también la condición para el equilibrio mecánico: es decir, puede identificarse como la divergencia del tensor de esfuerzos en su estado de equilibrio

$$\nabla \cdot \bar{\sigma} = \rho_0(\vec{r}) \nabla V_{ext}(\vec{r}) = F^{ex} \quad (3)$$

donde $\bar{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos de todo el sistema. Usando herramientas de formulación lagrangiana para medios continuos se encuentra una forma general del tensor de esfuerzos para un fluido inhomogéneo desarrollada por Percus(1996),

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = & \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) r'_{\alpha} \nabla_{\beta} \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ & + \frac{1}{2} \nabla_{\nu} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) r'_{\beta} \\ & \times [r'_{\alpha} \nabla_{\nu} \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - r'_{\nu} \nabla_{\alpha} \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}')] \end{aligned} \quad (4)$$

IV. 2. Modelo fenomenológico

En los medios continuos elásticos es común observar que su deformación es proporcional al esfuerzo. Por otro lado, una vez que se deja de someter a esfuerzos el material la deformación se anula, estas deformaciones son muy pequeñas. A este tipo de comportamiento se le llama elástico, describiéndose como inelástico aquellos materiales cuyo comportamiento no cumple con lo antes descrito. En general existen sólidos, gases, líquidos, metales, etc. que para el caso de pequeñas deformaciones infinitesimales, se puede describir su comportamiento como lineal, pero para grandes deformaciones finitas las relaciones de esfuerzo y deformación serán no lineal Levi(1973).

Es importante señalar que el sistema es sometido a esfuerzo y por lo tanto surgen pequeñas deformaciones infinitesimales. El tensor de esfuerzos captura esta información, de manera que nos permite obtener información de las propiedades elásticas del sistema.

Ley de Hooke

Si un líquido es sometido a fuerzas externas que varían lentamente, entonces, como consecuencia de su fluidez, la única reacción elástica a las fuerzas externas será la resistencia a una compresión general que se caracteriza por el coeficiente de compresibilidad isotérmica β_T el módulo correspondiente de compresión $K = 1/\beta_T$.

La situación es bastante diferente en el caso de fuerzas externas que varían muy rápidamente. En este caso, el líquido muestra propiedades elásticas del mismo tipo que un cuerpo sólido.

Sea $\vec{s}(\vec{r})$ el vector de desplazamiento de una partícula en el punto $\vec{r}$ que ocurre debido a la rápida deformación del líquido, y sea $\tilde{\sigma}^{\alpha\beta}(\vec{r})$ y $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{r})$ los tensores de esfuerzos en el mismo punto antes y después de la aplicación de la fuerza externa. Entonces, al igual que en el caso de un cuerpo sólido isotrópico, elástico, la ley de Hooke será válida para pequeños desplazamientos, se puede hallar más detalles en Landau et al.(1969) y Levi(1973) :

$$\tilde{\sigma}^{\alpha\beta}(\vec{r}) - \sigma^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \xi(S_{\alpha\beta} + S_{\beta\alpha}) + (\kappa - \frac{2}{3}\xi)S_{\alpha\alpha} \quad (5)$$

ξ y κ son el módulo de corte y el módulo de volumen respectivamente, ambos son módulos elásticos adiabáticos.

IV.3. Desarrollo

Elegimos arbitrariamente cualquier elemento de volumen $d\vec{r}$ en la posición $\vec{r}$ y un segundo elemento $d\vec{r}''$ en la posición $\vec{r}''$ después de la deformación, $\vec{s}$ es el vector desplazamiento y

$$\tilde{\vec{r}} = \vec{r} + \vec{s}(\vec{r}) \quad \text{y} \quad \tilde{\vec{r}}'' = \vec{r}' + \vec{s}(\vec{r} + \vec{r}')$$

Obtenemos

$$\tilde{\vec{r}}' = \vec{r}' + (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s}(\vec{r})$$

Entonces la distancia de $\tilde{\vec{r}}' = |\tilde{\vec{r}}'|$, se calcula haciendo una expansión de Taylor alrededor de $\vec{r}'$ considerando solo términos lineales en $\vec{s}$,

$$\tilde{\vec{r}}' = \vec{r}' + \frac{\vec{r}}{r'} \cdot (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s}$$

El cambio unitario de volumen, se representa a través de:

$$\delta = \frac{\Delta(dV)}{dV} = \frac{d\tilde{r}' - dr'}{dr'} = s_{\alpha\alpha}$$

de esto tenemos

$$d\tilde{r}' = dr'(1 + s_{\alpha\alpha})$$

donde $s_{\alpha\alpha} = \frac{\partial s_i}{\partial x_i}$ es la diagonal del tensor de deformación, lo que significa que el primer invariante del tensor de deformación infinitesimal (traza del tensor) representa el cambio unitario de volumen asociado a la deformación (dilatación).

Por otro lado, en el tensor de esfuerzos la expansión de Taylor de la función de densidad $\rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}')$ y $\rho(\vec{r} - (1 - \lambda) \vec{r}')$ se realiza generalmente alrededor de $\rho(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}') &= \sum_{n=1} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} (\vec{r}' \cdot \nabla)^{n-1} \rho(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + (1 - \lambda) \vec{r}') &= \sum_{n=1} \frac{(1 - \lambda)^{n-1}}{(n-1)!} (\vec{r}' \cdot \nabla)^{n-1} \rho(\vec{r}) \end{aligned}$$

Sustituyendo estas expresiones en el tensor de esfuerzos, considerando términos hasta el segundo orden, y efectuando la integral con respecto de λ . Ahora considerando en el tensor de esfuerzos las deformaciones del sistema, podemos ver las cantidades que son afectadas en el tensor de esfuerzos en la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = & \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\beta} \rho(\vec{r}') + \frac{1}{4} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\beta} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') \\
 & - \frac{1}{4} \int d\vec{r}' (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\beta} \rho(\vec{r}') - \frac{1}{12} \int d\vec{r}' (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\alpha} \\
 & \quad \times \tilde{\nabla}_{\beta} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') - \frac{1}{4} \nabla_{\nu} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\beta} [\tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\nu} \rho(\vec{r}') - \tilde{r}'_{\nu} \tilde{\nabla}_{\alpha} \rho(\vec{r}')] \\
 & - \frac{1}{6} \nabla_{\nu} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\beta} [\tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\nu} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') - \tilde{r}'_{\nu} \tilde{\nabla}_{\alpha} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}')] \\
 & - \frac{1}{12} \nabla_{\nu} \int d\vec{r}' (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\beta} [\tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\nu} \rho(\vec{r}') - \tilde{r}'_{\nu} \tilde{\nabla}_{\alpha} \rho(\vec{r}')] \\
 & - \frac{1}{24} \nabla_{\nu} \int d\vec{r}' (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) \tilde{r}'_{\beta} [\tilde{r}'_{\alpha} \tilde{\nabla}_{\nu} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}') - \tilde{r}'_{\nu} \tilde{\nabla}_{\alpha} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \rho(\vec{r}')] \\
 (6)
 \end{aligned}$$

A todas aquellas cantidades a las cuales la deformación es pequeña y afecta al sistema, se les hace el proceso algebraico y se desarrollan a orden lineal, considerando la conservación de la masa después de la deformación $d\vec{r}' \rho(\vec{r}') = d\vec{r} \rho(\vec{r})$, entonces, las expresiones como

$$\begin{aligned}
 \tilde{r}'_{\alpha} &= x'_{\alpha} + (\vec{r}' \cdot \nabla) s_{\alpha} \\
 \varpi(|\vec{r}'|) &= \varpi(|\vec{r}|) + \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] \frac{\vec{r}}{r'} \cdot (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s} \\
 \tilde{\nabla}_{\beta} \frac{\rho(\vec{r}')}{1 + s_{\alpha\alpha}} &\approx (1 - s_{\alpha\alpha}) \nabla_{\beta} \rho(\vec{r}') \\
 \tilde{\nabla}_{\beta} (\vec{r}' \cdot \tilde{\nabla}) \frac{\rho(\vec{r}')}{1 + s_{\alpha\alpha}} &\approx (1 - s_{\alpha\alpha}) \nabla_{\beta} (\vec{r}' \cdot \nabla) \rho(\vec{r}')
 \end{aligned}$$

Son sustituidas en la ecuación del tensor de esfuerzos de la ec. (6), y después haciendo algunas manipulaciones algebraicas, para poder comparar con el modelo fenomenológico de la ley de Hook ec. (5), se hace la diferencia del tensor de esfuerzos después de la deformación con el tensor inicial al cual no ha sido deformado, y así, estudiamos dos sistemas, uno particular que viene siendo el caso de un nanoporo con paredes planas infinitas paralelas entre si y el caso principal de estudio el de un nanoporo esférico.

V. RESULTADOS

Consideramos un sistema que está compuesto de paredes planas paralelas infinitamente largas, a una distancia nanométrica de separación, una de las diferencias de este sistema es que las propiedades físicas del sistema dependen de la dirección perpendicular a las paredes, como el perfil de densidad es una función que depende solo de la coordenada normal, en este caso, que es el eje de dirección entre las paredes planas, $\rho(\vec{r}) = \rho(z)$.

El modelo fenomenológico planteado al principio describe que es para sistemas homogéneos, isotrópico, elástica, así que en un fluido en nanoporo de paredes planas por el tamaño del confinamiento todo el fluido se vuelve inhomogéneos en dirección normal a la superficie, esto hace que este sistema no sea apto para el análisis con este modelo, de la ley de Hooke, dejando un camino abierto para otros estudios de este tipo de sistemas usando otro enfoque.

Aquí hallamos una expresión microscópica general del tensor de esfuerzos del sistema considerando las deformaciones para un nanoporo de paredes planas.

$$\begin{aligned}
 \tilde{\sigma}_{\alpha\beta}(z) = & \frac{1}{2}(1 - s_{ll}) \int d\vec{r}' \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) x'_\alpha \delta_{\beta z} \partial_\beta \rho(z) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \rho(z) \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] \frac{\vec{r}'}{r'} \\
 & \cdot (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s} x'_\alpha \delta_{\beta z} \partial_\beta \rho(z) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) (\vec{r}' \cdot \nabla) s_\alpha \delta_{\beta z} \partial_\beta \rho(z) \\
 & - \frac{1}{4}(1 - s_{ll}) \int d\vec{r}' \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) x'_\alpha z' \delta_{\beta z} \partial_\beta \partial_z \rho(z) + \frac{1}{4} \int d\vec{r}' \rho(z) \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] \frac{\vec{r}'}{r'} \\
 & \cdot (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s} x'_\alpha z' \delta_{\beta z} \partial_\beta \partial_z \rho(z) + \frac{1}{4} \int d\vec{r}' \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) (\vec{r}' \cdot \nabla) s_\alpha z' \delta_{\beta z} \partial_\beta \partial_z \rho(z) \\
 & - \frac{1}{4}(1 - s_{ll}) \int d\vec{r}' z' \partial_z \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) x'_\alpha \delta_{\beta z} \partial_\beta \rho(z) - \frac{1}{4} \int d\vec{r}' z' \partial_z \rho(z) \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] \frac{\vec{r}'}{r'} \\
 & \cdot (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s} x'_\alpha \delta_{\beta z} \partial_\beta \rho(z) - \frac{1}{4} \int d\vec{r}' z' \partial_z \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) (\vec{r}' \cdot \nabla) s_\alpha \delta_{\beta z} \partial_\beta \rho(z) \\
 & - \frac{1}{12}(1 - s_{ll}) \int d\vec{r}' z' \partial_z \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) x'_\alpha z' \delta_{\beta z} \partial_\beta \partial_z \rho(z) \\
 & + \frac{1}{12} \int d\vec{r}' z' \partial_z \rho(z) \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] \frac{\vec{r}'}{r'} \cdot (\vec{r}' \cdot \nabla) \vec{s} x'_\alpha z' \delta_{\beta z} \partial_\beta \partial_z \rho(z) \\
 & + \frac{1}{12} \int d\vec{r}' z' \partial_z \rho(z) \varpi(|\vec{r}'|) (\vec{r}' \cdot \nabla) s_\alpha z' \delta_{\beta z} \partial_\beta \partial_z \rho(z)
 \end{aligned}$$

Como se puede observar, las propiedades físicas como el perfil de densidad, depende únicamente en la dirección del eje z, la dirección a la que se hallan las paredes, así que este sistema es un sistema anisótropo.

V.1. Nanoporo esférico

Ahora estudiamos el fluido confinado en un nanoporo de paredes esféricas, usando propiedades de simetría del sistema, el cual nos garantiza que las propiedades termodinámicas actúan en dirección radial a la superficie de las paredes del nanoporo, entonces, esto nos trae como resultado que el sistema puede comportarse como un sistema elástico lineal e isotrópico. Con base a esto, se tomó la diferencias de los dos estados del tensor de esfuerzos antes y después de la deformación, para después ser comparado con el modelo fenomenológico de la Ley de Hooke ec. (5). Y finalmente se puede obtener la expresión microscópica de los módulos elásticos de corte y de volumen del sistema, las cuales son las siguientes:

Módulo de corte

$$\begin{aligned}
 \xi_{\alpha\beta} = & \frac{1}{60} \delta'_{i\alpha} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^3 \frac{x_\beta x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') \\
 & - \frac{1}{60} \delta'_{i\alpha} \int d\vec{r}' \partial_r \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^3 \frac{x_\beta x_l}{r^2} \partial_r \rho(\vec{r}') \\
 & - \frac{1}{60} \delta'_{\alpha\beta} \partial_r \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^3 \frac{x_\nu}{r} \left[\frac{x_\nu}{r} \partial_r \rho(\vec{r}') - \frac{x_\alpha}{r} \partial_r \rho(\vec{r}') \right] \\
 & + \frac{1}{60} \delta'_{\alpha\beta} \partial_r \int d\vec{r}' \partial_r \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^5 \frac{x_\nu}{r} \left[\frac{x_\nu x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') - \frac{x_\alpha x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \kappa_{\alpha\beta} = & -\frac{1}{12}\delta'_{i\alpha} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) r' \frac{x_\beta x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') \\
 & + \frac{5}{180}\delta'_{i\alpha} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^3 \frac{x_\beta x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') \\
 & + \frac{1}{12}\delta'_{i\alpha} \int d\vec{r}' \partial_r \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) r' \frac{x_\beta x_l}{r^2} \partial_r \rho(\vec{r}') \\
 & - \frac{5}{180}\delta'_{i\alpha} \int d\vec{r}' \partial_r \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^3 \frac{x_\beta x_l}{r^2} \partial_r \rho(\vec{r}') \\
 & + \frac{1}{12}\delta'_{\alpha\beta} \partial_r \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) r'^2 \frac{x_v}{r} \left[\frac{x_v}{r} \partial_r \rho(\vec{r}') - \frac{x_\alpha}{r} \partial_r \rho(\vec{r}') \right] \\
 & - \frac{5}{180}\delta'_{\alpha\beta} \partial_r \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^3 \frac{x_v}{r} \left[\frac{x_v}{r} \partial_r \rho(\vec{r}') - \frac{x_\alpha}{r} \partial_r \rho(\vec{r}') \right] \\
 & - \frac{1}{24}\delta'_{\alpha\beta} \partial_r \int d\vec{r}' \partial_r \rho(\vec{r}') \varpi(|\vec{r}'|) r'^4 \frac{x_v}{r} \left[\frac{x_v x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') - \frac{x_\alpha x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') \right] \\
 & + \frac{5}{180}\delta'_{\alpha\beta} \partial_r \int d\vec{r}' \partial_r \rho(\vec{r}') \left[\frac{d\varpi(|\vec{r}'|)}{dr'} \right] r'^5 \frac{x_v}{r} \left[\frac{x_v x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') - \frac{x_\alpha x_l}{r^2} \partial_r \partial_r \rho(\vec{r}') \right]
 \end{aligned}$$

VI. DISCUSIÓN

El principal objetivo de este trabajo fue estudiar un fluido confinado en un nanoporo esférico, pero también se hizo un análisis de uno de los ejemplos más simples; el de un nanoporo de paredes plana. Se observó que en el nanoporo esférico aunque en un principio el sistema es elástico lineal y anisótropo, pero por la geometría esférica del sistema, este hace que se comporte como un fluido isotrópico ya que las propiedades físicas no varían según la dirección. A diferencia del nanoporo de paredes planas a pesar de ser un caso más simple, el sistema es anisotrópico, ya que sus propiedades físicas dependen de una dirección específica $\rho(z)$ y por su geometría no es posible idealizarlo.

Para el nanoporo esférico, las propiedades del sistema ayudan a que el modelo empleado sea apto para aplicar, debido que se reduce a un sistema isotrópico y como se conoce en la teoría los materiales elásticos isotrópicos son el caso más ideal y quedan caracterizados por sus dos módulos elásticos, el módulo de corte $\xi_{\alpha\beta}$ la cual está asociado con el cambio de forma que experimenta el fluido bajo la acción de fuerzas cortantes y el módulo de volumen $\kappa_{\alpha\beta}$ que asocia el cambio de volumen que experimenta el fluido bajo fuerzas perpendiculares de compresión que ejercen las paredes del nanoporo.

Se puede notar que en ambas expresiones de los módulos elásticos, podemos observar que el sistema depende solo de las propiedades físicas, el perfil de densidad $\rho(\vec{r})$ y del potencial intermolecular $\varpi(|\vec{r}'|)$, por lo tanto, nos deja un resultado general válido para cualquier tipo de interacción que se considere.

VII. CONCLUSIONES

Las aproximaciones básicas que han conducido al resultado son: a) suponer que el fluido contenido en un nanoporo se puede tratar como un medio continuo y que dadas las dimensiones del sistema una aproximación local del tensor es suficiente y b) que el medio es elástico y que las deformaciones infinitesimales son suficientes para capturar la información de las propiedades elásticas.

Ambas consideraciones se justifican debido a las dimensiones del sistema. El resultado obtenido para la diferencia del tensor solo dependen de la densidad de una partícula y del potencial intermolecular, por lo tanto, el resultado es válido para cualquier tipo de interacción que se considere.

Se calculó las expresiones microscopias de los módulos elásticos del nanoporo esférico obteniendo resultados comparables con otros modelos como el de “Sun y Kang(2014) quienes usando una teoría local hallan las propiedades elásticas locales del sistema”. También se pudo estudiar un caso particular, que es el nanoporo de paredes planas, llegando a la conclusión de que el modelo fenomenológico usado no es apto para esta situación con geometría plana, debido que el sistema es anisótropo y el cambio de las propiedades físicas depende de la dirección normal de las paredes, dejando a este sistema como un trabajo a futuro para analizar.

VIII. REFERENCIAS

- Rosenfeld, Y. (1989, Aug). Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Phys. Rev. Lett.*, 63, 980–983.
- Keshavarzi, T., Sedaghat, F., y Mansoori, G. A. (2010,). Behavior of confined fluids in nanoslit pores: The normal pressure tensor. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8, 97-104.
- Sun, Z., y Kang, Y. (2014, 05). Local elastic properties of nano-confined fluids: A density functional study. *Physics Letters A*, 378.
- Hansen, J., y McDonald, I. (2013). *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Elsevier Science.
- Landau, L., Landau, L., y Lifshits, E. (1969). *Teoría de la elasticidad* (no. v. 7). Reverté.
- Levi, E. (1973). *Elementos de mecánica del medio continuo*. LIMUSA-WILEY.
- Percus, J. K. (1996). The stress tensor for nonlocal field equations. *Journal of Mathematical Physics*, 37(3), 1259-1267.
- Evans, R., y Parry, A. O. (1990, dec). Liquids at interfaces: what can a theorist contribute? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(S), SA15–SA32.
- Singh, J. K., y Kwak, S. K. (2007). Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of confined square-well fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 126(2), 024702.

RELACIÓN DEL MÉTODO GEOELÉCTRICO CON GEOTECNIA, CASO DE ESTUDIO VILLAHERMOSA, TABASCO

Est. Ixchel Medina Álvarez

Daniel Andrés Damas López

Guillermo Chávez Hernández

Carmen Maricela Gómez Arredondo

I. RESUMEN

Se realizó en la Ciudad de Villahermosa, Tabasco un estudio aplicando prospección geoeléctrica mediante las técnicas de Tomografía de Resistividad Eléctrica 2D (TRE 2D) con arreglo Dipolo-Dipolo y Sondeos Eléctricos Verticales (SEV's) con arreglo Schlumberger, para obtener la propiedad geoeléctrica de la resistividad real con la finalidad de asociarla a propiedades geotécnicas. Para cumplir con el objetivo del trabajo, se investigaron los antecedentes geológicos e información de resultados de trabajos previos en la zona de estudio. De los trabajos relevantes es uno que aplica refracción sísmica, otro que emplea análisis geoestadístico en sondeos mecánicos con la finalidad de comparar y aumentar la certidumbre de los resultados y conclusiones obtenidas. Los resultados del estudio fueron modelos de resistividades reales en 2D para las TRE, curvas 1D para los SEV's y mediante la combinación de SEV's se obtuvieron perfiles geoeléctricos; los cuales proporcionan información acerca del número de capas, profundidad, espesor y resistividad de cada una de ellas, que fueron correlacionadas con los resultados de trabajos previos, resaltando que fue posible determinar la litología que puede asociarse a propiedades físicas y mecánicas del suelo en la zona.

II. INTRODUCCIÓN

Los métodos geofísicos se basan en la medición de propiedades físicas del subsuelo pero de forma indirecta, obteniendo estos valores mediante perfiles que permiten analizar los resultados en secciones 2D o 3D, esto implica modelos de estas propiedades en áreas o volúmenes, permitiendo la caracterización de zonas de estudio en menos tiempo y costo. Por otro lado, se

tienen los métodos directos que proveen información precisa que se obtienen de muestras extraídas, estas mediciones son in situ, por lo que se necesitarían realizar una cantidad considerablemente alta para abarcar un área, lo que incrementaría tiempo y costos. Esto nos lleva a comprender el alcance de los métodos geofísicos que permiten obtener información valiosa y real de una zona de estudio en menos tiempo y con una cantidad considerable de datos que hacen que la certidumbre del estudio aumente.

Entre las características del subsuelo que la prospección geoeléctrica puede medir son:

- Tipos de materiales
- Profundidad del nivel de aguas freáticas
- Espesor de los estratos
- Profundidad de los estratos
- Estructuras geológicas
- Cavernas
- Estructuras blandas

Para determinar todas las características anteriores se necesita tener conocimiento previo de la geología de la zona. Para este trabajo se utilizaron distintas fuentes bibliográficas para poder llevar a cabo la interpretación de los modelos obtenidos con el método resistivo. Entre estas fuentes se hallan las cartas geológicas-mineras de Frontera y Villahermosa (Servicio Geológico Mexicano, 2004) para determinar la litología de la zona de estudio. También se utilizaron mapas edafológicos (INEGI, 2016) de Tabasco e información de la zonificación fisiográfica (Larios Romero & Hernández), para conocer los tipos de suelos dominantes. Aunado a lo anterior se recolectó información sobre el acuífero al que pertenece la zona de estudio (CONAGUA, 2015). Las resistividades de un estudio geoeléctrico se pueden asociar a distintas rocas, minerales, tipos de agua. Se consideraron distintas tablas de resistividades de diferentes autores (Urbieta Gómez, 2009) (CONAGUA, 2007), para poder comparar los rangos de valores de resistividad para cada roca, aunque estos valores no son un número fijo, debido a que existen otros factores como: porosidad, temperatura, humedad, tipo de roca, contenido de arcilla, entre otros; los cuales influyen en la respuesta que otorga el subsuelo, es decir, la resistividad obtenida es el resultado de la contribución de todos estos factores.

También se buscaron trabajos previos en la zona que utilizaran otros métodos, ya sean geofísicos o directos. Esos estudios se utilizaron para comparar sus resultados con los obtenidos en eléctrica, y a partir de eso determinar la confiabilidad del método. El primer estudio encontrado es una tesis escrita por Rodríguez Vázquez, 2018, acerca de las velocidades de ondas de corte (S) que son las que más afectan ante la ocurrencia de un terremoto, en los primeros 30 m de profundidad (parámetro V_{s30}). El fin es caracterizar el subsuelo en la ciudad, mediante la técnica

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
MASW (Multichannel Analysis of Surface Waves) y sísmica de refracción, con ayuda de la información edafológica de la zona de estudio.

En el segundo trabajo se tiene el elaborado por la empresa SoilSolution en 2014, en el cual se presenta la primera versión de zonificación geotécnica, la cual sería el producto de 75 estudios de mecánica de suelos recopilados y la ejecución de 84 sondeos directos complementarios. Reunida toda la información se aplicó la geoestadística como herramienta matemática para construir mapas de contornos y modelos 3D de los estratos típicos del subsuelo.

El tercer y último trabajo es el elaborado por Ovando Arias, 2019; dentro de este se presenta información de 3 sondeos de mecánica de suelos en diferentes ubicaciones, dos de ellos a 10 m de profundidad y uno a 25 m. Cada sondeo presenta información detallada de la litología en una columna estratigráfica.

El trabajo se centra principalmente en el método geofísico de resistividad eléctrica y en difundir la información sobre las características del subsuelo que es capaz de obtener el método, la confiabilidad de éste y en general a todas las aportaciones que puede brindar para su aplicación a otras áreas fuera de geofísica pero en gran medida relacionadas, en este caso es la geotecnia a la cual se enfoca la aportación principalmente.

III. OBJETIVO GENERAL

Caracterizar mediante el método eléctrico los primeros 30 metros del subsuelo en diferentes puntos de la Cd. de Villahermosa ubicada en el municipio de Centro, Tabasco, utilizando la técnica de Tomografía de Resistividad Eléctrica (TRE) 2D con un arreglo Dipolo-Dipolo y Sondeos Eléctricos Verticales (SEV) con el arreglo Schlumberger.

Objetivos específicos

1. Caracterizar los primeros 30 metros de profundidad para determinar la estabilidad del suelo
2. Determinar el nivel freático
3. Relacionar los modelos obtenidos con estudios previos de la zona, ya sea con técnicas directas o indirectas

IV. MATERIALES Y MÉTODO

Para realizar el estudio se empleó la técnica de TRE2D así como los SEV en diferentes puntos de la ciudad de Villahermosa (figura 1); para llevar a cabo el estudio se utilizó un resistivímetro SYSCAL JUNIOR, el cual es un equipo que permite emplear las técnicas seleccionadas. Sumado al resistivímetro se utilizan 24 electrodos, 2 carretes de cable que se conecta a los electrodos a través de caimanos, y una batería externa.

V. RESULTADOS

Se obtuvieron modelos de resistividad con la TRE2D (figura 2), así como curvas para calcular espesores y resistividades reales mediante los SEV's (figura 3), las cuales combinados entre sí hacen posible el obtener perfiles geoelectricos (figura 4). En los modelos de tomografías y perfiles geoelectricos que se obtuvieron se identificaron tres unidades geoelectricas. La unidad 1 está ubicada en la parte somera del subsuelo, la cual está caracterizada por los valores más altos de resistividad (de 40 a 300 $\Omega \cdot m$), asociada a un posible material aluvial (gravas y limos), así como a lutitas y areniscas. La unidad 2 corresponde a resistividades intermedias (de 14 a 60 $\Omega \cdot m$), asociadas a arenas arcillosas con posible saturación e intercalaciones de lutitas. La unidad 3 se localiza en la parte profunda del estudio y se caracteriza por resistividades más bajas (de 1 a 30 $\Omega \cdot m$), estas se interpretan como un posible paquete arcilloso saturado de agua subterránea no contaminada.



Figura 1. Localización de los puntos de adquisición de datos de TRE2D y SEV'S en la Cd. de Villahermosa, Tabasco.

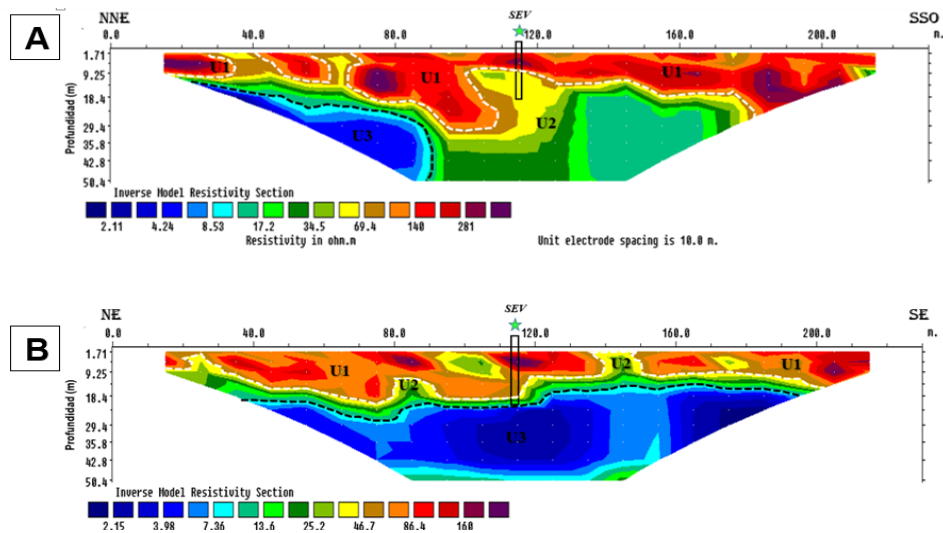


Figura 2. Modelos de TRE2D; se identifican 3 unidades en cada uno. Ubicación del SEV realizado a la mitad de la línea de TRE. A) modelo 5. B) modelo 4.

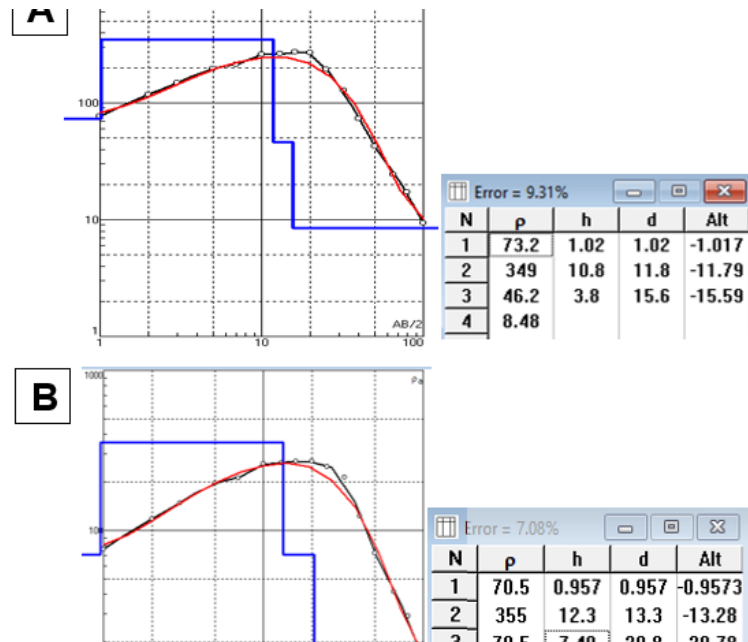
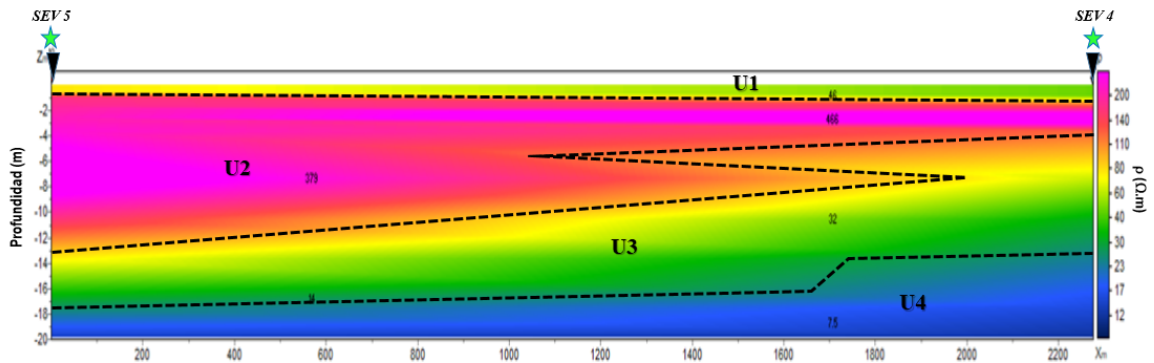


Figura 3. Resultado de curvas de SEV's con la información de los estratos registrados y el error del ajuste de curva. A) SEV 5. B) SEV 4.

Figura 4. Perfil geoelectrico realizado a partir de la unión del SEV 5 y el SEV 4. *Se identificaron 4 unidades. La unidad 1 y 3 presentan las mismas resistividades pero se encuentran a profundidades diferentes.*

VI. DISCUSIÓN

Tanto las tomografías como los sondeos se delimitaron por unidades, donde cada una tenía distintas características resistivas, por lo tanto en cada tomografía se obtuvieron 3 unidades. Se compararon las TRE2D con los SEV, ya que los sondeos se realizaron justo a la mitad de la línea de tomografía; tomando en cuenta que los sondeos proporcionan información un poco más detallada en función a la determinación del número de capas o estratos, se identificaron algunos



estratos no visibles en las tomografías, aunque la mayoría de las capas sí se registran en ambas técnicas. Los perfiles geoelectricos entre SEV muestran resultados muy similares entre ellos, se identifica el mismo número de capas con distribución de resistividades muy parecidas, se resaltaron de 3 a 4 unidades en cada perfil.

En el trabajo de sismica de refracción (Rodríguez Vázquez, 2018) realizado en la misma zona de estudio, se determinaron 2 capas con velocidades de onda P para la primera capa entre 1200 y 1500 m/s, así como un espesor para la primera capa de 6 a 8 m, y la segunda con un espesor indefinido. Al relacionar los resultados anteriores con las TRE2D, se identifica que la unidad 1 en las tomografías, la cual representa las resistividades más altas, se puede interpretar que corresponde a la primera capa de refracción sísmica, ya que esta unidad se encuentra en la parte más somera del subsuelo, con una profundidad de 9-10 m aproximadamente.

El resultado del estudio elaborado por la empresa SoilSolution (de la Fuente, y otros, 2014) fue la generación de una zonificación geotécnica, dividiendo el municipio de Centro, Tabasco en 3 zonas con diferentes características litológicas, las cuales abarcan al menos un punto de estudio de los realizados en el presente trabajo. La litología asociada a las tomografías y a los SEV's se asemeja a la determinada para cada zona del estudio de SoilSolution, aunque en tomografía se asociaron algunas resistividades a otra litología no identificada en el estudio de la empresa. También se tomó en cuenta un modelo 2D del contenido de agua a 25 m de profundidad presentado por la misma empresa, al correlacionarlo con las tomografías y SEV's se observó que a esa profundidad se presentan las unidades con resistividades más bajas.

El último trabajo que se utilizó para correlacionar (Ovando Arias, 2019) presenta información de 3 sondeos de mecánica de suelos, con una profundidad de 25 m el SM1 (Sondeo Mecánico 1) ubicado en Villa Ocuilzapotlán, y los otros 2 sondeos de 10 m. El SM2 se encuentra en la localidad de Dos Montes y el SM3 en Residencial Altozano. Ya que la ubicación de los sondeos mecánicos es dentro del municipio de Centro, se pueden relacionar con la zonificación geotécnica del estudio anterior, por lo que el SM1 se encuentra en la zona geotécnica no. 2, y los otros dos en la zonificación no. 3. Los resultados de la comparación son muy buenos, la litología que presentan los sondeos mecánicos coincide en gran medida con la descripción litológica de SoilSolution, cabe destacar que en algunas cosas difiere, pero en general se tiene información correcta de muchos estratos.

VII. CONCLUSIONES

El método geoelectrico presenta muy buena información en la zona sobre la litología y la profundidad del nivel freático, debido a que se mide toda una sección longitudinal a profundidad; aplicando SEV'S se obtiene a mayor detalle el número de capas y su espesor, ya que su medición consiste en una línea de puntos en vertical (a profundidad).

Como la investigación va enfocada al área de geotecnia quienes se encargan del diseño de cimientos para estructuras civiles, subterráneas e incluso tienen relación en proyectos del medio ambiente como plumas contaminantes, se consideró en el estudio una profundidad de interés de 30 m, aunque el método logró una profundidad de hasta 50 m y se podría alcanzar más utilizando otros arreglos geoelectricos, esto según el objetivo del trabajo.

Al comparar el método geoelectrico con el sísmico es notorio que hay características que ambos pueden determinar pero algunas más detalladas por el geoelectrico, aunque hay otras que solo pueden ser obtenidas por el método sísmico, por lo que ningún método es descartable, de ser posible se deben relacionar ambos, es decir, si se realizará una obra y se cuenta con estudios

sísmicos previos es mejor realizar un eléctrico para corroborar la información y determinar nuevas características de interés.

A pesar de que la geoestadística para mapear el municipio de Centro funcionó, es posible que para estudios de una obra en una zona específica, la geología presente pequeños cambios o algunas anomalías de alto interés para un geotecnista, por lo que lo más recomendable es tomar esa información como una geología general de la zona y realizar en la futura obra un estudio más certero utilizando un método geofísico y a partir de los resultados seleccionar los puntos deseados para investigar y realizar sondeos mecánicos (técnicas directas).

No se pretende que los métodos geofísicos sustituyan a los directos, sino por el contrario, que sean de gran ayuda explotando su máximo potencial aplicándolos como base en el estudio, y a partir de sus resultados seleccionar zonas de interés para aplicar los métodos directos y extraer las muestras necesarias; el trabajo en conjunto de ambas técnicas crea beneficios como disminución de incertidumbre, obtención de características de los materiales del subsuelo desde la primera etapa cuando se aplica la geofísica y claro está la reducción de tiempo y costos, lo que nos lleva a tener un trabajo final más efectivo y eficiente asegurando una buena calidad de información.

VIII. REFERENCIAS

- CONAGUA. (2007). Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento*. Tlalpan, D.F, México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- CONAGUA. (20 de abril de 2015). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Samaria-Cunduacán (2703), Estado de Tabasco. Tabasco, México: Publicado en el Diario Oficial de la Federación.
- De la Fuente, H., Sánchez, M., Tenorio, A., Lavariega, D., Rodríguez, J., & Zúñiga, Á. (2014). Zonificación geotécnica del municipio de Centro, Tabasco.
- INEGI. (2016). Anuario estadístico y geográfico de Tabasco . México.
- Larios Romero, J., & Hernández, J. (s.f.). Zonificación fisiográfica del estado de Tabasco. Revista de Geografía Agrícola.
- Ovando Arias, L. (Julio de 2019). Caso práctico: "Determinación litoestratigráfica por medio de tomografía de resistividad eléctrica en la zona de Villahermosa, Tabasco". Cunduacán, Tabasco, México: UJAT.
- Rodríguez Vázquez, A. (Junio de 2018). Tesis: Caracterización geofísica de sitio para la obtención del parámetro Vs30 mediante la técnica MASW en Villahermosa, Tabasco. Cunduacán, Tabasco: UJAT.
- Servicio Geológico Mexicano. (marzo de 2004). Obtenido de http://www.sgm.gob.mx/cartas/Cartas_Ed.jsp
- Urbieto Gómez, J. (2009). Tesis de Maestría: "Evaluación de las técnicas de adquisición de datos 2D y 3D con tomografía de resistividad eléctrica en pozo". UNAM.

CLASIFICACIÓN DE LA SACUDIDA DEL SUELO DE TABASCO BASADO EN DAÑOS OBSERVADOS DEL SISMO OCURRIDO EL 7 DE SEPTIEMBRE DE 2017

José Alberto Hernández Gómez

Carmen Maricela Gómez Arredondo

Daniel Andrés Damas López

Guillermo Chávez Hernández

Selena Guillermo de la Cruz

i. RESUMEN.

La asignación de un grado de intensidad depende de la sensibilidad de las personas y de la apreciación que se haga de los efectos ante la ocurrencia de un evento sísmico. Sin embargo, una asignación cuidadosa de la intensidad resulta de gran utilidad para estudiar sismos históricos o aquellos que impactan zonas donde se carece de instrumentos de registro. El 7 de septiembre de 2017 ocurrió un sismo a las afueras de las costas de Chiapas, aunque este evento ocurrió a una distancia de 250 km del estado de Tabasco fue sentido con una Intensidad de VI de acuerdo con el Servicio Sismológico Nacional, sin embargo es importante destacar que es necesaria una delimitación con más detalle de las zonas de acuerdo con la intensidad, ya que en la región no existen instrumentos sismológicos que permitan medir el movimiento del suelo ante el paso de las ondas sísmicas. En este trabajo se muestra el primer mapa de intensidades sísmicas detallado en el estado, para ello la metodología utilizada fue la realización de encuestas, resaltando que estos fueron más de 800 datos obtenidos de personas que sintieron el sismo; dichos datos permitieron que a través de ellos se diera una asignación detallada de las intensidades basadas en la descripción de la escala de IMM, de esta manera las intensidades quedaron definidas en todo el territorio tabasqueño, una vez asignada las intensidades se graficaron dando como resultados el mapa de intensidades. Es importante destacar que este mapa está ligado en conjunto con la edafología del estado que es un punto muy importante a destacar ya que los suelos son característicos de hacer que las intensidades aumenten o disminuyan; con lo anterior se delimitaron las zonas con mayor vulnerabilidad ante la ocurrencia de un sismo en la región.

II. INTRODUCCIÓN

México es tierra de temblores y quienes en ella vivimos tenemos el desafío de conocer la historia de estos fenómenos que tanto nos afectan para intentar encontrar claves que ayuden a entender mejor cuándo, dónde y con qué intensidad sucedieron en el pasado y quizá ocurrirán en el futuro, así como lograr una mejor comprensión de sus efectos en la sociedad.

El sueño de los sismólogos es predecir los sismos que pudieran afectar a la población, por lo que dedican muchos estudios a este fin con el objetivo de mitigar sus efectos. Gracias a su esfuerzo y persistencia se logró determinar el origen de los sismos, así como el mecanismo y dinámica de su generación; también hemos llegado a conocer el interior de la tierra y tectónica de placas.

El primer intento de clasificar los temblores subterráneos según su intensidad y también para elaborar una carta sísmica fue realizado por J. Gastaldi, cartógrafo de piedemonte, en 1564. J. Gastaldi intentaba mostrar en su carta el efecto externo producido por un terremoto. Más ampliamente aceptados fueron los estudios realizados por R. Mallet (1810-1881). Este científico utilizó dos tipos de escalas sísmicas en sus investigaciones, a saber, una división de 3 y una división de 5. El primero fue utilizado por el autor para dibujar las conocidas cartas sísmicas del mundo. En este sentido, los terremotos se dividieron en 3 categorías: débil, medio y fuerte. La segunda escala se refería principalmente a temblores fuertes, que se encontraban por encima de 7 divisiones, y se usó para detener el terremoto destructivo que ocurrió en Nápoles el 15 de diciembre de 1857.

En la escala de Rossi de 1874, las escalas mencionadas anteriormente no encontraron un amplio campo de aplicación, pero en cierta medida prepararon el terreno para el establecimiento de escalas más modernas.

En 1878, la sociedad suiza de ciencias naturales creó una comisión a la que se le confió un estudio de los terremotos que se producen en Suiza. Un participante activo en el trabajo de esta comisión fue F. Forel. En particular, propuso el uso de una nueva escala que también consta de 10 divisiones, como la escala M. Rossi, para estudiar los terremotos. La propuesta hecha por F. Forel fue adoptada y utilizada de inmediato por M. A. Haim, quien estudió los terremotos de Swias, y más tarde por R. Hernes en su monografía básica sobre los terremotos del 14 de abril de 1895.

En el año 1902 Giuseppe Mercalli introduce la Escala de Intensidad de Mercalli de 10 grados de intensidad basada en la Escala de Rossi-Forel y publicada en 1883 también de 10 grados de intensidad. Este mismo año Adolfo Cancani aumenta la escala a 12 grados e indica la aceleración máxima para cada grado. Posteriormente, en 1923 esta escala es modificada por Sieberg quien publicó la elaboración de la escala de Mercalli incluyendo el esquema de Cancani.

Luego, en 1931 la escala fue mejorada y actualizada por Wood y Neumann, incluyendo nuevos aspectos que se debían considerar (efectos en estructuras altas, el comportamiento de vehículos motorizados y camiones pesados, efecto en el sistema de tuberías subterráneas, entre otros), eliminando los rangos de aceleración propuestos por Cancani e incluyendo una versión reducida. Por todo lo anterior esta escala se conoce como la escala de Intensidad de Mercalli Modificada (IMM).

Uno de los medios empleados por los sismólogos para conocer las características y ocurrencia de los sismos en tiempos pasados es el estudio de los registros históricos, anteriores a los registros instrumentales. En México, historiadores de todas las épocas han contribuido con sus investigaciones a mantener las memorias de los sismos, pero sus esfuerzos se encuentran dispersos, no han tenido la continuidad necesaria y no se han actualizado con datos de fuentes antes desconocidas o inaccesibles. Hasta ahora nuestro país, sus autoridades y sus científicos han carecido de un banco de datos sobre esta materia que, otras cosas, habría permitido enfrentar mejor los problemas materiales y sociales que los temblores acarrear.

Los científicos o especialistas afirman, con toda seguridad, que los sismos y otro tipo de fenómenos naturales no son desastres de la naturaleza. Sin embargo, en lo imaginario y en la realidad social es muy difícil disociar el desastre a partir de estos acontecimientos. Prueba de ello son las crónicas antiguas o las fuentes históricas y literarias que reflejan terror, asombro o desesperación ante las pérdidas humanas o el derrumbe de viviendas; también lo es el efecto psicológico y social que ocasiona en nuestros días el sonido de las alarmas sísmicas, que prácticamente se interpretan como peligro, desastre o daño.

Como bien afirman investigadores de instituciones sismológicas (Espíndola-Castro y Pérez Campos, 2018) para el caso de los sismos, el solo movimiento inadvertido y brusco del suelo, por ser un evento invisible, provocaba gran temor, no solo por sus efectos sino por su origen. A esto agreguemos la necesidad de vivir en algún lugar en especial, de atender las necesidades humanas más elementales, han llevado a establecer asentamientos de gente sin planeación alguna, tal y como afirma Rodrigo Gutiérrez (2018), el grado de vulnerabilidad que padecen unas personas u otras frente a un suceso natural es socialmente construido, tomando en cuenta que los acontecimientos naturales interactúan con la vida de las personas a partir de las distintas mediaciones que una comunidad decida o no implementar.

a. Sismicidad del Sur de México

La configuración sismo-tectónica del sur de México es compleja debido a la interacción de tres placas tectónicas: placa de Cocos, placa de América del Norte y placa del Caribe. La región de

Chiapas, México se encuentra en el centro de la subducción de la placa de Cocos a lo largo de México y América Central, con las placas superiores que son América del Norte y el Caribe. La placa oceánica de Cocos se subduce debajo de la placa continental de América del Norte con una velocidad de convergencia promedio de 6,4 cm / año (Singh et al., 2000). La forma de la subdivisión en el sur de México se aproximó como placa Tectónica o plana delimitada en los bordes por la geometría de subducción pronunciada de la placa de Cocos debajo de la placa del Caribe al este y de la placa de Rivera debajo de la placa de América del Norte al oeste. En el sur de Oaxaca y la región de Chiapas, la caída de la subducción aumenta gradualmente a una subducción más pronunciada en América Central (Pardo y Suárez, 1995). Debido al proceso de convergencia de estas placas tectónicas, la región sur de México tiene una alta sismicidad, lo que se evidencia por la ocurrencia de grandes terremotos tectónicos de magnitud mayor que Mw 8.0, como el 1787 (Mw 8.6) con un área de ruptura ubicada en el lado sur de México (Suárez y Albini, 2009).

Los terremotos más grandes registrados instrumentalmente en el siglo XX en la región sur de México son: el terremoto de Oaxaca de 1965, con una magnitud de entre 7,5 y 7,7 Mw (Ohtake et al., 1977), se ubicó justo al norte del área de ruptura del terremoto 2017 de Chiapas-México. Cerca de la frontera entre México y Guatemala en el mar, se produjo un terremoto de Mw 7.4 en noviembre de 2012, Según Singh et al. (1981), la brecha sísmica de Tehuantepec no ha experimentado un terremoto de gran intensidad en el siglo XX y quizás ninguno en el siglo XIX anterior; Sin embargo, el catálogo de los grandes terremotos de este siglo pasado está incompleto.

Por otro lado, han explicado la posibilidad de que la brecha de Tehuantepec pueda ser asísmica para los terremotos de megathrust debido a la subducción de la cresta asísmica detrás la ocurrencia del sismo del 2017 Chiapas-México, (Kelleher y McCann, 1976).

Lo que corresponde con el sureste de México, cabe mencionar que Tabasco ha sido afectado por diversos sismos y es importante destacar que desde 1902 y cada vez con mayor índice de recurrencia, Tabasco se ha visto afectado por los sismos que se registran en localidades o entidades federativas. Es un estado que ha mostrado una cierta susceptibilidad hacia eventos sísmicos; registrándose los últimos dos en los años en los años 2017 y 2018 (Protección Civil 2018) por lo que es necesario analizar el efecto de tales fenómenos en la región.

III. OBJETIVOS.

3.1 Objetivo General

A partir de la distribución de los daños observados por el sismo del 7 de septiembre del 2017, determinar e identificar las zonas de mayor intensidad para delimitar las zonas de mayor vulnerabilidad ante el paso de las ondas sísmicas.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las intensidades sísmicas para Tabasco con base a la escala de IMM.
- Elaborar el mapa de intensidad Macrosísmica del estado de Tabasco.
- Delimitar las zonas de mayor vulnerabilidad ante el paso de las ondas sísmicas.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS



Figura 3. Formato de encuestas y mapa de puntos digitalizados en Google Earth.

El método realizado fue la encuesta un método sistemático usado para que las personas describieran sus experiencias durante el movimiento telúrico y que nos permitió recolectar, procesar y analizar la información de 800 personas distribuidas en todo el territorio tabasqueño. Se solicitó información como la localización (dirección) donde se encontraban al momento del movimiento telúrico; dichas direcciones fueron capturadas en Google Earth, lo cual nos permitió obtener las coordenadas geográficas en este caso con el DATUM-WGS 84, así como también la descripción de la percepción y los daños causados por el mismo combinados con la vulnerabilidad de infraestructura habitacional y de servicios. Es importante resaltar que esta última nos permitió que con base a la escala de IMM se asignaran los valores de escala de intensidad. A partir de dicha información se aplicó la escala de Mercalli Modificada para asignar las intensidades, con

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
tal información se efectuará la generación de los mapas de intensidades, Para llevar a cabo la elaboración del mapa de utilizó el programa Qgis.

V. RESULTADOS

Se obtuvo el mapa de intensidades sísmicas. Se graficaron 800 puntos obtenidos de las encuestas elaboradas. En el mapa se muestra una distribución detallada en puntos estratégicos en todo el estado de Tabasco; dicha distribución se encuentra establecida por la gama de colores establecidos de la IMM, las zonas donde se agrupan los puntos de mayor intensidad son el suroeste y la zona centro del estado, lo cual de acuerdo con la edafología las zonas donde se obtuvieron las mayores intensidades corresponden con tipos de suelos como Acrisol, Fluvisol y Gleysol, comúnmente característicos por su gran contenido de arcilla formados por depósitos aluviales recientes; tales suelos son característicos por amplificar las ondas sísmicas. Esta información hará posible que se cuente con un panorama general de las zonas donde se tuvieron las sacudidas más fuertes.

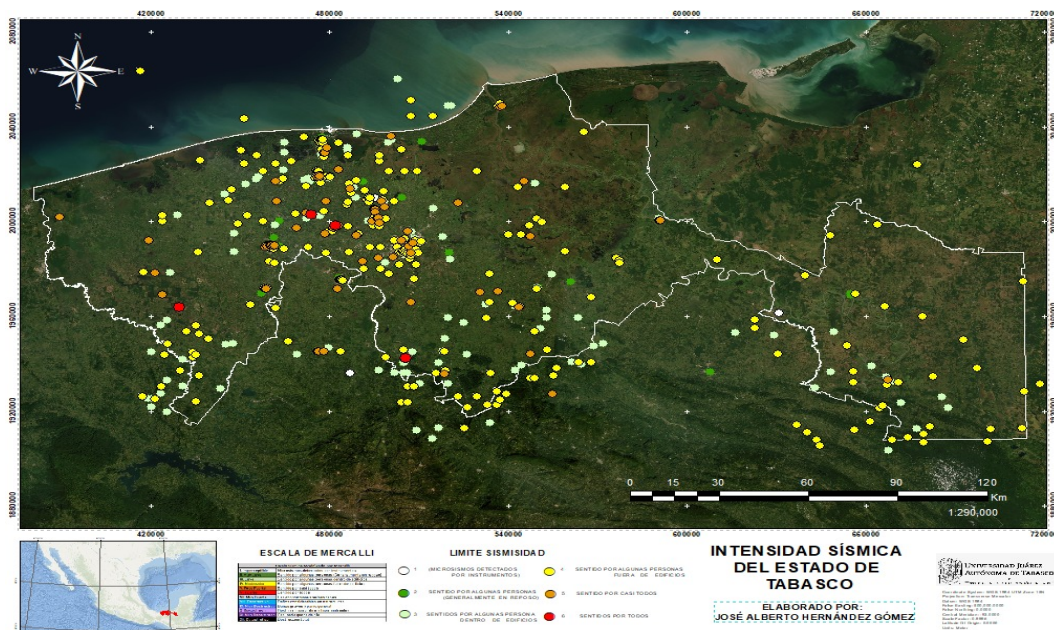


Figura 4. Mapa de Intensidad Sísmica del estado de Tabasco.

VI. DISCUSIONES

El mapa de Intensidades sísmicas generado posee la ventaja de considerar medidas o planes de emergencia o remediación para eventos sísmicos. Sin embargo, al no ser éstas la única medida existente es probable que existan zonas con una susceptibilidad relativamente incorrecta e incluso con una amenaza sísmica mayor. En el reporte técnico de daños de Jesús de la Cruz y

Jiménez Peralta (2017), se expusieron las zonas con mayores daños, y concuerdan con las zonas donde se tiene mayor intensidad en el mapa generado en este trabajo, sin embargo, no se publicó ningún mapa que indicara la vulnerabilidad que incluso funcionara como información importante y sirviera como base de investigaciones, que permitan analizar estas cuestiones con mayor profundidad mejorando considerablemente la visualización, el análisis y el intercambio de información sísmica en nuestro estado, sirviendo como apoyo para la evaluación de los planes de respuestas, con base a información detallada y precisa sobre las regiones en donde se tenga mayores amplificaciones del terreno o la mayor vulnerabilidad del mismo ante el paso de las ondas sísmicas. Es importante mencionar que la cantidad de información recopilada en este trabajo, gracias a la cantidad y distribución de la información recopilada permite dar una visualización clara y detallada de los valores de intensidad. Así como también es necesario destacar que el sureste de México, al cual pertenece nuestro estado, se encuentra en una influencia de placas tectónicas que interactúan entre sí, lo cual hace al estado más vulnerable a la actividad sísmica

VII. CONCLUSIONES

El estado de Tabasco se encuentra en una zona potencialmente en amenaza sísmica ya que el suelo descrito por los estudios edafológicos del INEGI publicados en 2014 tienen la características de estar poco consolidado y es allí donde se encuentra asentado dicho estado, por lo tanto las construcciones presentan agrietamiento en sus paredes, cimientos y estructura, ya que el aluvión es el suelo característico de esta zona el cual tiene la peculiaridad de que la amplitud de las ondas sísmicas aumenten.

En este trabajo se obtuvo el primer mapa de intensidades para el estado de Tabasco a partir de información recabada de encuestas a más de 800 personas, se encontró que las zonas de menor intensidad se agrupan al sureste del estado y las zonas de mayor hacia el suroeste y la zona centro del estado y estas regiones coinciden con tipos de suelos Acrisol, Fluvisol y Gleysol comúnmente característicos por su gran contenido de arcilla formados por depósitos aluviales recientes, tales suelos son característicos por amplificar las ondas sísmicas.

Cabe mencionar la importancia del mapa de intensidades para el estado resaltando que el estado no cuenta con tal información que puede servir como un escenario realista (es decir, que predicen aproximadamente lo que sucedería en la realidad) para preparar simulacros y ejercicios de respuesta a la emergencia basados en una buena estimación de los daños que se tendrían y de las condiciones que se presentarían cuando ocurra un sismo de misma intensidad o cercana

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
a ella. Más importante todavía, estos ejercicios permiten identificar a las vulnerabilidades de una ciudad antes de que se produzca un desastre. Este proceso es lo que se denomina reducción del riesgo y es la forma más efectiva y eficiente de minimizar el impacto negativo de los fenómenos naturales. Escenarios de daños realistas son la base para la preparación de programas efectivos de reducción del riesgo.

VIII. REFERENCIAS

- Ángeles Aquino, F.J., Reyes Núñez, J., Quezada-Muñetón, J.M., 1992, Evolución tectónica del Sureste, estilos estructurales resultantes y su implicación en la generación y acumulación de hidrocarburos: II Simposio de Exploración Petrolera, Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.
- Contreras, V.H., 1959, Reseña de la geología del sureste de México: Bol. Asoc. Mex. Geol. Petrol., v. 11, p. 401-484.
- Espíndola Castro, V. h. Y Pérez Campos, X, 2018, “¿Qué son los sismos, dónde ocurren y cómo se miden? revista de ciencia”, Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- González-García, J. J. (1986). Sismotectónica del Sureste de México 1977-1980 (Tesis de maestría). Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California, México.
- Instituto de Protección Civil del Estado de Tabasco (IPCET), Portal de Noticias 2017. Centro, Tabasco.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), “Cuaderno Estadístico Tabasco,” México 2006.
- Jiménez, César, 2018, Seismic source characteristics of the intraslab 2017 Chiapas-Mexico earthquake (Mw8.2), Physics of the Earth and Planetary Interiors, 69–75.
- Jesús de la Cruz, H. y Jiménez Peralta, E., 2017, CMIC delegación Tabasco.
- Kelleher y McCann, 1976, “Geografía, tectónica de placas y zonas sísmicas y volcánicas de más riesgo en México”, Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
- Padilla y Sánchez, R.J., Martínez S., R.G. y Torres R., V., 1995, Carta Tectónica de los Estados Unidos Mexicanos: Edición Conjunta Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática.
- Según Singh et al. (1981) “Estimación de resiliencia sísmica en suelos blandos”, (UNAM), 1986).
- Singh et al., 2000, Sismo-tectónica del Sureste de México, Cuadernos del Instituto de Geofísica, UNAM.
- Suárez y Albiní, 2009, “Zonas de Subducción en México”, Servicio Sismológico Nacional, Instituto Nacional de Geofísica, UNAM.}

Thorne, L. y Terry, C. W., 1995. Modern global seismology. Academic Press. pp 9 -12.

Rodrigo Gutiérrez, A. F. (2018), Terremotos (La Ciencia desde México, núm. 34), México, Fondo de Cultura Económica.

Pardo, V. y J. Suarez. Pacheco (1995), “Cien años de sismicidad en México”, Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México.

GUÍA PARA EL REPORTE DE TOMA DE MUESTRAS DE SUELOS Y PLANTAS EN CAMPO BAJO UN ENFOQUE GEOQUÍMICA AMBIENTAL

Yamilet Y. Solís Pérez

Carlos M. Morales-Bautista^{1*}

Nelly del C. Jiménez-Pérez

Candelario Méndez-Olán

Maricela de J. Alor-Chávez

I. RESUMEN

El estudio de los suelos desde diversos¹ enfoques ha permitido que las evaluaciones ambientales sean más multidisciplinarias, pero también más específicas; una de las secciones con mayor aplicación en este campo son los estudios de suelos desde la perspectiva química donde los métodos analíticos aplicados desde el tratamiento de la muestra hasta la determinación del analito suelen ser muy variados, cuyas incertidumbres aún siguen siendo discutidas ya que algunos estudios se realizan bajo criterios normados y otros desde el punto de vista de los investigadores. La línea de investigación que surge de todos estos factores se nombra geoquímica ambiental analítica. Con el fin de establecer una herramienta de reporte de muestreo de suelos y plantas en campo, en el presente trabajo se propone una guía para elaborar dichos estudios y, de este modo, coadyube a las investigaciones de la línea mencionada y que se encuentra incluida en el Cuerpo Académico de Química Aplicada a la Gestión Ambiental y los colaboradores del mismo.

II. INTRODUCCIÓN

¹carlos.morales@ujat.mx*

En el estado de Tabasco, México se han realizado una amplia serie de estudios agrológicos y agronómicos que son de utilidad para llevar acabo el establecimiento de cultivos y frutales; esta región posee una riqueza de recursos naturales, los reportes mencionan que existen al menos 19 unidades de suelos destacando los Gleysoles, Solonchaks, Histosoles, Cambisoles y Vertisoles, distribuidos en toda la fisiografía, pero es la Región Chontalpa la de mayor extensión e importancia ambiental debido a la combinación que posee entre actividades agrícolas y petroleras que en ella se desarrollan; esta zona abarca a los municipios de Cárdenas, Huimanguillo, Comalcalco, Cunduacán, Jalpa de Méndez y Nacajuca, todos ellos inmersos en constantes derrames de petróleo crudo y sus derivados desde hace más de cuatro décadas (Palma *et al.*, 2007, Pinkus, 2012). Recientemente se ha enfatizado en que los diagnósticos y evaluaciones de los impactos ambientales deben de considerar al menos la clasificación del suelo y el relieve del sitio. (Almeida et al., 2008). En este contexto, existe literatura que confirma que los suelos varían su comportamiento de acuerdo a su génesis; a nivel geológico Tabasco posee en un primer plano componentes de rocas de tipo sedimentario del Cuaternario Reciente, y secundariamente de rocas de origen volcánico de tipo andesítico asociadas con areniscas y lutitas del terciario superior, estas variables son un factor importante ya que definen las características y drenajes del suelo que, para fines de aprovechamiento, delimitan su vocación de uso (Romero & Hernández, 1987).

Por otro lado, está documentado que existen errores en los estudios ambientales con enfoques geoquímicos, principalmente por la forma, condiciones y procedimientos en que son llevados a cabo los muestreos, también es porque esta disciplina multidisciplinar es poco conocida ya que combina estudios edafológicos, geológicos, ambientales y químicos. (Ferreira, 2005). Hace algún tiempo, Cline, (1944) definió que "la exactitud de análisis está determinada por el muestreo antes que por el procedimiento analítico", por lo que las incertidumbres en las evaluaciones analíticas pueden reducirse si se poseen lineamientos específicos (Roberts & Henry, 2000). Es por esto que un muestreo debe ser realizado con base a los parámetros que han de ser evaluados, por lo que es sumamente importante realizar un diseño del mismo, principalmente, cuando se realizan para investigaciones experimentales ya que éstos definen el análisis estadístico (Mostacedo & Fredericksen, 2000). A lo anterior habría que sumarle que uno de los principales problemas en el área de geoquímica es que carece de literatura específica en el muestreo, algunos grupos de investigación han adoptado variaciones a la normativa mexicana e internacional, es por ello que, como parte de la estandarización de métodos empleados dentro del Laboratorio de Análisis de Suelos e Hidrocarburos (del Cuerpo Académico de Química Aplicada a la Gestión Ambiental se propone el presente trabajo como una

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
 guía a seguir en la que se detalla cada parte de la toma de muestras del área de geoquímica ambiental analítica en la que se forma los recursos humanos bajo la supervisión y tutoría de los profesores-investigadores del Cuerpo Académico.

III. OBJETIVOS Y METAS

Establecer una guía para documentar el muestreo de suelos y plantas en campo como material complementario que contribuya en el desarrollo de las habilidades y competencias de los estudiantes inmersos en el área ambiental de la licenciatura en química y en la línea de aplicación del conocimiento de geoquímica ambiental analítica del posgrado en química aplicada, todo lo anterior bajo un enfoque científico, además de que este documento funcione como de referencia en los procedimientos del Laboratorio de Análisis de Suelos e Hidrocarburos (LASH) del Cuerpo Académico de Química Aplicada a la Gestión Ambiental de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

De manera general, los datos son recabados de la NOM-021-SEMARNAT-2000, NOM-138-SEMARNAT-SSA1-2012 (DOF, 2002 & 2010), así como de las guías de muestreo en campo de (Cuanalo *et al.*, 1964), (Palma *et al.*, 2007) y (Salgado-García *et al.*, 2014). En la tabla 1, se enlistan los materiales y reactivos empleados para los muestreos.

Tabla 1. Materiales y reactivos empleados en el muestreo geoquímico ambiental del LASH.

Materiales		
Cava hoyos	Pala jardinera	Lona
Pala recta y curva	Cámara para toma de evidencias	Bolsas de plástico
Espátula	Bitácora para reporte	Flexómetro
Bolsas negras	Marcador	Piseta
Etiquetas	Botiquín de primeros auxilios	Jeringas
Frascos	Guantes de látex y de carnaza	GPS
Reactivos		
H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	Agua

Muestreo:

Aunque sea muy poca la cantidad de suelo que se utilice para llevar a cabo los análisis deben ser los gramos que representen y caractericen grandes cantidades de suelo. Además de que cuando se seleccione un área de muestreo se debe de tener en cuenta que cada muestra debe representar ampliamente el sitio tratándose de parámetros como fertilidad y potencialidad de producción, y que sean de distancias significativas respecto a su posición topográfica, tipo de suelo, grado de erosión. De los métodos referenciados se tienen tres, el primero es por zig-zag,

(Sánchez *et al.*, 2012); Éste se realiza avanzando en forma de “z” y es recomendable cuando el sitio no posee cambios en su pendiente y drenaje, se realiza para sitios donde se evalúa fertilidad, se tienen muestras simples de cada punto y una muestra compuesta de todo el área, esta última se construye de partes equitativas de cada punto; el segundo, es el muestreo aleatorio estratificado y se realiza cuando hay morfología similar (textura) pero con pendientes variadas, es totalmente al azar y se toma muestras de cada horizonte de suelo más una muestra compuesta, esto por cada punto de muestreo, este tipo de muestreo se lleva a cabo cuando se evalúa impacto ambiental por metales e hidrocarburos. Por último, el tercer muestreo es por el método de cuadrante, designado de esta forma porque el sitio se divide en partes según sea la textura y el nivel de impacto, es una combinación de los dos anteriores y se realiza para la evaluación de pasivos ambientales.

Paso 1. Ubicación de GPS

Al realizar cada muestreo se debe de tener un registro del sistema **de posicionamiento global conocida como** la ubicación GPS que nos pueda brindar información de las coordenadas, de donde se esté realizando el muestreo, así como las condiciones climáticas en las que nos encontramos. El equipo que utilizamos para los muestreos del LASH es un GPS marca GARMIN® Modelo 060. Con este equipo medimos tanto coordenadas como la temperatura que impere.



Figura 1. GPS Garmin 060 equipo del LASH

La forma en que se registran las coordenadas es anotando la latitud y longitud, y se registra en grados, minutos y segundos.

Paso 2. Descripción de sitio

Llegado al lugar que se ha escogido para muestreo se debe realizar una descripción de todo lo que se observe al alrededor de sitio de muestreo, si es un lugar que se encuentre aledaño a

alguna carretera, las plantas, árboles y arbusto que se observa, si hay actividad antropogénica, si se observa algún tipo de derrame de hidrocarburo algún otro agente, así como el clima que impera.



Figura 2. Ejemplo de sitio muestreado para una línea base ambiental, con coordenadas (N 18° 26.004') y (W 093° 14.198'), presencia de actividad antropogénica, y relieve indefinido modificado posiblemente por actividades agropecuarias, con costado a la costa del mar, Paraíso, Tabasco.

Paso 3. Recolección de plantas

Es muy importante que a la hora de realizar un muestreo se colecten plantas complementariamente, algunas son consideradas indicadores de la calidad del suelo o de presencia de contaminantes. (Garbisu *et al.*, 2007). Para ello es necesario tomar tres ejemplares que tengan flor o fruto, raíz, tallo, semillas y hojas; el material o muestra vegetal se debe resguardar en pliegos de papel periódico, doblando la planta en caso de tener una alta longitud. Para las plantas acuáticas es recomendable cubrir las raíces con bolsas de plástico para evitar el escurrimiento y de igual manera colocarla entre prensas de papel periódico y cartón, a cada una se le coloca una etiqueta del punto UTM de recolecta y son enviadas al herbario de la DACBIOL para su identificación taxonómica. Cabe agregar que en muchas ocasiones suelen recolectarse ejemplares que no cumplen con todas las condiciones que el herbario establece como lo es la falta de presencia de flores y/o frutos, para estos casos es recomendable no tomar ejemplares de otras partes, ya que no representa en una totalidad al ejemplar que se está recolectando originalmente, claro dicha condición dependerá meramente de la forma de vida de la especie en particular. Tratándose de ejemplares como árboles y arbustos de gran tamaño existe la opción de tomar fotografías para la previa identificación taxonómica sumando la recolección de pequeñas muestras de la planta (hojas, flores frutos, etc.) y prensarlas en placas de cartón, (Gold, Et. al 2004).

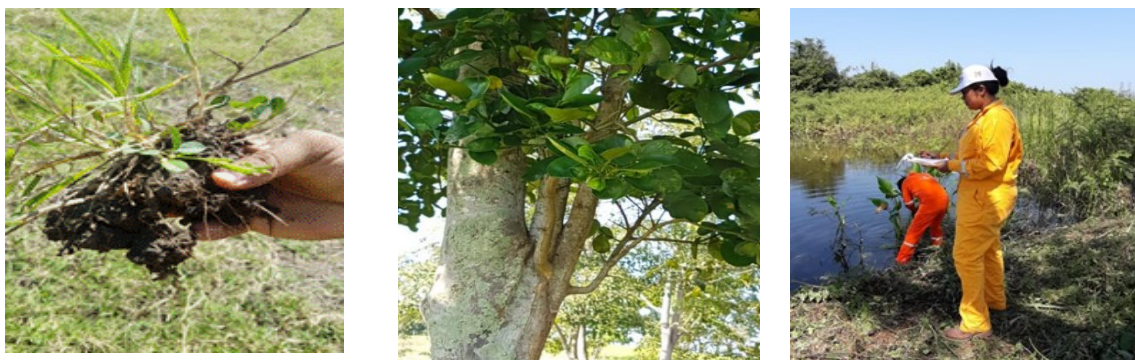


Figura 2. Toma de muestra de especies vegetales.

Paso 4. Muestreo de suelos

Para la realización de perfiles y de puntos se debe de seguir una metodología general variando en las dimensiones y en la profundidad de la excavación. Realización de puntos: Después de seleccionar el lugar en donde se va a realizar el muestreo, con la ayuda de una pala recta o cava hoyo se realiza la excavación hasta llegar al manto freático, en caso de que no se pueda llegar al manto freático la profundidad del punto de muestreo va a variar del tipo de análisis que se vaya a realizar, comúnmente va de entre los 40 a 100 cm, el suelo se va colocando sobre una lona y en el orden en que se va extrayendo para previo a esto realizar la descripción de cada horizonte, así como se muestra en la siguiente imagen.



Figura 3. Toma de estrato en punto de muestreo (izq.) y disposición de la muestra para su análisis en campo (der.).

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

Para realizar un perfil edafológico se utiliza una pala recta y se marca un cuadro mínimo de $1 \times 2 \text{ m}^2$, al momento de excavar se van dejando escalones que ayudarán al descenso para llevar a cabo la descripción. La excavación debe ser muy precisa para no alterar las características de cada horizonte. Una vez llegado al manto freático se procede a la descripción de cada horizonte. En la figura 4 se observan dos ejemplos de perfiles realizados a dimensiones diferentes.



Figura 4. Perfiles edafológicos realizados en Macuspana, Tabasco (izq.) y Reforma, Chiapas (der.).

Una vez realizada la descripción de cada horizonte de suelo, así como las pruebas con los reactivos; dependiendo el análisis que se vaya a realizar se colectará la muestra ya sea por horizonte o homogenizando el suelo. Con la ayuda de la pala jardinera se colocan los horizontes en las bolsas y en frascos de vidrio en caso de que sean suelos con mucha humedad, aproximadamente 2 k de muestra; si el suelo va a ser homogenizado debe de revolverse desde los extremos al centro en forma de cruz. Se deben de retirar la mayor parte de las raíces y de material antropogénico para evitar el desgarramiento de las bolsas. Es muy importante colocar etiquetas a cada bolsa y frasco. Ésta debe ser colocada en un lugar visible y debe contar con información como el lugar del muestreo, nombre del proyecto, fecha y hora del muestreo, nombre del responsable que realiza la descripción, polígono al que pertenece, el número de muestra que le corresponde, y número de horizonte en caso de que sea almacenamiento por horizonte y en caso de ser homogenizado de igual manera se debe indicar. Una forma de almacenar las muestras de manera ordenada es por puntos y por polígonos en caso de que este último sean varios.

Al término de la descripción y del almacenamiento tanto el punto como el perfil el suelo debe ser regresado y cubierto en su totalidad.

Paso 5. Descripción del suelo

Los términos que se manejan cuando nos referimos a los componentes morfológicos y estructurales del suelo, éstos se clasifican en:

- Arcilla: Es pegajoso y moldeable, alta plasticidad.
- Limo: No es pegajoso, poco moldeable, áspero y rasposo y con sensación harinosa.
- Arena: No es moldeable, no se adhiere a los dedos y granuloso.

Tanto para perfiles como para puntos es necesario que, al momento de muestrear, se realice una descripción de éste, en donde se describan desde los aspectos más básicos hasta los más específicos, por ejemplo, cuántos horizontes son encontrados en cada punto y perfil, la longitud de cada uno, la humedad que presente, si hay presencia de materia orgánica etc. Dichos parámetros y sus clasificaciones los encontramos en las siguientes tablas y son los que nos van a ayudar a poder dar una primera clasificación del suelo.

a) Números de Horizontes

Al momento de llevar a cabo la excavación tanto de suelos como perfiles se observarán los distintos horizontes que contenga el suelo que se está muestreando. En algunas ocasiones existen suelos que únicamente poseen un horizonte y otros que puede llegar a tener hasta 3 o más. Para delimitar los horizontes se utilizan espátulas que posteriormente nos ayudarán a realizar las pruebas de presencia de agregados, color, moteas y reacciones, generalmente, los horizontes son distinguidos por los tres primeros términos, como se muestra en la figura 5 .



Figura 5. Horizontes en perfiles de suelo en Macuspana (a) y Paraíso, municipios del estado de Tabasco.

b) Color de base del suelo y moteas

El color de un suelo varía desde pardo, rojo, amarillo, verde, azul, naranja y gris, esto debido a la composición química de sus minerales y las condiciones en las que se encuentre, es importante mencionar que este parámetro puede variar en cada horizonte debido al grado de oxidación e intemperismo. Se debe registrar en condiciones de humedad y, de ser posible, condiciones secas; cabe mencionar que existen partículas de roca parental que le confieren cierta coloración a los suelos, en el caso de partículas de materia orgánica humificada, confieren colores oscuros, en cambio, los óxidos de fierro color amarillo, pardo, naranjado y rojo, y óxidos de manganeso color negro o naranja.

Por otro lado, es posible que en muchos suelos no se encuentre o perciba un solo color dominante, y pueden llegar a percibirse manchas de otro color a las cuales se le conocen como moteas, al momento de describir el suelo la clasificación según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) para indicar la presencia de moteas, de estas se debe describir en términos de abundancia, tamaño, y color (según la tabla de colores de Munsell) , es muy importante que sepamos diferenciar una motea de un agregado, ya que la

motea forma parte de la estructura de suelo y el agregado son precipitados endurecidos que pueden extraerse del suelo, también a estos hay que definir su diámetro y color, la abundancia y color se reportan con base en los indicadores de la tabla 2. Un ejemplo de suelo con moteas en horizontes se describe en la figura siguiente:

Tabla 2: Clasificación de la abundancia de los moteados en porcentaje (Vargas 2009; FAO)

Símbolo	Estatus	%	Símbolo	Estatus	%
N	Ninguno	0	C	Común	5-15
V	Muy pocos	0-2	M	Muchos	15-40
F	Pocos	2-5	A	Abundantes	>40



Figura 5. (Izq) Tablas de Munsell para interpretación de color de matriz, moteas y agregados del suelo (Der.) Suelo de municipio de Macuspana, Tabasco.

Según lo observado en el lado derecho e interpretado con el izquierdo de la figura 5, se considera la base del suelo como el color más abundante, este es amarillo y sería 7.5 R 7/8, las moteas como pardas claras y con color 10 YR 5/6, algunos agregados son color blanco o gris cuyo color sería 10 YR 8/.

c) Textura

Calcular la textura del suelo es una de las características más importantes al momento de realizar un reporte y, aunque en el laboratorio con el método de Bouyoucos y posteriormente su interpretación en el triángulo de las texturas (Rucks *et al.*, 2004), se determina de una manera analítica y exacta, también se puede de forma manual y es determinante en las decisiones de muestreos de sitios contaminados ya que ésta define si el contaminante se desplazará al manto freático o no. La técnica más empleada es la del tacto, esta consiste en humedecer un puño de suelo y amasarlo, formar figuras alargadas o redondas con la plasta. Tabla 3. Clasificación de suelo utilizando la técnica del tacto. (Vargas 2009; FAO)

Suelo	Característica		
Arcilloso (arcillo-arenosa, arcillosa, y limo-arcillosa)	plastas largas (8-10 cm)		
Franco arcillas	plastas medias (3-8 cm)		
Franco (franco-arenosa, franca, y franco-limosa)	plastas cortas (menos de 3 cm) o no forman plastas		
Arenoso	no forman plastas		

Figura 5. Técnica de tacto para clasificación de suelos (izq) arenoso, (der.) arcilloso.

d) Biota y Material Antropogénico

La Biota del Suelo hace referencia tanto a la fauna como a la flora que se encuentran en la capa superficial del suelo. Estos organismos constituyen a la parte viva de los suelos, aquí se incluye tanto la Microflora refiriéndonos tanto a bacterias, hongos, algas y demás, así como también la Microfauna.

La presencia de material antropogénico es aquella que se refiere a si se observan rastros de residuos de actividad humana, así como desechos inorgánicos que se encuentren en el suelo, es muy importante describir este aspecto ya que la actividad antropogénica afecta las propiedades físicas y químicas del suelo.

e) Determinación de presencia de materia orgánica y presencia de carbonatos

H_2O_2 o Peróxido de hidrógeno. Una forma de poder determinar la cantidad de biomasa es con el uso del peróxido de hidrogeno, dicho reactivo al entrar en contacto con la materia orgánica va a reaccionar produciendo una oxidación. Para esta prueba se toma con una espátula una pequeña cantidad de suelo y se le añaden con la ayuda de una pipeta y propipeta 10 ml de H_2O_2 , se observa si hay efervescencia o no.

CH_3COOH o Ácido acético. Para esta prueba se toma con una espátula una pequeña cantidad de suelo y se le añaden con la ayuda de una pipeta y propipeta 10 ml de CH_3COOH , se observa si hay efervescencia o no. Es muy importante mencionar que para estas pruebas no necesariamente se deben usar peróxido de hidrogeno ni ácido acético nivel reactivo, para ello se usa vinagre blanco y agua oxigenada.

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Es muy importante realizar un reporte de campo cada vez que se realice un muestreo, el reporte de campo sirve como descriptor el cual nos brindara información como la fecha en que fue elaborado el muestreo, el tiempo que dura, la situación o propósito por la cual se lleva a cabo la visita, se debe especificar además el número y nombre de proyecto, nombre quien lo ejecuta o dirige, el programa y subprograma al que pertenece el proyecto. Después analizar los valores que son útiles para el LASH, se realizó el diseño de una tabla r un muestreo ya que contiene los aspectos básicos que son requeridos en una descripción de suelo, esta se describe a continuación.

Investigaciones Multidisciplinares en Ciencias Básicas

PERFIL			
Lugar de muestreo			
Responsable			
Fecha y Hora		Clima	
Perfil	Horizonte		
N			
W			
Horizonte	1	2	3
Profundidad			
Longitud			
Humedad			
Matriz de Suelo			
Color			
Textura			
Agregados			
Raíces			
Biota			
Materia Orgánica			
Material Antropogénico			
Moteas			
Grietas			
Reactividad			
CH ₃ COOH			
H ₂ O ₂			
OBSERVACIONES:			

Formato para descripción de suelo de un punto

Polígono													
Punto	N	w	Humedad	Textura	Biota	Olor	M. A	MO	Raíz	Color	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	Observa.
Punto 1													
Punto 2													
Punto 3													

A continuación, se describe un ejemplo de su aplicación:

Punto	N	w	Humedad	Textura	Biota	Olor	Material Antropogénico
1er Polígono Problema							
Punto 1	18° 02.310'	091° 55.916'	Media	Arenoso	-	Fangoso	Piedras chicas y concreto
Punto 2	18° 02.282'	092° 55.862'	Alta	Arenoso	-	incoloro	Concreto
Punto 3	18° 02.302' 092° 55.932'						
Horizonte 1			Alta	Arcilloso	+	Putrefacto	Concreto y vidrio
Horizonte 2			Alta	Arcilloso Fibrico	+	Putrefacto	Concreto

Perfil 1. Se describe un sitio aledaño a un río margen derecho en proceso de ultrificación, con coordenadas N(18° 02.187) W (092° 56.023), a una temperatura de 28 °C, con un clima parcialmente nublado, siendo las 2:00 pm, en el medio se observan plantas de plátano, naranja, jícara y capulín así como árboles de cedro y presencia de actividad antropogénica, el perfil se realizó a una profundidad de 76 cm encontrando dos horizontes el primero de 17 cm a nivel de superficie y el segundo de 59 cm, se encontró presencia de carbono mineral.

Perfil	Perfil 1		Perfil 2	
N	18° 02.187		18° 02.682'	
W	092° 56.023		092° 56.405	
Profundidad	76 cm		88cm	
Horizonte	Horizonte 1	Horizonte 2	Horizonte 1	
Longitud	0-17 cm	17-59 cm	88cm	
Humedad	Baja	Media	Media	
Matriz de Suelo	5yr 5/3	10yr 6/3	10yr 6/4	
Color	Pardo Oscuro	Pardo Claro	Pardo claro	
Textura	Arcilloso	Arcilloso-arenoso con bajo porcentaje de arena	Arcilloso-arenoso con bajo porcentaje de arena con grumos al tacto	
Agregados	Huevecillos	presencia de minerales silicatos brillantes	-	
Raíces	Delgadas y pequeñas	Delgadas medianas	Abundantes delgadas y gruesas hasta los primeros 35 cm y poco abundantes y delgadas en el resto de la profundidad	
Biota	Presencia de hormigas poco abundantes	presencia de hormigas y huevecillos de gusano blanco (Anoxia villosa)	primeros 34 cm presencia de hormigas rojas (Solenopsis) y arañas a los 54 cm restantes	
Materia Orgánica	+	+	primeros 34 cm	
MA	-	-	Presencia de piedras	
Moteas	+ pardo oscuro	Color grisáceas verdosas y negras	-	
Grietas	-	+Cortas y delgadas	cortas y poco profundas a partir de los 34 cm hacia abajo	
Reactividad				
CH ₃ COOH	-	-	+	+
H ₂ O ₂	+	+	+	+
Puntos				

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

2do Polígono Problema							
Punto 4	18° 02.582'	092° 56.382'	Alta	Fibrico Arenoso	-	Putrefacto	Altos contenidos de, empaques, corcholatas y vidrio)
Punto 5	18° 02.595'	092° 56.380'	Alta	Fibrico	+ Presencia de lombrices	Putrefacto	Presencia de empaque de, latas y plásticos así como concreto y piedras
Punto 6	18° 02.600'	092° 56.394'	Alta	Fibrico	-	Putrefacto	Vidrio, Concreto y aluminio
Punto 7	18° 02.569'	092° 56.323'	Alta	Fibrico	-	Anoxia	Presencia de empaques y plásticos
3er Polígono Blanco Negativo							
Punto 8	18° 02.203'	092° 56.022'	Alta	Arenosa	-	inoloro	Concreto
Punto 9	18° 02.214'	092° 56.862'	Alta	Arenosa	-	Putrefacto	Concreto
4to Polígono Blanco Positivo							
Punto 10	18° 02.685'	092° 56.412'	Alta	Fibrosa	-	Putrefacto	En descomposición
Punto 11	18° 02.680'	092° 56.410'	Alta	Fibrosa	-	Anoxia	En descomposición
Punto 12	18° 02.866'	092° 56.356'	Alta	Arcillosa	-		Concreto

Punto	MO	Raíces	Coloración	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂	Observaciones
1er Polígono Problema						
Punto 1	+	-	Grisáceo Oscuro Pardo	-	-	Sedimentos mineralizados y procesos de eutrofización
Punto 2	+	+ abundantes	Grisáceo verdoso Claro	-	-	Agregados minerales, silicatos y arenas
Punto 3						Presencia de moteas color pardo oscuro
Horizon te 1	+	+ abundantes	Grisáceo verdoso oscuro	-	+ Media	
Horizon te 2	+	escasas	Grisáceo verdoso Claro	-	-	
2do Polígono Problema						
Punto 4	+ abundante	abundantes	Negro mate	-	+ Alta	Cambio de coloración al reaccionar con el peróxido , condiciones anoxias
Punto 5	+ Abundante	Delgadas	Negro	-	-	Alta actividad biológica con proceso de descomposición y procesos de eutrofización
Punto 6	+ en proceso de descomposición	Delgadas	Pardo oscuro grisáceo	-	+ Decolor ación	Suelo en procesos de eutrofización, reacciona con peróxido sin efervescencia
Punto 7	+	Delgadas y abundantes	Gris verdoso	-	+ Baja	
3er Polígono Blanco Negativo						
Punto 8	+	Delgadas	Grisáceo Verdoso	-	-	Sin sedimentos y con poca presencia de silicatos
Punto 9	+	Delgadas y escasas	Grisáceo Verdoso claro	-	-	Sedimento obtenido de un hawai
4to Polígono Blanco Positivo						
Punto 10	+ en proceso de descomposición	-	Grisáceo Pardo Oscuro	-	-	
Punto 11	+ en proceso de descomposición	Delgadas y cortas	Negro	-	+	Exceso de residuos orgánicos
Punto 12	+ en descomposición	-	Grisáceo Oscuro	+	-	

VI. CONCLUSIONES

Con la revisión bibliográfica, los objetivos planteados y la recolección de datos en campo se logró establecer una guía de muestreo de suelo y plantas bajo un enfoque geoquímico. Este modelo metodológico se aplicó en algunos muestreos que se realizaron a principios de 2019 siendo una herramienta útil, práctica y objetiva que permite obtener la mayor cantidad de datos y características necesarias de un sitio en estudio y, con ello se contribuye en los procesos de formación de recursos humanos. Además que esto permite una mejor redacción científica del cuerpo académico, debido a que el LASH realiza servicios externos. Este documento también apoya a los procesos legales e informes técnicos que los clientes solicitan ya que establece un mecanismo de control de las muestras cuando se pretende evaluar sitios impactados por contaminantes.

VII. REFERENCIAS

- Almeida, J. R. D., Soares, P. S. M., Aquino, A. R. D., Monteiro, A. G., Penna, M. A. H., Enrici, M. C., & Camero, A. (2008). Análisis y evaluaciones de impactos ambientales.
- Cuanalo de la C, H. (1990). Manual para la descripción de perfiles de suelo en el campo. Centro de Edafología, Colegio de Postgraduados. Montecillo, México.
- DOF (2010). SEMARNAT. (2010). Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelo. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, 10 de septiembre de 2013.
- Ferreira Baptista, L. (2005). Evaluación geoquímica de las propiedades del material particulado (polvo, suelos y sedimentos) de la ciudad de Luanda (Angola) y su entorno: implicaciones ambientales (Doctoral dissertation, Minas).
- Gold, K., León-Lobos, P., & Way, M. (2004). Manual de Recolección de Semillas de plantas silvestres. Editorial Altamirano. La Serena-Chile.
- Larios-Romero, J., & Hernández, J. (1987). Zonificación fisiográfica del estado de Tabasco. Revista de geografía agrícola, 13, 20-32.
- Mostacedo, B., & Fredericksen, T. (2000). Manual de métodos básicos de muestreo y análisis en ecología vegetal.
- Palma-López, D. J., Cisneros, D. J., Moreno, C. E., & Rincón-Ramírez, J. A. (2007). Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable. Colegio de Postgraduados-ISPOTAB-FUPOTAB. Villahermosa, Tabasco, México, 195.
- Pinkus-Rendón, M. J., & Contreras-Sánchez, A. (2012). Impacto socioambiental de la industria petrolera en Tabasco: el caso de la Chontalpa. Liminar, 10(2), 122-144.
- Roberts, T. L., & Henry, J. L. (2000). El muestreo de suelos: los beneficios de un buen trabajo. Informaciones agronómicas del cono sur. INPOFOS, 8, 7-10.

- Sánchez Bernal, E. I., Ortega Escobar, H. M., Sandoval Orozco, G. T., Hernández Viruel, R. A., & Estrada Vázquez, C. (2012). Lavado de sales en suelos aluviales costeros de Oaxaca, México, con aguas residuales tratadas. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(4), 343-360.
- Denisse, S. (2010). Norma Oficial Mexicana NOM-059-SEMARNAT-2010: Protección ambiental-especies nativas de México de flora y fauna silvestres-categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, exclusión o cambio-lista de especies en riesgo.
- Zavala Cruz, J., Salgado García, S., Marín Aguilar, Á., Palma López, D. J., Castelán Estrada, M., & Ramos Reyes, R. (2014). Transecto de suelos en terrazas con plantaciones de cítricos en Tabasco. *Ecosistemas y recursos agropecuarios*, 1(2), 123-137.
- Vargas Rojas, R. (2009). Guía para la descripción de suelos (No. FAO 631.44 G943 2009). FAO, Roma (Italia).
- Rucks, L., García, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). Propiedades físicas del suelo. Universidad de la República, Facultad de Agronomía, Departamento de Suelos y Aguas, Montevideo, Uruguay. Montevideo, Uruguay.
- Charts, M. R. C. (2009). Revised edition, Munsell Color Company. Inc., Baltimore, Maryland, 21218.

DITERPENOS CON ACTIVIDAD ANTI-INFLAMATORIA AISLADOS DE *SALVIA SESSEI* BENTH

Abraham Gómez Rivera^{1*}

Carlos Ernesto Lobato García¹

Manasés González Cortazar²

Ammy Joana Gallegos García¹

Luis Fernando Roa de la Fuente¹

I. RESUMEN

Salvia sessei Benth conocida popularmente como “pipilolxochitl” o “sabanito” es una planta utilizada en México en la medicina tradicional para el tratamiento de la erisipela. El objetivo del estudio fue evaluar la actividad anti-inflamatoria de los extractos orgánicos y de los isómeros sesseina e isosseina aislados de *S. sessei*. La actividad antiinflamatoria de los extractos, de los diterpenos **1** y **2** fue evaluada en el modelo de edema en oreja de ratón a 1 mg/oreja, de estos últimos se realizó una curva dosis respuesta y se determinó la DE₅₀. Los extractos hexánico ($40.55 \pm 0.5\%$), diclorometánico ($56.01 \pm 1.1\%$) y metanólico ($66.0.5 \pm 0.3\%$) y los compuestos aislados **1** ($79.85 \pm 3.5\%$), **2** ($54.36 \pm 1.7\%$) mostraron actividad antiinflamatoria; los compuestos aislados **1** y **2** no presentaron diferencia en sus DE₅₀, además **1** tuvo un efecto similar al del fármaco de referencia a una misma dosis. ($75.24 \pm 2.4\%$). Los resultados muestran que los tres extractos evaluados presentaron actividad y la separación cromatográfica del extracto diclorometánico permitió aislar a los diterpenos **1** y **2** que también presentaron actividades significativas como anti-inflamatorios lo cual confirma el uso en la medicina tradicional que se ha dado a dicha especie.

¹ DACB-UJAT

² Centro de Investigación Biomédica del Sur,. Xochitepec, Morelos

*abraham.gomez@ujat.mx

II. INTRODUCCIÓN

En México, el género *Salvia* se encuentra en las zonas serranas, principalmente en la zona centro-sur del país. Se estima que 275 especies están presentes en nuestro país (CONABIO y UAEM, 2004), algunas son empleadas dentro de la medicina tradicional y se les han reportado actividad antiinflamatoria, antimicrobiana, antihipertensiva, desórdenes del sistema nervioso central, entre otras (Aguilar et al., 1994; Herrera-Ruiz et al., 2006; Esquivel-Gutiérrez et al., 2012; Bisio et al., 2015); una de ellas es la especie *Salvia sessei* Benth, la cual recibe el nombre común de “pipiloxochiltl” o “sabanito”, su forma de empleo es mediante cocción de sus partes aéreas y posterior uso como agua para el lavado de la zona afectada con “disípela roja” y “disípela blanca” (Monroy-Ortíz y Castillo-España, 2007) es decir, la enfermedad conocida como erisipela, la cual es una infección bacteriana cutánea producida por el estreptococo beta-hemolítico del grupo A o *Streptococcus*. De *S. sessei* se han encontrado dos reportes, el primero donde se reporta un nuevo diterpeno tipo royleanona conocido como sesseína que fue identificado por sus datos químicos, espectroscópicos y cristalográficos como 7 α -acetil- 12-hidroxiabieta-8,12-diene-11, 14-diona-19,20- δ -lactona y fue aislado del extracto de acetona de las partes aéreas de dicha especie colectada en el estado de Morelos (Jiménez et al., 1988) y en el segundo trabajo, reportar la presencia de la sesseína y de su isómero, la isosesseína a partir de un extracto diclorometánico de dicha especie (Gómez-Rivera et al., 2018); sin embargo, no se había encontrado ningún reporte de actividad farmacológica de extractos o compuestos aislados, por lo que su empleo dentro de la medicina tradicional para el tratamiento de enfermedades cutáneas como es la erisipela no había sido confirmado.

III. OBJETIVOS Y METAS

El propósito del presente trabajo fue evaluar el potencial antiinflamatorio de tres extractos de polaridad creciente, así como de dos diterpenos isómeros tipo royleanona aislados del de las partes aéreas de la especie *Salvia sessei* Benth.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1. Material vegetal

La recolección de las partes aéreas se llevó a cabo en el poblado de San Andrés de la Cal perteneciente al municipio de Tepoztlán, Morelos, México. Un espécimen se depositó en el Herbario HUMO-CyBIC de la UAEM para su resguardo e identificación taxonómica (voucher 33909) realizada por M.C. Gabriel Flores Franco, curador de dicho herbario.

IV.2. Preparación de los extractos

El material vegetal fue secado en estufa a 40 °C por tres días y pulverizado en un molino Pulvex MPP300. Un kilogramo del material vegetal seco fue puesto a maceración con 10 L de hexano (Merck) por triplicado, el cual fue filtrado y concentrado al vacío empleando rotaevaporador (Heidolph G3) a 40 °C y posterior liofilización (Heto Dpywinner DW3), hasta la obtención de un polvo denominado extracto hexánico (**SsH**). El residuo vegetal seco fue puesto a maceración con diclorometano (Merck) y posteriormente con metanol (Merck) siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente, hasta la obtención de los extractos de diclorometano (**SsD**) y metanol (**SsM**), respectivamente. Una porción de cada extracto sirvió para efectuar los ensayos de actividad biológica que se describen más adelante.

IV.3. Extracción y aislamiento

20 g del extracto **SsD** fue adsorbido en gel de sílice (Silica gel 60 Merck) y colocado en una columna de vidrio (15x30 cm) con gel de sílice (300 g) como fase estacionaria. Para eluir la columna como fase móvil se utilizó un gradiente de *n*-hexano:acetato de etilo con un aumento de polaridad del 5% v/v, colectando 45 fracciones de 2L cada una. Las fracciones fueron concentradas en un rotaevaporador a presión reducida y analizadas por cromatografía en capa fina (CCF) fase normal (gel de sílice 60 F₂₅₄, Merck) y reveladas con solución de sulfato cérico. Las fracciones que mostraron similitud en su contenido químico fueron agrupadas en 16 fracciones (SsD1-16). En la fracción SsD-10 se observó la presencia de un polvo de color amarillo el cual fue analizado por CCF y mostró la presencia de un compuesto mayoritario con impurezas.

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

La SsD-10 (5.0 g) fue sometida un fraccionamiento cromatográfico en columna, absorbida y colocada en una columna con gel de sílice (150 g) y eluída con un sistema de gradiente *n*-hexano:acetato de etilo con un incremento de polaridad del 5%, obteniéndose 55 fracciones las cuales analizadas por CCF fase normal fueron agrupadas en 13 sub-fracciones (SsD-10R1-13). Las sub-fracciones 2 -4 fueron agrupadas (1.0 g) y adsorbidas con gel de sílice fase reversa (1.0 g, RP-18. 40-63 μm , Merck) y se montó una columna "flash" (Supelco LC18 TM) fase reversa, empleando como fase móvil un sistema de gradiente agua:acetonitrilo con un cambio en la polaridad del 5% y volúmenes de colecta de 10 mL, obteniéndose 75 fracciones, las cuales fueron concentradas y analizadas por CCF fase reversa (gel de sílice RP-18 F₂₅₄S, Merck), de la fracción 25 - 35 se obtuvo un compuesto diterpénico en forma de polvo color morado, compuesto **1** (0.38 g), que se denominó isosseína; mientras que de la fracción 41 - 65 se presentó un compuesto diterpénico cristalino amarillo, compuesto **2** (0.45 g), conocido como sesseína. Estos fueron caracterizados por RMN en 1D y 2D.

IV.4. Análisis por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR)

El análisis cromatográfico fue realizado en un sistema de módulo de separación Waters 2695 equipado con un detector de matriz de fotodiodos Waters 996 y el software Empower Pro (Waters Corporation, EE. UU.). La separación química se logró usando una columna Supelcosil LC-F (4.6 mm $\times$ 250 mm i.d., tamaño de partícula de 5 μm) (Sigma-Aldrich, Bellefonte, EE. UU.). La fase móvil consistió en una solución acuosa de ácido trifluoroacético al 0,5% (disolvente A) y acetonitrilo (disolvente B). El sistema de gradiente fue el siguiente: 0-1 min, 0% B; 2-3 min, 5% de B, 4-20 min, 30% de B; 21-23 min, 50% de B 14-15 min; 24-25 min, 80% de B; 26-27 100% de B; 28-30 min, 0% B. La velocidad de flujo se mantuvo a 0,9 ml min⁻¹, y el volumen de inyección de muestra fue de 10 μl . La absorbancia se midió a 270 nm.

IV.5. Caracterización por RMN

Las estructuras de los dos compuestos aislados fueron identificadas por RMN de ¹H, ¹³C y experimentos bidimensionales (COSY, NOESY, HSQC y HMBC) mediante un equipo RMN Agilent Technologies DD2 de 600 MHz, para **1** el disolvente empleado fue CD₃COCD₃ y para el **2** fue CDCl₃, el tetrametilsilano se utilizó como referencia interna; los datos de desplazamiento químico son reportados en ppm.

IV.6. Actividad anti-inflamatoria

Fueron empleados ratones machos ICR con un peso entre 25 -30 g (n = 5 para cada tratamiento y los experimentos se efectuaron siguiendo los lineamientos de la norma oficial mexicana NOM-062-ZOO-1999 (especificaciones técnicas para la producción, cuidado y uso de animales de laboratorio) y las directrices internacionales para el cuidado y uso de animales de experimentación ((Zimmerman, 1983). Los ratones fueron mantenidos a 22 °C ± 3 °C, 70% ± 5% de humedad con ciclos de 12 h luz/oscuridad, así como de alimento/agua *ad libitum*.

La inflamación en los animales fue inducida siguiendo el método descrito previamente Payá et al, (Payá et al., 1993). La dosis evaluada para los extractos y compuestos (**1** y **2**) fue 1.0 mg/oreja. Un grupo control recibió acetona como vehículo e indometacina **Indo** (Sigma) 1.0 mg/oreja fue empleado como control positivo anti-inflamatorio.

Para los compuestos aislados también se llevó a cabo una curva dosis-respuesta con las siguientes dosis: 0.125, 0.25, 0.5, 1.0 y 2.0 mg/oreja y a partir de ella se calculó la DE₅₀ para cada uno. Todos los tratamientos fueron disueltos en acetona y aplicados tópicamente en ambas orejas inmediatamente de ser administrado el 13-acetato de 12-tetradecanoilforbol (TPA). Seis horas después de la administración del agente inflamatorio, los animales fueron sacrificados por dislocación cervical. Secciones circulares de 6 mm de diámetro fueron tomadas de ambas orejas: orejas con tratamiento (t) y oreja sin tratamiento (nt), las cuales fueron pesadas para determinar la inflamación. El porcentaje de inhibición fue obtenido usando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Inhibición} = [Dw \text{ control} - Dw \text{ tratamiento}/Dw] [100]$$

$$Dw = wt - wnt$$

wt es el peso de la sección de la oreja con tratamiento

wnt es el peso de la sección de la oreja sin tratamiento.

V. RESULTADOS

V.1. Recolección y obtención de los extractos de *S. sessei* B.

La cantidad de material vegetal seco y molido fue 2.74 Kg. Los rendimientos obtenidos de la maceración de 1 Kg de material vegetal son presentados en la tabla 5 donde se indica que el total de extractos obtenidos fue de 132.2 g que corresponden 13.17% de la masa vegetal empleada y siendo el extracto **SsM** el de mayor rendimiento, seguido de **SsD** y de **SsH**.

Tabla 1. Extractos orgánicos obtenidos por maceración de las partes áreas de *S. sessei*

Extracto	Clave	Peso (g)	Rendimiento (%)
Hexánico	SsH	12.9	1.29
Diclorometánico	SsD	40.6	4.06

Metanólico	SsM	78.8	7.82
Total		132.3	13.17

VI.2. Fraccionamiento cromatográfico del extracto diclorometánico (SsD)

A partir de los fraccionamientos primario y secundario de extracto **SsD** pudieron identificarse y aislarse los diterpenos **1** y **2**, así como el ácido ursólico **3** (figura 1), éste último fue comparado con un estándar comercial.

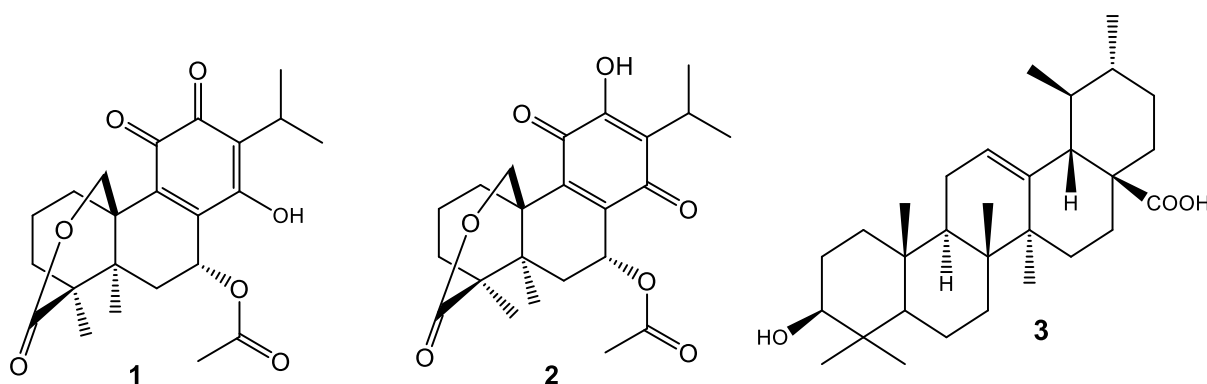


Figura 1 Estructuras de la isosesseína (**1**), sesseína (**2**) y ácido ursólico (**3**) presentes en el extracto diclorometánico **SsD**

- 1:** el 7 α -acetil- 12-hidroxiabieta-8,13-diene-11,14-diona-19,20- δ -lactona (isosesseína).
2: 7 α -acetil- 14-hidroxiabieta-8,13-diene-11,12-diona-19,20- δ -lactona (sesseína)

VI. 3. Perfil cromatográfico por CLAR del extracto diclorometánico (SsD) y sesseína (2)

El análisis por CLAR del extracto **SsD** (figura 2) permitió identificar un compuesto mayoritario que presentó un tiempo de retención de 26.169 min con dos longitudes de máxima absorbancia ($\lambda_1 = 270$ y $\lambda_2 = 400$ nm) lo que de acuerdo a los datos descritos por Michavila y colaboradores (1986) corresponde a una estructura con la presencia del cromóforo quinona, el cual fue identificado posteriormente como el compuesto **2**.

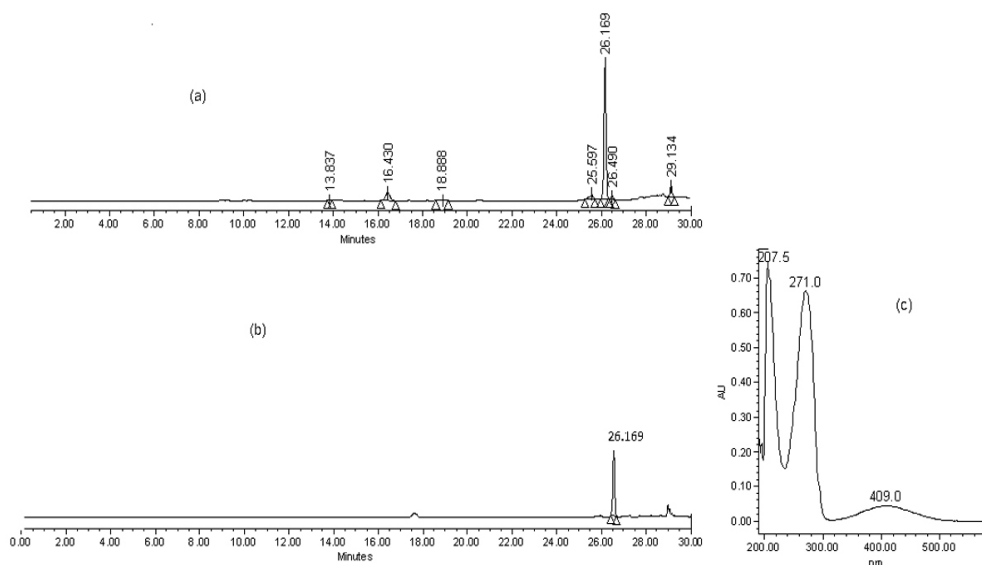


Figura 2 a) Perfil cromatográfico por CLAR del extracto diclorometánico (**SsD**) de *S. sessei*; (b) cromatograma por CLAR y (c) espectro UV-Vis del compuesto **2**

VI.4. Elucidación por RMN de isosesseina (1) y sesseina (2)

El análisis de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C y de los experimentos bidimensionales COSY, NOESY, HSQC y HMBC (figura A2, figura A3), nos permitió obtener los datos espectroscópicos de **1** y **2** mismos que fueron comparados con lo descrito en la literatura (Jiménez et al., 1988; Gómez-Rivera et al., 2018), lo cual confirmó que, en el caso de **2**, este compuesto diterpénico es el 7α -acetil- 12-hidroxiabieta-8,13-diene-11,14-diona-19,20- δ -lactona, conocido como “sesseína” (**2**). El compuesto **1** presentó los mismos desplazamientos químicos que **2**, excepto en las posiciones C-12 y C-14, ya que se trata del par tautomérico, es decir, hay intercambio de los grupos funcionales de un carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a un hidroxilo (OH^-) y de un hidroxilo (OH^-) a un carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), respectivamente (figura 1).

VI.5. Actividad antiinflamatoria de extractos y diterpenos aislados de *S. sessei*

Los resultados correspondientes al efecto antiinflamatorio de los extractos y los diterpenos aislados se presentan en la tabla 2 y figura 3 donde a una misma dosis de 1.0 mg/oreja, todos los extractos y compuestos presentaron actividad antiinflamatoria; en el caso de los extractos, el porcentaje de inhibición fue incrementándose conforme se aumentó la polaridad del disolvente empleado, es decir, $40.55 \pm 0.5\%$ para el **SsH**, $56.01 \pm 1.1\%$ para el **SsD** y $66.005 \pm 0.3\%$ para el **SsM**. De los diterpenos aislados el mayor porcentaje de inhibición fue de $79.85 \pm 3.5\%$ para **1** y de $54.36 \pm 1.7\%$ para **2**; para **Indo** fue $75.24 \pm 2.4\%$. La comparación estadística entre los

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
diterpenos contra **Indo** indicó que el compuesto **1** no es significativamente diferente en el porcentaje de inhibición de la inflamación ($p < 0.05$).

Tabla 2. Porcentaje de inhibición de la inflamación (%) de los extractos y diterpenos (**1** y **2**) aislados de *S. sessei* a 1.0 mg/oreja.

Muestra	Porcentaje de inhibición (%)
SsH	40.55 ± 0.5
SsD	56.01 ± 1.1
SsM	66.07 ± 0.5
1	79.85 ± 3.5
2	54.36 ± 1.7
Indo [1mg/oreja]	75.24 ± 2.4

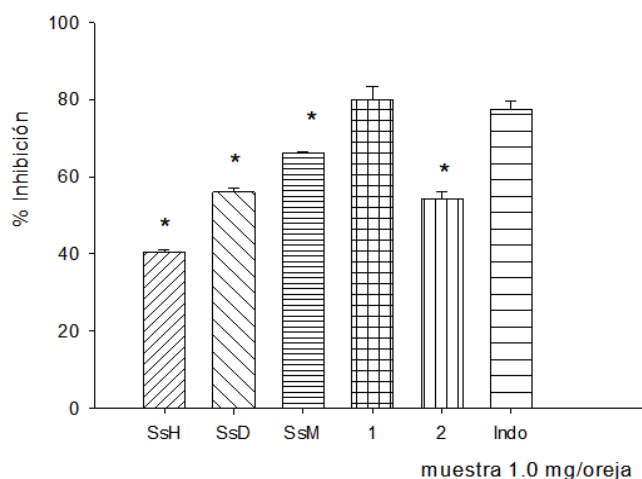


Figura 3 Porcentaje de inhibición de la inflamación (%) de los extractos y diterpenos aislados de *S. sessei* en edema inducido por TPA en oreja de ratón a 1.0 mg/oreja. **SsH** (*S. sessei* hexano), **SsD** (*S. sessei* diclorometano), **SsM** (*S. sessei* metanol), **1** y **2** (diterpenos aislados), **Indo** (Indometacina). Los valores se reportan como promedio ± sem. n=5. ANOVA, Tukey * $p < 0.05$ **Indo**.

Los diterpenos **1** y **2** probados a diferentes dosis (0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 mg/oreja), suprimieron el edema inducido por TPA en oreja de ratón de una manera dosis dependiente como se puede observar en la figura 4. Para el compuesto **1**, los porcentajes de inhibición fueron: 7.73 ± 1.2 , 25.78 ± 1.5 , 49.0 ± 1.4 , 77.85 ± 1.3 y 74.02 ± 1.2 %; para el compuesto **2** fueron: 17.53 ± 1.7 , 30.81 ± 1.0 , 44.88 ± 1.4 , 54.36 ± 3.0 , 43.30 ± 0.6 %. Todas las dosis evaluadas de ambos compuestos presentaron diferencias significativas entre ellas, excepto las dosis del compuesto **1** a 1.0 y 2.0 mg/oreja que tuvieron efecto similar al de indometacina a 1.0 mg/oreja. La dosis efectiva media (DE_{50}) calculada para el compuesto **1** fue de 0.337 ± 0.04 mg/oreja y para el compuesto **2** fue de 0.267 ± 0.06 mg/oreja y no presentaron diferencias significativas entre

ambas. Derivado de lo anterior, se puede inferir que la actividad antiinflamatoria de **SsD** se debe a la presencia mayoritaria de los compuestos **1** y **2** para los que no había reportes farmacológicos previos.

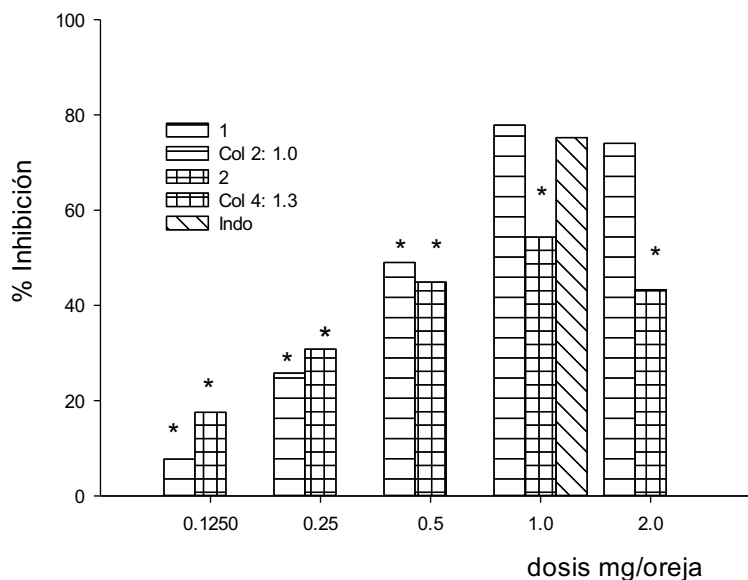


Figura 4 Curvas dosis-respuesta para los compuestos **1** y **2** aislados de *S. sessei* e **Indo** (Indometacina). Los valores se reportan como promedio $\pm$ sem. $n=5$. ANOVA, Tukey * $p<0.05$

VI. DISCUSIÓN

De las partes aéreas de *S. salvia* y empleando técnicas cromatográficas y espectroscópicas fue posible aislar y caracterizar 2 diterpenos provenientes del extracto SsD los cuales fueron evaluados en su actividad anti-inflamatoria.

En cuanto a los diterpenos aislados (**1** y **2**) según lo reportado para este tipo de estructura la presencia del anillo de quinona, que es un cromóforo y presenta dobles enlaces conjugados en el anillo de seis carbonos, mostrando dos longitudes de máxima absorbancia entre 260 a 500 nm, y que se ha reportado que ésta presente en diterpenos tipo royleanona, como la horminona y 7 α -acetoxiroyleanona (Michavila et al., 1986); De igual forma, los resultados del análisis espectroscópico de los diterpenos aislados, mostraron tautomerismo entre **1** y **2**, específicamente en el anillo de quinona, como el caso de los diterpenos tipo abietano, la 7-O-acetilhorminona y horminona, que se encuentran en muchas especies de *Salvia* y a los que se le comprobó su tautomerismo mediante el análisis de las correlaciones entre los H-7 y C-14, empleando ensayos bidimensionales como HMBC y NOESY (Rungsimakan y Rowan, 2014); por lo que éste efecto es reportado por primera vez en este trabajo para los diterpenos aislados de *S. sessei*.

Debido a que la erisipela (hinchazón roja o blanca de las piernas) cursa con un fondo infeccioso-inflamatorio importante y *S. sessei* es usada en la medicina tradicional para tratar dicho padecimiento, se decidió medir su capacidad antiinflamatoria y antibacteriana; en el caso la primera fue con el método de edema en oreja de ratón inducido por 12-O-tetradecanoilforbol-13-acetato (TPA), por ser un ensayo confiable para evaluar en un modelo de inflamación aguda (Patel et al., 2012); es conocido que esta sustancia es capaz de inducir una respuesta inflamatoria aguda empleando una dosis de 2.5 µg/oreja, la respuesta inflamatoria es caracterizada por la vasodilatación, migración celular, generación de especies reactivas de oxígeno y formación de edema durante las primeras 3 ó 4 horas de la aplicación del irritante (Rao et al., 1993; Gábor, 2000).

Para el extracto **SsD**, la actividad antiinflamatoria puede estar relacionada directamente con los compuestos aislados del mismo, como fueron los diterpenos **1**, **2** y el ácido ursólico (**3**). En cuanto a **3** que es uno de los principales componentes en muchas plantas, la actividad antiinflamatoria está asociada a su capacidad de inhibir la producción de mediadores de la inflamación al suprimir al NF –kB, enzimas como la FLA-2 iNOS, COX-2 (Checker et al., 2012). En relación a los dos diterpenos tipo abietano aislados en el presente trabajo, es la primera vez que se evalúan y reporta su efecto antiinflamatorio; no obstante, se ha reportado que diterpenos tipo abietanos con anillos de quinona aislados de *Tripterygium hypoglaucum*, tuvieron la capacidad de inhibir la producción de mediador importante de la inflamación como lo es el NO, en el ensayo con macrófagos RAW 264.7 inducidos por LPS (Chen et al. 2018). La dosis efectiva media (DE₅₀) calculada para el compuesto **1** fue de 0.337 ± 0.04 mg/oreja y para el compuesto **2** fue de 0.267 ± 0.06 mg/oreja y no presentaron diferencias significativas entre ambas. Derivado de lo anterior, se puede inferir que la actividad antiinflamatoria de **SsD** se debe a la presencia mayoritaria de los compuestos **1** y **2** para los que no había reportes farmacológicos previos por lo que es importante profundizar en el mecanismo de acción de éstas nuevas estructuras ya que la posición que tienen los grupos carbonilo e hidroxilo pudiera estar jugando un papel determinante en el efecto que tienen estos compuestos.

VII. CONCLUSIONES

Los resultados del fraccionamiento cromatográfico del extracto diclorometánico permitieron aislar dos diterpenos tipo royleanona los cuales son isómeros entre sí (**1** y **2**). El compuesto **1** fue previamente reportado como sesseína y el compuesto **2** es la primera vez que se reporta su estructura, y se ha denominado isosesseína. El presente estudio mostró que las partes aéreas (hoja, tallo y flor) de *Salvia sessei* Benth poseen actividad antiinflamatoria. Los resultados tanto de los extractos, así como de los compuestos aislados validan el uso de *S. sessei* en la medicina

División Académica de Ciencias Básicas
tradicional del estado de Morelos, México para el tratamiento de procesos inflamatorios de la piel, principalmente la conocida como erisipela, por lo que a partir de estos resultados se sugiere profundizar en la búsqueda de los mecanismos de acción asociados a las actividades mostradas en este trabajo.

VIII. REFERENCIAS

- Aguilar, C. A., Camacho, J.R., Chino, S., Jáquez, P., López, M.E. (1994). *Herbario medicinal del Instituto Mexicano del Seguro Social. Información Etnobotánica*. México. Edición del IMSS. pp. 129-130.
- Bisio, A., Schito, A.M., Parricchi, A., Mele, G., Romussi, G., Malafronte, N., Oliva, P., De Tommasi N. (2015). Antibacterial activity of constituents from *Salvia buchananii* Hedge (Lamiaceae). *Phytochemistry Letters*, 14, 170 -177.
- Checker, R., Sandur, S.K., Sharma, D., Patwardhan, R.S., Jayakumar, S., Kohl, V., Sethi, G., Aggarwal, B.B., Sainis, K.B. (2012). Potent anti-inflammatory activity of ursolic acid, a triterpenoid antioxidant, is mediated through suppression of NF-kB, AP-1 and NF-AT. *PlosOne*, 7(2): e31318.
- Chen, X-L., Liu, F., Xiao, X-R., Yang, X-W., Li, F. (2018). Anti-inflammatory abietanes diterpenoids isolated from *Tripterygium hypoglaucom*. *Phytochemistry*, 156, 167–175.
- CONABIO y UAEM. (2004). *La Diversidad Biológica en Morelos: Estudio del Estado*. Morelos, México.
- Esquivel-Gutiérrez, E.R., Noriega-Cisneros, R., Bello-González, M.A., Saavedra-Molina, A., Salgado-Garciglia, R. (2012). Plantas utilizadas en la medicina tradicional mexicana con propiedades antidiabéticas y antihipertensivas. *Biológicas*, 14, 45 – 52.
- Gábor, M. (2000). *Mouse Ear Inflammation Models and their Pharmacological Applications*, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.
- Gómez-Rivera, A., González-Cortazar, M., Herrera-Ruiz, M., Zamilpa, A., Rodríguez-López, V. (2018). Sessein and isosessein with anti-inflammatory, antibacterial and antioxidant activity isolated from *Salvia sessei* Benth, *Journal of Ethnopharmacology*, 217, 212 – 219.
- Herrera-Ruiz, M., García-Beltrán, Y., Mora, Sergio., Díaz-Véliz, G., Viana, G.S., Tortoriello J., Ramírez, G. (2006). Antidepressant and anxiolytic effects of hydroalcoholic extract from *Salvia elegans*. *Journal of Ethnopharmacology*, 107, 53–58.
- Jiménez, E. M., Portugal, M.E., Lira-Rocha, A., Soriano-García, M., Toscano A.R. (1988). A new royleanone-type diterpene from *Salvia sessei*. *Journal of Natural Products*, 51, 243-248.
- Michavila, A., Fernandez-Gadea, F., Rodriguez, B. (1986). Abietane diterpenoids from the root of *Salvia lavandulaefolia*. *Phytochemistry*, 25, 266 – 268.
- Monroy-Ortiz, C., Castillo-España, P. (2007). *Plantas medicinales utilizadas en el estado de Morelos*. Morelos, México. 2nd ed. CONABIO y UAEM.

- Payá, M., Ferrándiz, M.L., Sanz, M.J., Bustos, G., Blasco, R., Rios, J.L., Alcaraz, M.J. (1993). Study of the antioedema activity of some seaweed and sponge extracts from the mediterranean coast in mice. *Phytotherapy Research*, 7, 159-162.
- Patel, M., Murugananthan, G., Gowda, K. P. S. (2012). In vivo animal models in preclinical evaluation of anti-inflammatory activity—A review. *International Journal of Pharmaceutical Research and Allied Sciences*, 1, 1-5.
- Rao, T.S., Curie, J.L., Shaffer, A.F., Isakon, P.C. (1993). Comparative evaluation of arachidonic acid (AA) and tetradecanoylphorbol acetate (TPA)-induced dermal inflammation. *Inflammation*, 17, 723-741.
- Rungsimakan, S., Rowan, M.G. (2014). Terpenoids, flavonoids and caffeic acid derivatives from *Salvia viridis* L. cvar. Blue Jeans. *Phytochemistry*, 177 – 188.
- Zimmerman, M. (1983). Ethical guidelines for investigations of experimental pain in conscious animals. *Pain* 16, 109–110.

SÍNTESIS DE ALQUINILSULFONAS Y OBTENCIÓN DE LA N,N-DIISOPROPIL-2-FENILACETAMIDA. UNA NUEVA SÍNTESIS DE AMIDAS

Marco Antonio Guerrero Robles¹

Erika Madeleyne Ramos Rivera¹

Miguel Angel Vilchis Reyes¹

Cuauhtémoc Alvarado Sánchez^{1*}

I. RESUMEN

El grupo funcional amida es de gran interés en diversas áreas de la ciencia. La síntesis de amidas ha seguido una metodología muy general durante mucho tiempo, por lo que se abogó por la necesidad de desarrollar nuevos métodos de síntesis usando reactivos con alta economía atómica como el principal reto de la química orgánica sintética.

Las alquinilsulfonas son compuestos azufrados que recientemente han llamado la atención de los químicos sintéticos por su capacidad de ser añadidas a otras estructuras orgánicas y, posteriormente, ser transformadas en otro grupo funcional. Recientemente se ha redescubierto que estas moléculas pueden sufrir reacciones anti-Michael cuando se hacen reaccionar con nucleófilos fuertes, por lo que se diseñó una nueva metodología para la síntesis de amidas a partir de alquinilsulfonas.

En este proyecto se optimizó la síntesis de alquinilsulfonas, obteniendo siete derivados distintos de alquinilsulfonas; y, utilizando una alquinilsulfona como materia prima, se sintetizó la *N,N*-diisopropil-2-fenilacetamida. La obtención de esta amida representa un primer paso importante en el desarrollo de una nueva síntesis de amidas que permita su obtención a partir de materias primas poco convencionales y libre de metales de transición.

¹ DACB-UJAT

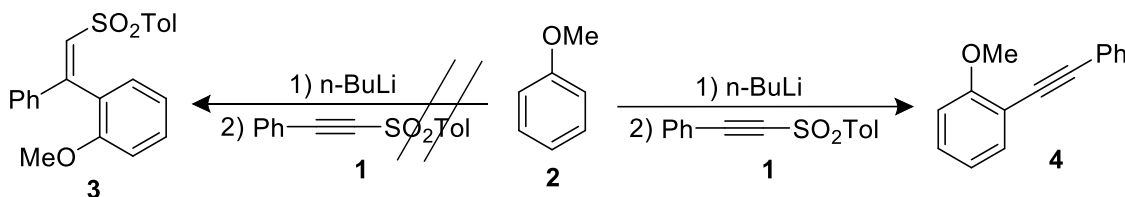
*E-mail: calvarados@gmail.com

II. INTRODUCCIÓN

Los compuestos que contienen azufre dentro de su estructura son de gran importancia en áreas como la síntesis de compuestos orgánicos, industria farmacéutica, química de productos bioactivos, químicos agrícolas, semiconductores, entre otras; por participar en actividades biológicas y tener utilidades sintéticas interesantes (Meesin et al., 2016).

Uno de estos compuestos azufrados son las alquinilsulfonas, precursores importantes en síntesis de índoles (Gao & Back, 2012), síntesis regioselectiva de vinil sulfóxidos y vinil sulfonas (X. Huang, Duan, & Zheng, 2003), cicloadiciones [2+2] (Riddell & Tam, 2006), síntesis estereoselectiva de 1,3-dienos semiconductores, entre otras; por participar en actividades biológicas y tener utilidades sintéticas interesantes (Meesin et al., 2016), difuncionalizados (Zhao, Yang, Xie, & Cai, 2012) o la alquilación descarboxilativa selectiva de biomoléculas (H. Huang, Zhang, Gong, Zhang, & Chen, 2014).

En el 2012, García y Alemán tuvieron la intención de sintetizar el producto **3** (Esquema 1), por medio de una adición tipo Michael entre el anisol **2** y la alquinilsulfona **1** usando $n\text{BuLi}$ como agente activante de la posición *orto* del anisol. Sin embargo, se obtuvo el producto anti-Michael **4**, redescubriendo (Eisch, Behrooz, & Dua, 1985; Smorada & Truce, 1979) una estrategia no explorada antes para llevar a cabo alquilaciones del tipo $\text{Csp}-\text{Csp}^2$ (García Ruano et al., 2012).



Esquema 1. Alquilación del anisol usando una alquinilsulfona (García Ruano et al., 2012).

Las ventajas de esta síntesis, como su corto tiempo de reacción (5 min) y el uso de condiciones suaves de reacción (-78°C , THF), la han convertido en una forma atractiva de alquilar compuestos aromáticos (García Ruano et al., 2012).

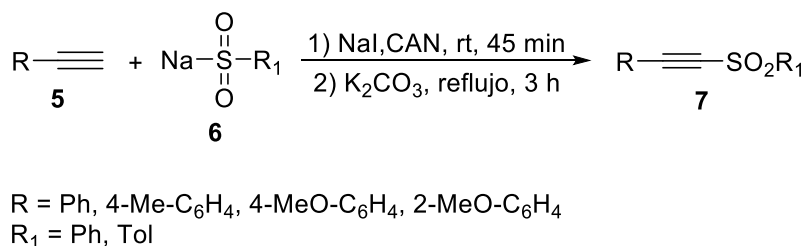
2.1. Uso de CAN para la síntesis de alquinilsulfonas

Los acoplamientos carbono-carbono y carbono-heteroátomo son las reacciones centrales en la síntesis orgánica, pues permiten el desarrollo de nuevas moléculas. Entre los diversos métodos existentes para conseguir este tipo de acoplamientos, las reacciones de transferencia de un solo electrón (SET por sus siglas en inglés) son las más importantes (Nair & Deepthi, 2007).

El reactivo derivado de cerio más utilizado en la química orgánica es el nitrato de amonio cerio IV (CAN). Su aceptación es atribuida a su potencial de $+1.61\text{ V}$ (tomando como referencia

un electrodo de hidrógeno), baja toxicidad, estabilidad al aire, fácil manejo y capacidad de disolverse en diversos disolventes orgánicos (Sridharan & Menendez, 2010).

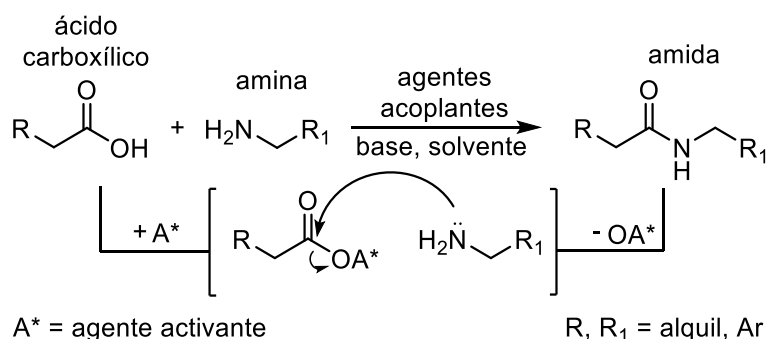
Nair, en el 2002, describió la reacción entre una sal de sulfinato y un alquino terminal promovida por CAN como agente iniciador para la síntesis de yodovinilsulfonas. En un segundo paso, estos intermediarios son sometidos a una deshidrohalogenación con carbonato de potasio que da lugar a las alquinilsulfonas **7** (Esquema 2) (Nair, Augustine, & Suja, 2002).



Esquema 2. Procedimiento general para la síntesis de alquinilsulfonas (Nair et al., 2002).

2.2. Síntesis de amidas

La síntesis de amidas ha seguido una metodología muy general y bastante conocida durante mucho tiempo, donde un derivado de ácido carboxílico o un ácido carboxílico activado *in situ* se hace reaccionar con una amina libre por sustitución nucleofílica (Esquema 3) (Pattabiraman & Bode, 2011). La generalidad, alto costo y baja economía atómica de este procedimiento llevó al Instituto de Química Verde de la Sociedad Americana de Química a abogar por la necesidad de nuevos métodos de síntesis usando reactivos con alta economía atómica como el principal reto de la química orgánica en 2007 (Constable et al., 2007).

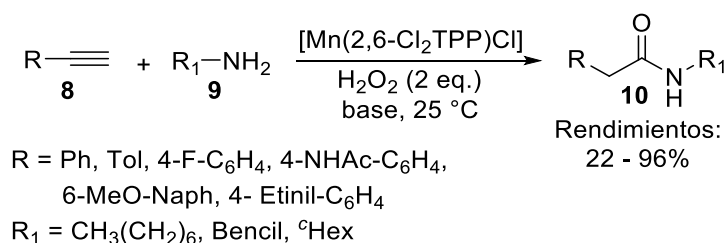


Esquema 3. Método general para síntesis de amidas (Pattabiraman & Bode, 2011).

La búsqueda de nuevos métodos de síntesis se ha desarrollado en dos enfoques principales: la amidación por acilación con derivados de amina y el desarrollo de nuevas técnicas

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
para la acilación directa de aminas. Dentro de cada enfoque existen diversas estrategias para llegar al objetivo (Pattabiraman & Bode, 2011).

En afán de desarrollar nuevas estrategias de síntesis de amidas, Wong, Che y colaboradores desarrollaron una metodología para obtener amidas a partir de aminas y alquinos terminales aromáticos (**8**) con la ayuda de un catalizador de manganeso (Esquema 4). Sus rendimientos van de regulares a excelentes (22-96%) (Chan, Ho, Wong, & Che, 2006).



Esquema 4. Uso de alquinos para la formación de amidas con el uso de un catalizador metálico (Chan et al., 2006).

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

- Sintetizar siete diferentes alquinilsulfonas y explorar las condiciones para el desarrollo de una nueva síntesis de amidas a partir de una de ellas.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar siete alquinilsulfonas.
- Explorar las condiciones para la síntesis de la *N,N*-diisopropil-2-fenilacetamida (**18**) a partir de la alquinilsulfona **11**.
- Evaluar rendimientos de reacción y caracterizar los productos por medio de resonancia magnética nuclear (RMN).

IV. METODOLOGÍA

4.1. Métodos generales

El avance de las reacciones fue seguido por cromatografía en capa fina (CCF), usando como adsorbente gel de sílice 60 F₂₅₄ de 0.2 mm de espesor y gel de alúmina 60 F₂₅₄ de 0.2 espesor de Merck. Para revelar las placas, se usó una lámpara de luz ultravioleta o vapores de yodo.

La purificación de los productos se llevó a cabo por dos métodos:

- a) Cromatografía en columna utilizando gel de alúmina activada neutra Brockmann I de 58 Å como adsorbente, en cantidades de 20 a 50 g de alúmina por gramo de compuesto.
- b) Cristalización por par de disolventes. El producto a purificar se colocó en un vial y se disolvió con un disolvente en el que fuera muy soluble (diclorometano). En un frasco con tapa se colocó un disolvente en el que no se disolvían los productos (hexano) y se

introdujo el vial con el producto disuelto. Se cerró y se esperó hasta la formación de cristales. Una vez formados los cristales, se sacó el vial y se retiró el líquido sobrenadante. Finalmente, se dejó secar el producto al aire colocando el vial en un lugar seco.

Todos los experimentos de resonancia se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Ascend® 600. Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno en todos los experimentos; el disolvente empleado fue cloroformo deuterado (CDCl_3) en todos los casos.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Stuart SMP10, y no están corregidos.

4.2. Métodos de preparación

4.2.1. Método de preparación general de las alquinilsulfonas

Como se siguió el mismo procedimiento de síntesis para todas las alquinilsulfonas, solamente se describirá el proceso de síntesis del alquino estándar; entendiéndose que las cantidades de reactivos variaron en función del peso del alquino usado y que en todos los casos se usaron los mismos equivalentes de reactivos.

4-((feniletinil)sulfonyl)-1-metilbenceno (11). En un matraz bola de 50 mL equipado con agitador magnético y septum se colocaron sulfinato de sodio (0.214 g, 1.2 mmol) y yoduro de potasio (0.200 g, 1.2 mmol). En un segundo matraz bola de 25 mL equipado con agitador magnético y septum se colocó el CAN (1.370 g, 2.5 mmol). Ambos matraces fueron calentados y purgados al vacío tres veces, sustituyendo el aire contenido por una atmósfera de helio. Al matraz con CAN se le añadieron 10 mL de acetonitrilo seco y se dejó en agitación hasta disolver por completo el CAN; mientras que en un vial se pesaba el fenilacetileno (0.102 g, 1 mmol). Al vial se le añadió 1 mL de acetonitrilo seco, se disolvió el alquino y se añadió al matraz de 50 mL. Se repitió el procedimiento anterior dos veces más para lavar el vial y se añadieron 2 mL de acetonitrilo al matraz de 50 mL para completar 5 mL. El matraz de 50 mL fue colocado en agitación suave bajo atmósfera de helio dentro un baño de hielo, se cubrió con papel aluminio y se esperaron 10 minutos para que el contenido del matraz tuviera la misma temperatura del medio. Al pasar el tiempo establecido se agregó el CAN, con ayuda de una jeringa, en cuatro dosis (2.5 mL) con un intervalo de 5 minutos. Después de añadir el CAN se aumentó un poco la fuerza de agitación y se dejó así durante 30 minutos. A partir de los 30 minutos se comenzaron a tomar muestras cada 10 minutos para seguir el avance de la reacción en cromatografía en capa fina (CCF) con TLC de alúmina, usando como eluyente una mezcla hexano/AcEt en proporción 9:1. En todos los casos esta reacción no tardó más de 50 minutos en completarse. La única reacción que no pudo seguirse por CCF fue la del alquino precursor de la alquinilsulfona **17** debido a que, por su alta volatilidad, la muestra de materia prima se perdía después de aplicar en la placa. Esta única reacción fue seguida por RMN de ^1H . Al completarse la reacción, el crudo se diluyó en AcEt (20

mL) y se lavó con salmuera (50 mL). Se extrajo la fase orgánica y se lavó la fase acuosa con AcEt (2x20 mL). Las fases orgánicas fueron colocadas en un solo recipiente, se secaron con Na_2SO_4 , se evaporó el disolvente en un matraz bola de 50 mL y se dejó secar al vacío.

El matraz con el concentrado fue equipado con un agitador magnético y se le añadió carbonato de potasio anhidro (0.276 g, 2 mmol) y acetona seca (10 mL). Luego, el matraz se colocó a reflujo con agitación fuerte durante 3 horas. A partir de las 3 horas se comenzó a tomar muestras de la reacción cada 30 minutos hasta que la reacción se completara. Generalmente, las reacciones terminaron alrededor de las 4 horas; ninguna reacción tardó en completarse más de 5 horas. Cuando la reacción finalizó, el crudo se lavó con H_2O (50 mL) y se extrajo con AcEt (3x20 mL). Después la fase orgánica se lavó con salmuera (50 mL) y se secó sobre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y Na_2SO_4 . Se evaporó el disolvente y secó al vacío. El producto obtenido se purificó con columna cromatográfica de alúmina y se cristalizó por el método de par de disolventes, obteniéndose 0.1085 g (85%) de un sólido blanco, p.f. 84 – 85 °C (78 -79 °C). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.87 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.41 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 7.37 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 7.29 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.27 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.37 (s, 3H) (Nair et al., 2002).

1-fluoro-2-(tosiletinil)benceno (12). Se obtuvieron 0.547 g (40%) de un sólido blanco, p.f. 83 – 84 °C (80 – 81 °C). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.96 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.49 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.45 (t, 1H, J = 6.7 Hz), 7.39 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.15 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.10 (t, 1H, J = 8.8 Hz), 2.47 (s, 3H). (Dai et al., 2017)

1-fluoro-4-(tosiletinil)benceno (13). Se obtuvieron 0.0162 g (12%) de un sólido blanco, p.f. 85 – 86 °C (75 – 77 °C). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.95 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.52 (t, 2H, J = 6 Hz), 7.39 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.06 (t, 2H, J = 8 Hz), 2.47 (s, 3H) (Meesin et al., 2016).

4-(tosiletinil)-1-trifluorometilbenceno (14). Se obtuvieron 0.0873 g (54%) de un sólido blanco, p.f. 112 – 113 °C (112 – 113 °C). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.96 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.63 (s, 4H), 7.41 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 2.48 (s, 1H) (Meesin et al., 2016).

1-metoxi-4-(tosiletinil)benceno (15). Se obtuvieron 0.0435 g (30%) de un sólido amarillo, p.f. 59 – 61 °C (77 °C). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.94 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.45 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.37 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 6.86 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 3.82 (s, 3H), 2.46 (s, 3H) (Meesin et al., 2016).

2-metil-4-metoxi-1-(tosiletinil)benceno 1(6). Se obtuvieron 0.0271 g (18%) de un sólido amarillo, p.f. 63 °C. **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.95 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.39 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 7.37 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 6.73 (s, 1H), 6.69 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 3.80 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.35 (s, 3H) (Ociepa, Turkowska, & Gryko, 2018).

1-((3,3-dimetilbut-1-in-1-il)sulfonil)-4-metilbenceno (17). Se obtuvieron 0.0167 g (14%) de un sólido blanco, p.f. 99 °C (99 – 100 °C). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm): 7.87 (d, 2H, J = 7.8

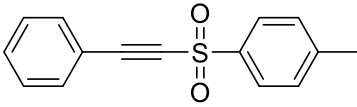
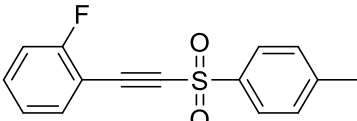
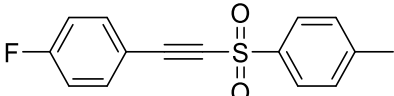
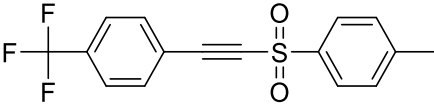
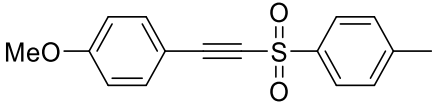
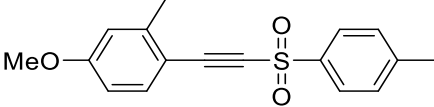
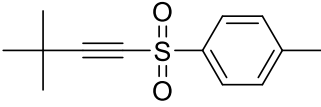
Hz), 7.35 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.46 (s, 3H), 1.24 (s, 9H) (Tykwinski, Williamson, Fischer, Stang, & Arif, 1993).

4.2.2. Método de preparación de la N,N-diisopropil-2-fenilacetamida (18)

En un matraz de dos bocas de 10 mL equipado con agitador magnético y septum se colocó la alquínilsulfona **1** (0.128 g, 0.5 mmol), se purgó usando N_2 como atmósfera y se le añadió 1 mL de THF seco. Posteriormente el matraz fue colocado en un baño de acetona/nitrógeno líquido bajo una atmósfera de N_2 , se puso en agitación suave y se esperaron 10 min para que el solvente bajara a la temperatura del baño. Pasado el tiempo, se añadió LDA (la cantidad varió con respecto al experimento) y se esperaron otros 10 min. Pasados los 10 min se tomó una muestra cada 5 min para seguir la reacción por CCF. De acuerdo con la CCF, la reacción había finalizado a los 15 min. Al finalizar, se agregó 1 mL de H_2O para eliminar el exceso de LDA y se dejó agitando durante 1 hora. Al haber pasado la hora, los disolventes fueron evaporados y el crudo absorbido en sílica. Se purificó el crudo de reacción por columna cromatográfica y cristalización por par de disolventes, obteniendo 0.0492 g (40%) de un sólido blanco, p.f. 55 °C. **RMN 1H** ($CDCl_3$, 600 MHz) δ (ppm): 7.30 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.25 – 7.20 (m, 3H), 3.90 – 4.01 (m, 1H), 3.68 (s, 2H), 3.29 – 3.44 (m, 1H), 1.41 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.01 (d, 6H, $J = 6.7$ Hz) (Malig, Yu, & Hein, 2018).

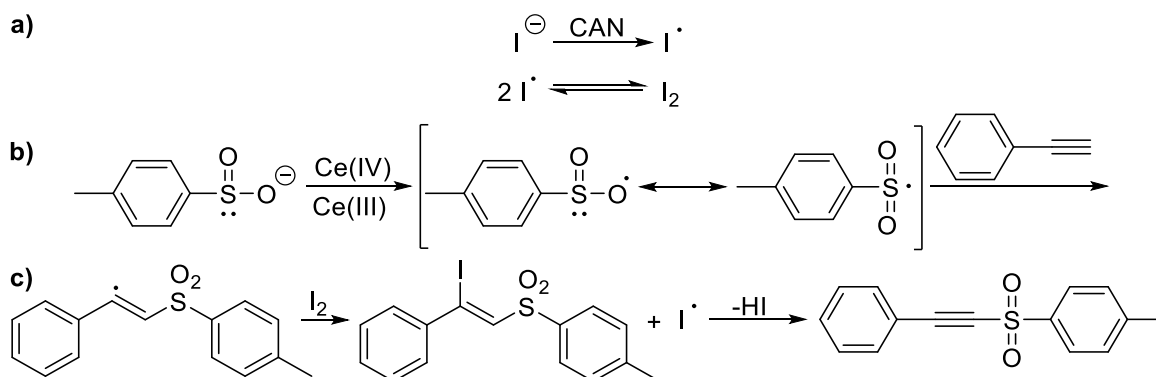
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Alquinilsulfonas obtenidas al finalizar el proyecto con su rendimiento.

I. Alquinilsulfona (rendimiento)	
 11 (85%)	 12 (40%)
 13 (12%)	 14 (54%)
 15 (30%)	 16 (18%)
 17 (14%)	

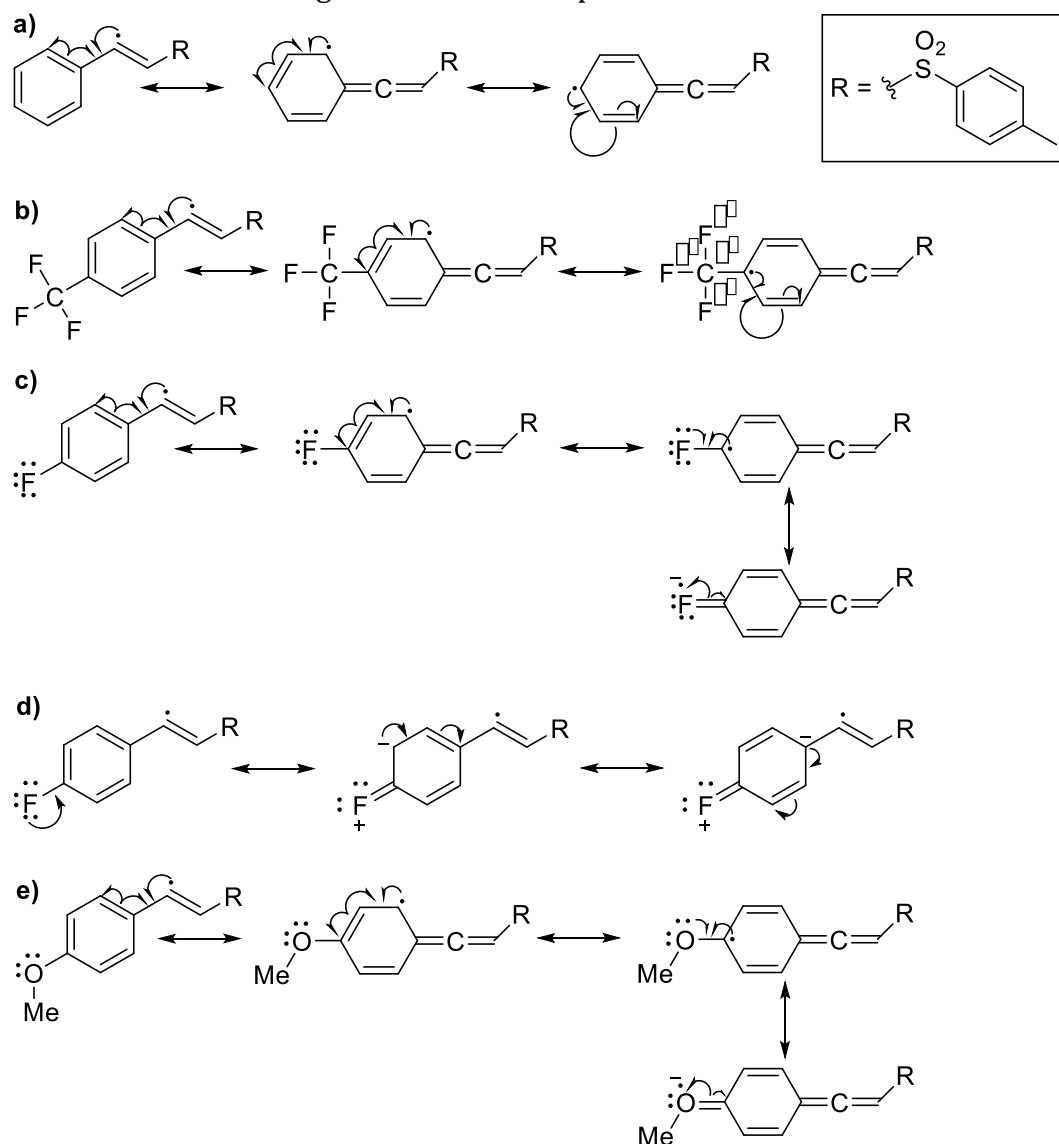
De acuerdo con la Tabla 1, la síntesis de alquinilsulfonas se ve favorecida si el alquino precursor está unido a un anillo aromático sin sustituciones. Los grupos electroattractores en la posición 4 y desactivantes en la posición 2 también favorecen la formación de productos. El alquino con grupo metoxi (electrodonador) en la posición 4 tuvo un bajo rendimiento, mientras que el alquino con grupos electrodonadores en las posiciones 2 y 4, el alquino con un grupo desactivante en la posición 4 y el alquino unido a una cadena alifática presentaron rendimientos muy bajos.

De acuerdo con la bibliografía (Nair et al., 2002), la formación de las alquinilsulfonas se da por el mecanismo descrito en el Esquema 6.

**Esquema 5.** Mecanismo de formación de alquinilsulfonas (Nair et al., 2002).

Con base en el mecanismo de reacción anterior, la especie que ayuda a explicar la reactividad del anillo aromático con respecto a los sustituyentes es el radical de la de la parte 'c)' del Esquema 6.

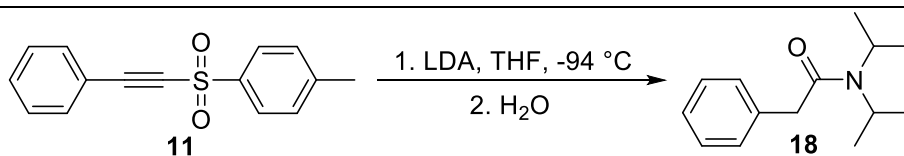
En el Esquema 7 se resumen las estructuras resonantes del radical en el anillo aromático. Se observa que, sin sustituyentes (Esquema 7a), el radical se deslocaliza libremente por el anillo. Los grupos electroattractores (Esquema 7b) generan una carga parcialmente positiva adyacente al anillo aromático que podría interaccionar con el radical durante su paso por el anillo, aumentando la estabilidad del radical. Los grupos electrodonadores, como el grupo metoxi (Esquema 7e), pueden participar de forma directa con el radical en la resonancia, reduciendo la reactividad del radical aún más que los grupos electroattractores. Los grupos desactivantes podrían interaccionar participando en la resonancia del radical (Esquema 7c) o donando electrones al anillo (Esquema 7d), aumentando o reduciendo la reactividad del radical. El bajo rendimiento del alquino con sustituyente *t*-butilo se debe al impedimento estérico.



Esquema 6. Resonancia de los radicales en el anillo de benceno sustituido.

Al tener la suficiente cantidad de materia prima, se comenzaron los ensayos para el desarrollo de la nueva síntesis de amidas. Los resultados de los ensayos se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Optimización de la síntesis de la *N,N*-diisopropil-2-fenilacetamida (**18**).



Experimento	Equivalentes de LDA	Rendimiento (%)
1 ^a	2.5	21
2 ^b	1.5	37
3 ^b	1.5	27
4 ^b	2	40
5 ^a	1.2	30
6 ^a	1.1	27

Optimización de la síntesis de la *N,N*-diisopropil-2-fenilacetamida (18). ^aLa alquinilsulfona 11 se adicionó al LDA. ^bEl LDA se adicionó a la alquinilsulfona 11.

En el primer experimento, se tomaron 0.5 mmol de **11** y se hizo el cálculo pertinente para llevar a cabo la reacción. En este primer ensayo se diluyó LDA en THF y se añadió la materia prima disuelta también en THF, obteniendo un rendimiento del 21%. En el segundo ensayo, se decidió cambiar el orden de adición y la cantidad de LDA. Se colocó la materia prima diluida y se añadió el LDA directamente. El rendimiento aumentó de 21% a 37%. Para el tercer ensayo, se decidió reducir la cantidad de materia prima de 0.5 mmol a 0.25 mmol. El resultado de esto fue la reducción del rendimiento. Se piensa que esto pudo deberse a la dificultad de manejar una cantidad menor de muestra y a la disminución en la cantidad de LDA utilizado, por lo que para los siguientes ensayos se siguió utilizando 0.5 mmol de materia prima. En el cuarto experimento se aumentaron los equivalentes de LDA de 1.5 a 2, obteniendo un rendimiento del 40%, en mayor en toda la serie de experimentos.

Aun cuando el rendimiento había aumentado, se consideró que 40% era un porcentaje que podía mejorarse. Conociendo que la causa de los bajos rendimientos durante la síntesis de alquinilsulfonas era la humedad, se planteó formar el LDA *in situ*. De esta forma se tenía la seguridad que el reactivo de la solución no se viera afectado por la humedad. Para ello se secó diisopropilamina, se colocó en un matraz y se disolvió en THF. Luego se le añadió un equivalente de butil-litio y se dejó en agitación para que se formara el LDA. Finalmente, se añadió la materia prima disuelta en THF al matraz con LDA, retomando el orden de adición planteado en un principio. Los rendimientos de estos ensayos no fueron superiores al 40%, por lo que se determinó que el reactivo de LDA no era la causa del bajo rendimiento. Se piensa que la causa sea el volumen de la amina, la cual tiene gran impedimento estérico.

VI. CONCLUSIONES

Por medio de la modificación y optimización de la metodología de Nair, fue posible sintetizar siete derivados diferentes de alquinilsulfonas. De acuerdo a los resultados obtenidos, la síntesis de las alquinilsulfonas es mayormente favorable cuando el grupo unido al alquino es aromático y no posee sustituyentes. También lo es cuando el grupo aromático tiene grupos electroattractores en la posición 4. La síntesis no es favorable cuando se parte de alquinos con grupos aromáticos que poseen sustituyentes electrodonadores en la posición 4, desactivantes en la posición 4 y con impedimento estérico (sustituidos en la posición 2), y cuando el alquino está unido a una cadena alifática. Todas las alquinilsulfonas fueron caracterizadas por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H , DEPTQ y HSQC.

A partir de la alquinilsulfona **11**, se logró la síntesis de la *N,N*-diisopropil-2-fenilacetamida (**18**) con un rendimiento máximo del 40%. Con lo anterior, se concluye que es posible la síntesis de amidas a partir de alquinilsulfonas. La síntesis de este compuesto representa los primeros pasos en el desarrollo de una nueva síntesis de amidas. La ventaja de esta síntesis es que parte de materias primas poco convencionales y es libre de metales de transición. Las desventajas encontradas son que la síntesis puede verse afectada por la humedad y está limitada al uso de aminas sin impedimento estérico. El producto fue caracterizado por medio de RMN de ^1H , DEPTQ y HSQC.

VII. REFERENCIAS

- Chan, W.-K., Ho, C.-M., Wong, M.-K., & Che, C.-M. (2006). Oxidative Amide Synthesis and N-Terminal α -Amino Group Ligation of Peptides in Aqueous Medium. *Journal of the American Chemical Society*, 128(46), 14796–14797. <https://doi.org/10.1021/ja064479s>
- Constable, D. J. C., Dunn, P. J., Hayler, J. D., Humphrey, G. R., Leazer, Jr., J. L., Linderman, R. J., ... Zhang, T. Y. (2007). Key green chemistry research areas—a perspective from pharmaceutical manufacturers. *Green Chem.*, 9(5), 411–420. <https://doi.org/10.1039/B703488C>
- Dai, C., Wang, J., Deng, S., Zhou, C., Zhang, W., Zhu, Q., & Tang, X. (2017). Acid-mediated sulfonylation of arylethynylene bromides with sodium arylsulfonates: synthesis of (E)-1,2-bis(arylsulfonyl)ethylenes and arylacetylenic sulfones. *RSC Advances*, 7(57), 36112–36116. <https://doi.org/10.1039/C7RA07105A>
- Eisch, J. J., Behrooz, M., & Dua, S. K. (1985). Sulfone reagents in organic synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 285(1–3), 121–136. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(85\)87362-9](https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)87362-9)
- Gao, D., & Back, T. G. (2012). Indole synthesis by conjugate addition of anilines to activated acetylenes and an unusual ligand-free copper(II)-mediated intramolecular cross-coupling.

- García Ruano, J. L., Alemán, J., Marzo, L., Alvarado, C., Tortosa, M., Díaz-Tendero, S., & Fraile, A. (2012). Arylsulfonylacetylenes as alkynylating reagents of C sp²-H bonds activated with lithium bases. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(11), 2712–2716. <https://doi.org/10.1002/anie.201107821>
- Huang, H., Zhang, G., Gong, L., Zhang, S., & Chen, Y. (2014). Visible-light-induced chemoselective deboronative alkynylation under biomolecule-compatible conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6), 2280–2283. <https://doi.org/10.1021/ja413208y>
- Huang, X., Duan, D., & Zheng, W. (2003). Studies on Hydrozirconation of 1-Alkynyl Sulfoxides or Sulfones and the Application for the Synthesis of Stereodefined Vinyl Sulfoxides or Sulfones. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(5), 1958–1963. <https://doi.org/10.1021/jo0111154>
- Malig, T. C., Yu, D., & Hein, J. E. (2018). A Revised Mechanism for the Kinugasa Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 140(29), 9167–9173. research-article. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04635>
- Meesin, J., Katrun, P., Pareseecharoen, C., Pohmakotr, M., Reutrakul, V., Soorukram, D., & Kuhakarn, C. (2016). Iodine-catalyzed Sulfonylation of Arylacetylenic Acids and Arylacetylenes with Sodium Sulfinates: Synthesis of Arylacetylenic Sulfones. *The Journal of Organic Chemistry*, 81(7), 2744–2752. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02810>
- Nair, V., Augustine, A., & Suja, T. D. (2002). CAN Mediated Reaction of Aryl Sulfinates with Alkenes and Alkynes: Synthesis of Vinyl Sulfones, β -Iodovinyl Sulfones and Acetylenic Sulfones. *Synthesis*, (15), 2259–2265. <https://doi.org/10.1055/s-2002-34838>
- Nair, V., & Deepthi, A. (2007). Cerium(IV) Ammonium Nitrate A Versatile Single-Electron Oxidant. *Chemical Reviews*, 107(5), 1862–1891. <https://doi.org/10.1021/cr068408n>
- Ociepa, M., Turkowska, J., & Gryko, D. (2018). Redox-Activated Amines in C(sp³)-C(sp³) and C(sp³)-C(sp²) Bond Formation Enabled by Metal-Free Photoredox Catalysis. *ACS Catalysis*, 8(12), 11362–11367. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03437>
- Pattabiraman, V. R., & Bode, J. W. (2011). Rethinking amide bond synthesis. *Nature*, 480(7378), 471–479. <https://doi.org/10.1038/nature10702>
- Riddell, N., & Tam, W. (2006). Ruthenium-Catalyzed [2+2] Cycloadditions of Alkynyl Sulfides and Alkynyl Sulfones. *The Journal of Organic Chemistry*, 71(5), 1934–1937. <https://doi.org/10.1021/jo052295a>
- Smorada, R. L., & Truce, W. E. (1979). Reactions of arylsulfonylacetylenes with organolithium and Grignard reagents: a new synthesis of acetylenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 44(19), 3444–3445. <https://doi.org/10.1021/jo01333a049>
- Sridharan, V., & Menendez, J. C. (2010). ChemInform Abstract: Cerium(IV) Ammonium Nitrate as a Catalyst in Organic Synthesis. *ChemInform*, (lv), 3805–3849. <https://doi.org/10.1002/chin.201032250>
- Tykwinski, R. R., Williamson, B. L., Fischer, D. R., Stang, P. J., & Arif, A. M. (1993). A new

synthesis of alkynyl sulfones and single crystal x-ray structure of p-(tolylsulfonyl)ethyne. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(19), 5235–5237. <https://doi.org/10.1021/jo00071a037>

Zhao, H., Yang, W., Xie, S., & Cai, M. (2012). Stereoselective synthesis of difunctionalized 1,3-dienes containing tin and sulfonyl groups by palladium-catalyzed regio- and stereocontrolled addition reactions. *European Journal of Organic Chemistry*, (4), 831–836. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201101153>

ESTUDIO DESCRIPTIVO SOBRE LA DISPOSICIÓN FINAL DE MEDICAMENTOS EN ALUMNOS DE LA LICENCIATURA EN Q.F.B. DE LA DACB-UJAT

Dr. Omar Aristeo Peña Morán

Est. de QFB Jessica Hernández López

M. F. Litzia Christell Cerón Romero

I. RESUMEN

El desconocimiento sobre el manejo, clasificación y disposición final de residuos peligrosos, ha provocado el aumento de contaminación a escala mundial. Las fuentes principales de generación de desechos peligrosos son las industrias, centros de atención a la salud y los hogares. Entre los desechos catalogados como peligrosos al ambiente se encuentran los medicamentos caducados. Con este trabajo se exploró acerca de los tipos y formas en que se desechan los medicamentos caducos, así como la aceptación y posible utilización de un centro de recolección de medicamentos y sus envases, para ello, se diseñó un estudio descriptivo transversal que recabó información mediante encuestas aplicadas a los alumnos de la licenciatura en Q.F.B. de la UJAT. Los resultados mostraron que los alumnos encuestados desechan sus medicamentos caducos principalmente en la basura común, lo que podría ser una fuente de obtención de envases para falsificaciones, por otro lado, los AINEs y antibióticos fueron de los fármacos más desechados, lo que indica problemas de adherencia al tratamiento, y el desecho de antibióticos propicia cambios en la biota del ecosistema, así como una resistencia bacteriana. Con el presente trabajo se pone de manifiesto la necesidad de un programa de recolección y disposición final de medicamentos.

II. INTRODUCCIÓN

Los medicamentos constituyen una medida preventiva de rápida y probada eficacia, así como uno de los pilares más importantes de la terapéutica actual. Son una herramienta esencial en la lucha contra las enfermedades y sus consecuencias, han sido uno de los principales elementos que permiten importantes mejoras en la salud y en la calidad de vida de la sociedad actual (Secretaría de Salud, 2005). Sin embargo, derivado de la venta libre en las farmacias u otros

establecimientos, el uso poco controlado de los medicamentos por parte de los usuarios, así como la falta de adherencia terapéutica, trae consigo una acumulación de medicamentos en los hogares que con el paso del tiempo llegarán a su fecha de caducidad, trayendo consigo un riesgo en los hogares debido al riesgo de ingestión accidental, además de las malas prácticas para el desecho que pueden conllevar al comercio informal (Crónica, 2017) o contaminar el ambiente (BBC, 2012).

En el mundo, más del 50% de los medicamentos se recetan, dispensan y venden de manera inadecuada, además de que muchas veces son consumidos de manera incorrecta; éstos llegan a ser prescritos en ocasiones sin una evidencia real u objetiva por parte de los trabajadores de la salud, e inclusive los tratamientos recaen en lo que se conoce como polifarmacia. El abuso en la prescripción o toma de medicamentos puede traer consigo problemas como las del tipo de las interacciones medicamentosas, la automedicación que se efectúa por los sobrantes existentes de tratamientos previos y una baja adherencia al tratamiento, lo que propicia la conservación de muchos medicamentos en los hogares.

La Organización Mundial de la Salud en su apartado perspectivas políticas sobre medicamentos menciona que dentro de algunas causas del uso irracional de los medicamentos encontramos la falta de conocimiento o información, y es por ello que imparten cursos que promueven el adecuado uso. Además, en algunas universidades se ha llegado a implementar programas que promueven la concientización del uso racional de los medicamentos, lo que incluye hacer hincapié en la responsabilidad que conlleva el adquirir un medicamento, desde su consumo adecuado hasta su desecho (Fernández-Gachuz, *et al.*, 2018).

El primer paso es conocer el panorama en cuanto al uso de los medicamentos, ya que los medicamentos caducos son considerados una fuente de contaminación ambiental, las leyes de salud en México consideran a estos residuos como peligrosos, por lo que deben tener un tratamiento previo antes de ser llevados a su destino final, se requiere un tratamiento y disposición acorde con las características de cada medicamento (Carvajal-Rodríguez y Mora-Román, 2016). La contaminación farmacéutica es aquella causada por el desecho de fármacos en el ambiente (Chartier, *et al.*, 2014). Las fuentes de contaminación incluyen industrias farmacéuticas, distribuidores y consumidores (Chau, 2010). Algunos factores como el crecimiento de la población, la cobertura de servicios de salud, el aumento en la calidad y la expectativa de vida debido al uso de medicamentos y a su asequibilidad (Daughton, 2011; Kümmerer, 2010), han dado lugar a esta nueva generación de residuos peligrosos que no son tratados ni considerados como tal por parte de los usuarios (Carvajal-Rodríguez y Mora-Román, 2016; Eileen-López, *et al.*, 2016).

La presencia de productos farmacéuticos en el medio ambiente es cada vez más una preocupación mundial (Lin, *et al.*, 2019). Las principales fuentes de contaminación son los medicamentos para uso humano y que en ocasiones se descargan continuamente en aguas residuales domésticas o en la basura municipal. Los productos farmacéuticos pueden tener una vida media larga en el medio ambiente, por lo que pueden acumularse, alcanzando niveles detectables y biológicamente activos. La existencia de fármacos en aguas superficiales, subterráneas e incluso en sistemas marinos se ha confirmado en concentraciones desde niveles altos a bajos, estos residuos de medicamentos pueden causar problemas en la reproducción de la especie marina y además bajan las defensas de su sistema inmunitario (BBC, 2012), estos residuos no solo llegan de manera intencionada sino que también los medicamentos llegan después de ser consumidos, ya que una vez que se consumen se eliminan a través del organismo y estos residuos llegan al desagüe y van a parar al servicio común y al no existir mecanismos de depuración 100% efectivos, los residuos regresan a las aguas donde peces, crustáceos y miles de especies marinas terminan consumiendo el resto de ese medicamento que los humanos desechamos tanto de manera intencional como no intencionada; en Francia y España, un grupo de investigadores encontró residuos de ibuprofeno, entre otros antiinflamatorios, hormonas y antidepresivos en las superficies de ríos cercanos a Burdeos y hasta en el famoso río Sena y en los tejidos de algunos peces como anguilas y carpas en los ríos Llobregat, Júcar y Guadalquivir (BBC, 2012). Entre los principales tipos de medicamentos encontrados, se ha demostrado que los de tipo hormonal han generado la feminización de peces machos, así como cambios en comportamiento de los peces de ambos sexos. Además, antiinflamatorios y antidepresivos pueden generar la inmovilización de las especies marinas (Sherer, 2006).

La exposición a concentraciones de productos farmacéuticos en el medio ambiente trae consigo efectos ecotoxicológicos, farmacológicos y representan un motivo de preocupación debido a su posible contribución a la propagación de la resistencia antiinfecciosa en bacterias y otros efectos sobre el comportamiento de la biota acuática (Segura, *et al.*, 2009; Sayadi, *et al.*, 2010; Hughes, *et al.*, 2013; Brodin, *et al.*, 2014).

El impacto sobre la salud humana de los desechos de medicamentos presentes en el medio ambiente está poco estudiado, sin embargo, estudios del impacto ambiental de los medicamentos han demostrado que se tiene poca información acerca de la cantidad depositada diariamente en rellenos sanitarios (Eileen-López, *et al.*, 2016), además estas investigaciones han mostrado la presencia de componentes de diversos productos farmacéuticos en aguas superficiales y subterráneas, e incluso aguas tratadas para el consumo humano (Halling-Sorensen, *et al.*, 1998). La exposición a estos desechos puede ocurrir, principalmente, al consumir agua potable, verduras y tubérculos, carnes, pescados y lácteos contaminados, ya que los fármacos incorrectamente

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

desechados pueden encontrarse en la superficie del agua y suelo. Los grupos farmacológicos cuyos desechos producen mayor preocupación son aquellos del tipo antibiótico como los antibacterianos, antiparasitarios y antimicóticos (por la posibilidad de que se desarrollen cepas resistentes (Bendz, *et al.*, 2005); medios de contraste radiológicos (por su elevada persistencia) y antineoplásicos (por sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratógenas). Otros grupos que preocupan por su elevado uso como los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs), betabloqueantes, hipolipemiantes y esteroides (estrógenos) (Fick, *et al.*, 2009; Agirrezabala, *et al.*, 2014).

De acuerdo con los datos del Sistema Nacional de Gestión de Residuos de Envases y Medicamentos A.C. (SINGREM), en 2015 se registró un acumulado de 477,443 Kg de residuos medicamentosos; en 2016 500,616 Kg de residuos medicamentosos y para el 2017 se registró un acumulado 612,972 Kg. Sin embargo, México carece de infraestructura sanitaria, ejemplo de ello es que de los dos mil 400 municipios, 88 cuentan con un relleno sanitario y sólo 11 están certificados; tampoco llegamos a 15 plantas de tratamiento de aguas residuales y actualmente, la producción de medicamentos rebasa esos límites. En México, 224 fábricas o laboratorios son destinados a la producción de medicamentos, además, anualmente se producen alrededor de 2,000 millones de medicamentos, de los cuales se estima que el 10% caducará en plazo no mayor de un año. De esta cantidad sólo una parte es recolectada por laboratorios o distribuidores que los depositan en sitios adecuados para su desecho (Universo, 2018). Lo ideal es que las personas supervisen periódicamente la caducidad de los medicamentos que tienen en casa o en sus lugares de trabajo. Si ésta ya no es vigente, lo recomendable es que depositen los fármacos en contenedores habilitados con el fin de minimizar los impactos a la salud de la población y al medio ambiente.

III. OBJETIVOS Y METAS

Objetivo

Conocer la disposición final de los medicamentos caducados, la forma habitual de desecho y los tipos de medicamento que se desechan, en una muestra poblacional de alumnos de la carrera de Q.F.B., DACB-UJAT.

Meta

- 1) Identificación de la problemática en la población de estudio.
- 2) Exploración del conocimiento previo que tiene la población sobre la problemática y el planteamiento de la solución.
- 3) Aceptación de la propuesta de solución al problema por parte de la población.
- 4) Creación de las bases para la implementación de un programa de recolección de medicamentos caducos.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un estudio cualitativo descriptivo transversal tomando una muestra aleatoria de 100 alumnos entre 20-26 años de la carrera de QFB, DACB-UJAT. Los datos se recopilaron mediante encuestas transversales previamente diseñadas tomando en cuenta consideraciones de estudios previos, la encuesta consideró varios temas como: medicación responsable, tipos de medicamentos conservados y su desecho, cada uno con opciones de respuesta cerrada de tipo diferencial semántico y variables dicotómicas. Las encuestas se aplicaron de manera aleatoria simple en un periodo de 3 semanas, seleccionando estudiantes de la carrera que se encontraban en clases.

Como población de estudio se tomó que de los 600 estudiantes de QFB, en 2017 de acuerdo con los datos de la coordinación de la DACB, se tomaría el 16.6% de los estudiantes. Los criterios de inclusión fueron: que los cuestionarios estuvieran completos en su totalidad y con letra legible, así como, que los encuestados fueran estudiantes de QFB. Los criterios de exclusión eliminaron cuestionarios incompletos o que los encuestados no fueran estudiantes de QFB. El número de participantes se determinó de manera aleatoria, sin considerar una muestra representativa, solo se consideró una muestra para un estudio piloto, es decir un sondeo rápido entre la población.

La aplicación de los cuestionarios se realizó entre los estudiantes obteniendo previamente consentimiento informado, asegurando la anonimidad, confidencialidad y respetando los principios éticos publicados en el Reglamento de la Ley General de Salud en materia de Investigación para la Salud (Secretaría de Gobernación. Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Investigación para la Salud). Se aplicaron un total de 100 cuestionarios.

Los datos obtenidos se analizaron y procesaron de manera conjunta en una hoja de Microsoft Excel y Origin v9, incluyendo los siguientes aspectos: edad, género, y preguntas como variables ordinales cualitativas (Tabla 2).

V. RESULTADOS

Después del análisis de las encuestas de 100 alumnos de la licenciatura en Q.F.B. de la DACB-UJAT aplicadas en el año 2017, se obtuvo un intervalo de edad de los participantes de 20-26 años y una media poblacional de 21.45 años (Tabla 1). La participación por edad fue de 23 alumnos con 20 años, 40 alumnos de 21 años, 20 alumnos de 22 años, doce de 23 años de edad, dos de 24 y dos de 25 años y un alumno de 26 años de edad.

Tabla 1. Edad media y género de los alumnos encuestados de la licenciatura en Q.F.B. de la DACB-UJAT, año 2017.

Edad (años) y género ($n=100$)	
Edad (media $\pm$ D.E.)	21.4 $\pm$ 1.23
Masculino	45%
Femenino	55%

La encuesta estuvo integrada por nueve preguntas consideradas como variables dicotómicas (Sí/No) para conocer los usos y costumbres de los alumnos acerca del desecho de los medicamentos, incursionando sobre tres principales puntos de interés para la presente investigación: 1) la identificación del problema en la población de estudio; 2) la exploración previa del conocimiento que tiene la población sobre la solución que será planteada; 3) la aceptación de la propuesta de solución al problema. En la Tabla 2, se pueden observar los resultados obtenidos de las nueve preguntas realizadas. Los porcentajes reportados corresponden a las respuestas afirmativas obtenidas de los participantes.

Tabla 2. Resultados de la encuesta aplicada en la población de alumnos de la licenciatura en Q.F.B. de la DACB-UJAT, año 2017.

No.	Pregunta	Respuestas positivas (%)
Identificación del problema		
1	¿Usted ha consumido alguna vez un medicamento caducado?	22
2	¿Sabe qué riesgo produce un medicamento caducado al ser consumido?	87

División Académica de Ciencias Básicas

3	¿Desecha usted sus medicamentos al momento de llegar a la fecha de caducidad?	63
4	¿Considera usted que desecha adecuadamente sus medicamentos caducos?	17
5	Cuando le prescriben un antibiótico, ¿siempre termina su tratamiento?	76
Exploración previa al planteamiento de la solución		
6	¿Sabe usted si la DACB tiene un programa de recolección de medicamentos caducos?	0
7	¿Sabe usted si la DACB tiene un programa de recolección de envases primarios y secundarios de medicamentos (cajas, blíster, botes, etc.)?	5
8	¿Cree usted que la DACB debería tener un programa de recolección de medicamentos caducos y sus envases?	92
Aceptación poblacional de la solución		
9	Si la DACB iniciara un programa de recolección de medicamentos caducados y envases, ¿estaría usted dispuesto(a) a utilizarlo?	96

En el primer punto de interés que abordaron las preguntas 1-5 sobre la identificación del problema, el 22% de los alumnos refieren haber consumido un medicamento caducado, aun cuando se tiene conocimiento de los riesgos que puede conllevar su consumo. El 63% desecha sus medicamentos cuando estos han llegado a su fecha de caducidad, sin embargo, solo el 17% considera que lo hace de forma correcta, y más aún, la mayoría de los alumnos encuestados (62 personas) lo hace tirándolos al contenedor de basura común/municipal (Figura 1A), y de estos medicamentos que llegan a los tiraderos municipales los principales tipos de medicamentos son antigripales, AINEs y antibióticos (Figura 1B).

A

Formas de desecho

Los vende
Los entierra
Los quema
Otro*
Los desecha en el drenaje/WC
Los devuelve a la farmacia/hospital
Los desecha en la basura

Veces que se seleccionó la respuesta

Forma de desecho	Veces que se seleccionó la respuesta
Los vende	1
Los entierra	1
Los quema	1
Otro*	8
Los desecha en el drenaje/WC	15
Los devuelve a la farmacia/hospital	20
Los desecha en la basura	68

B

Tipo de medicamento

Hormonas
Otros#
Antiparasitarios
Dérmicos
Oftálmicos
OTC
Antibióticos
AINEs
Antigripales

Veces que se seleccionó la respuesta

Tipo de medicamento	Veces que se seleccionó la respuesta
Hormonas	1
Otros#	5
Antiparasitarios	18
Dérmicos	28
Oftálmicos	30
OTC	33
Antibióticos	62
AINEs	73
Antigripales	81

A) La gráfica muestra de forma ascendente las principales formas de desecho registradas en las encuestas (*Los conserva en un contenedor, no lo desecha). B) En el gráfico se observa de forma ascendente el número de veces que fueron seleccionadas las respuestas sobre la clasificación de los medicamentos desechados por los participantes del estudio (#Inhaladores, Opiáceos, antipiréticos).

La novena pregunta explora la aceptación de la solución por la población de estudio, obteniendo que el 96% estaría dispuesto a utilizar los contenedores para medicamentos caducados y sus envases.

VI. DISCUSIÓN

Los medicamentos y envases que los contienen resultan ser un gran contaminante para el medio ambiente, además de que es resultado del uso irracional de los medicamentos.

Tabasco es un estado formado por llanuras bajas y húmedas de origen aluvial, efecto de la acción de los ríos; representa una tercera parte del agua dulce de México, además existen varios ecosistemas en los que habitan una gran cantidad de especies de aves, mamíferos y reptiles (2,042 especies), y la contaminación del ecosistema por una incorrecta forma de desechar los medicamentos pone en riesgo las especies que habitan el ecosistema. Debido a la poca información que se presenta en el estado respecto al uso racional de medicamentos, la mayor parte de ellos son depositados en tiraderos comunes o desechados al drenaje, generando contaminación al medio ambiente.

Con los resultados obtenidos de los alumnos de la carrera de Q.F.B. de la DACB-UJAT, muestran que un alto porcentaje no sabe qué hacer con los medicamentos caducos y la mayoría de ellas los guardan en sus domicilios o los tiran a la basura, convirtiéndose en una fuente de contaminación no sólo para los habitantes de esta población, sino también para la flora y fauna de la región. En nuestros hogares en común encontrar muchos tipos de medicamentos, en ocasiones guardados para casos de emergencia, porque la adquisición de éstos ha sido costosa o pensando en que se podrían volver a requerir, no obstante, la mayoría de las veces los medicamentos no son consumidos (baja adherencia al tratamiento u olvido de su existencia) llegando así al término de su fecha útil y segura para su administración.

Con el presente proyecto se pone de manifiesto la necesidad de un programa de recolección y disposición final de medicamentos. Las guías de la FDA (Food and Drug Administration) de E.U.A. indican que si esto no es posible, lo adecuado sería retirar el medicamento no utilizado del blíster sin triturar en caso de ser tabletas y cápsulas, mezclarlos con sustancias desagradables como arena para gatos, suciedad o café y colocar la mezcla en una bolsa de plástico que sirva como contenedor para tirarlo en la basura (FDA, 2016). Esta sería una opción para desechar los medicamentos, si bien no es un método de destrucción, evitaría que sean reutilizados, sin embargo, se debe considerar el tipo de medicamentos, así la contaminación podría ser menor.

Como producto derivado de este trabajo se está creando un Centro Universitario de Información de Medicamentos (CUIM) en la DACB, donde se pretende hacer uso de las redes sociales para difundir el uso racional de los medicamentos y realizar recolectas permanentes de medicamentos caducos, donde una vez colectados serán enviados para su destrucción al Sistema Nacional de Gestión de Residuos de Envases y Medicamentos (SINGREM).

VII. CONCLUSIONES

El estudio descriptivo reveló que los alumnos de la licenciatura en Q.F.B. de la DACB-UJAT, comprenden la importancia de no consumir medicamentos caducados. La mayoría de los encuestados hace uso de los únicos medios disponibles para desechar sus medicamentos, que resultan ser inadecuados, además guardan en sus hogares los medicamentos que les proporcionan en consulta médica y en caso de sentirse enfermos y/o con síntomas similares se automedican. Los medicamentos que son más desechados fueron los antigripales, AINEs y antibióticos, estos últimos generan la posibilidad de riesgo biológico tanto al ambiente como a los propios usuarios. Finalmente, como conclusión del estudio, se pone de manifiesto la necesidad de un programa de recolección y disposición final de medicamentos, que tenga un punto de partida desde el interior de la DACB campus Chontalpa, pero con miras de ser extendido hacia el resto de las divisiones académicas de la UJAT y la población en general, esto como parte del quehacer del farmacéutico.

VIII. REFERENCIAS

- Agirrezabala, J.R.; Aizpurua, I.; Albizuri, M.; Alfonso, I.; Armendáriz, M.; Asensio, A.; Barrondo, S.; Callén, M.; Domingo, S.; Elola, M.; Etxeberria, A.; Fernández, J.; Giménez, A.I.; Gómez, N.; Ibarra, E.; Iglesias, J.J.; Iribar, J.; Jaio, N.; Lekue, I.; López, M.J.; Martínez, J.; Mendizabal, A.; Mozo, C.; Olloquiegi, E.; Ruiz de Velasco, E.; Sainz de Rozas, R.; Valverde, E. (2016). Farmacontaminación impacto ambiental de los medicamentos. Centro vasco de información de medicamentos. 24 (10): 59-64.
- Bautista-Jiménez, M. (2016). Programa de gestión ambiental de la industria farmacéutica en Colombia, dirigido al manejo de medicamentos posconsumo. Agosto 2019, de Universidad Militar Nueva Granada Sitio web: <http://repository.unimilitar.edu.co/bitstream/10654/14426/1/BautistaJimenezMarleidylvonneMaritza2016.pdf>.
- BBC News Mundo. (2012). Medicamentos, los nuevos contaminantes de las aguas. Agosto 2019, de BBC Sitio web: https://www.bbc.com/mundo/noticias/2012/12/121210_ciencia_medicamentos_oceano_dp.
- Bendz, D., Paxéus, N.A., Ginn, T. R. y Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials, 122(3): 195-204. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.012

Brodin, T., Piovano, S., Fick, J., Klaminder, J., Heynen, M. y Jonsson, M. (2014). Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems-impacts through behavioral alterations. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences, 369(1656), 20130580. DOI:10.1098/rstb.2013.0580

Carvajal-Rodríguez, F. y Mora-Román, J. J. (2016). Medicamentos no utilizables: problemática y medidas pertinentes para su disposición final. Revista Médica de la Universidad de Costa Rica, 10 (1): 27-36. DOI: 10.15517/RMU.V10I1.24829

Yves Chartier, Jorge Emmanuel, Ute Pieper, Annette Prüss, Philip Rushbrook, Ruth Stringer, William Townend, Susan Wilburn and Raki Zghondi. (2014). Safe management of wastes from health-care activities. 2 ed. Ginebra. Switzerland: WHO.

Chau, G. (2010). Pharmaceutical Pollution in Water. HOHONU.; 8:75-7.

Correia, A. y Marcano L. (2016). Evaluation of the income routes of domestic use pharmaceutical compounds to the environment study case: Municipality of Vallencia, Carabobo state, Venezuela. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 32 (1): 77-86.

Crónica NOTIMEX. 2017. Llama Cofepris a desechar medicamentos caducos en contenedores. Agosto 2019, de crónica NOTIMEX Sitio web: <http://www.cronica.com.mx/notas/2017/1008870.html>.

Daughton, C. (2011). Illicit drugs: Contaminants in the environment and utility in forensic epidemiology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 210: 59-110. DOI: 10.1007 / 978-1-4419-7615-4_3

Gobierno de México. (1987). Ley General de Salud - México, Cámara de Diputados. Recuperada en Agosto, 2019, del sitio Web: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/compi/rlgsmis.html>.

Eileen-López, I., Margarita-Vallejo B., Eugenia-Plazas C., Marina-Gómez L. y De Jesús-Barbosa, H. (2016). Estudio del impacto ambiental de medicamentos de control especial en Bogotá, Colombia. Caso de estudio: lorazepam. Gestión y Ambiente, 19 (1): 34-47.

Fernández-Gachuz, J., Gómez-Romo, A., López-González, Y., Torres Morales, J., Ruvalcaba-Ledezma J., Moedano-Álvarez E. y Reynoso-Vázquez J. (2018). Medicamentos caducos,

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
uso y conocimiento en estudiantes del Instituto de Ciencias de la Salud de una Universidad
Pública. Journal of negative & no positive result, 3 (11):866-874. DOI:
10.19230/jonnpr.2665.

Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R. H., Phan, C., Tysklind, M. y Larsson D. G. (2009)
Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production.
Environmental Toxicology and Chemistry, 28 (12): 2522-7. DOI: 10.1897 / 09-073.1

Food & Drug Administration US. (2016), Safe Disposal of Medicines (FDA) Recuperado en
Agosto, 2019, del sitio Web:
<https://www.fda.gov/Drugs/ResourcesForYou/Consumers/BuyingUsingMedicineSafely/EnsuringSafeUseofMedicine/SafeDisposalofMedicines/>

Halling-Sorensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Luthoft, H. y Jorgensen, S.E.
(1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A
review. Chemosphere, 36(2): 357–394.

Hughes, S.R.; Kay, P.; Brown, L.E.; (2013). Global synthesis and critical evaluation of
pharmaceutical data sets collected from river systems. Environmental Science &
Technology, 47: 661–677. DOI: 10.1021/es3030148

Kümmerer, K. (2010). Pharmaceuticals in the environment. Annual Review of Environment and
Resources, 35, 57-75. DOI: 10.1146/annurev-enviro-052809-161223.

Lin, A.Y., Yu, T.H., Lateef, S.K. (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater
treatment processes in Taiwan. Journal Hazard Mater, 167, 1163-1169. DOI:
10.1016/j.jhazmat.2009.01.108.

Sayadi, M.H.; Trivedy, R.K.; Pathak RK. (2010). Pollution of pharmaceutical in environment.
Journal of Industrial Pollution Control, 26, 89-94.

Secretaría de Salud-Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios. (2005).
Hacia una política farmacéutica integral para México. México: Secretaría de Salud-
Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios.

Segura, P.A.; François, M.; Gagnon, C.; Sauvé, S. (2009). Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters. *Environ Health Perspect*, 117, 675-684. DOI: 10.1289/ehp.11776.

Sherer, J.T. (2006). Pharmaceuticals in the environment. *American Journal of Health-System Pharmacy*, 63, 174-176. DOI: 10.2146/ajhp050123.

Peralta-Vázquez, C. (2018). Medicamentos caducos deben depositarse en contenedores adecuados. Agosto 2018, de Dirección General de Comunicación Universitaria Sitio web: <https://www.uv.mx/prensa/general/medicamentos-caducos-deben-depositarse-en-contenedores-decuados/>

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL ÍNDICE DE VARIANZA PARA EL PERFIL CLÍNICO DE TRES ELEMENTOS EN UN LABORATORIO CLÍNICO UNIVERSITARIO: ESTUDIO PRELIMINAR

Francisco Alberto Hernández de la Rosa^{*,1}

María Teresa Fernández Mena²

Blanca Estela Trejo Sánchez¹

Flor Ithiel Reyes Antonar¹

I. RESUMEN

La NOM-007-SSA3-2011 para la organización y funcionamiento de los laboratorios clínicos señala que se implemente un Sistema de Gestión de la Calidad que permita garantizar resultados útiles para un diagnóstico confiable del paciente. El objetivo del presente estudio es realizar un análisis estadístico descriptivo del índice de varianza para el perfil clínico de tres elementos (colesterol total, glucosa y triglicéridos) con la finalidad evaluar la calidad en un laboratorio de análisis clínicos de una Universidad. Los datos se procesaron con SPSS y se obtuvieron que la mediana y su desviación estándar del PIV para el colesterol, glucosa y triglicéridos: 72 (SD=62), 148 (SD=113.4) y 115 (SD=108.2), respectivamente. Lo que indica que solo para el colesterol la evaluación resultó “muy buena” con una tendencia de mejora ya que el PIV tiende a disminuir; la evaluación para la glucosa resultó “regular”; y para el triglicérido resultó “regular” y con una tendencia a la categoría “mala” debido a que el PIV tiende a incrementarse. Con base en estos resultados, es necesario continuar con el programa de calidad externo y mejorar para la obtención de datos fiables.

II. INTRODUCCIÓN

En México, en el año 2000, se publicó en el Diario Oficial de la Federación, la Norma Oficial Mexicana NOM-007-SSA3-2011, en la cual se señala que los laboratorios clínicos deben de aplicar un programa interno de control de calidad que involucre las etapas pre-analítica, analítica y post-analítica, así como que deben de participar, cuando menos, en un programa de evaluación

¹ DACB-UJAT.

² DAIS-UJAT.

*francisco.hernandez@ujat.mx

externa de la calidad, que cumpla con los requisitos de implementar un sistema de gestión de calidad para la acreditación de estos programas según dicta la Norma Internacional ILAC-G13:08/2007 (Vargas, Cano y Fragoso, 2010).

La implementación de un Sistema de Gestión de la Calidad (SGC) en un laboratorio clínico permite garantizar resultados útiles para un diagnóstico confiable del estado real y oportuno del paciente, así como pronóstico, control de la evolución, tratamiento y prevención de las enfermedades. Este SGC consiste en implementar un Programa de Control de Calidad Interno (PCCI) y se complementa con la participación en Programas de Evaluación Externa de la Calidad (PEEC). Los PCCI permiten detectar los desvíos y la variabilidad del sistema analítico para tomar acciones preventivas y apoyar en la mejora del desempeño, es decir, comparan el desempeño del laboratorio con sí mismos y en función del tiempo. En cambio, los PEEC ofrecen la estimación del error sistemático de los procedimientos de medida empleados y su característica es su capacidad de comparación de resultados con otros métodos en otros laboratorios. Además, los PEEC verifican la exactitud de los métodos y aseguran que el desempeño estable de los mismos se encuentre alineado con los valores verdaderos o correctos (Acosta, Peñate y Cruces, 2017).

Aunque los PCCI son esenciales para lograr la precisión, es necesario complementarlos con las pruebas de aptitud que se lleven a cabo a través de los Esquemas de Evaluación Externa de la Calidad (EEEC), los cuales representan una herramienta adicional para documentar las diferencias y encontrar las áreas de oportunidad para alcanzar la exactitud al homologar los resultados de los sistemas analíticos siendo particularmente útiles para lograr la comparabilidad y la uniformidad no solamente entre los laboratorios clínicos participantes, sino también entre los sistemas de diagnóstico disponibles incluyendo analizadores, calibradores, reactivos, entre otros.

En la Guía ILACG13:2000 se menciona que un esquema de evaluación externa de la calidad es un programa establecido por un organismo independiente, competente, calificado y libre de conflictos de interés, que planea, organiza, desarrolla y controla todos los procesos conforme a la norma establecida (Terrés, 2009).

En México existe el organismo privado llamado Programa de Aseguramiento de la Calidad (PACAL), la cual tiene como objetivos principales: (1) Contribuir a la vigilancia y al mejoramiento permanente de la calidad analítica en los laboratorios clínicos, particulares e institucionales del país; y (2) Proporcionar un medio para que los laboratorios clínicos cumplan con la Norma Oficial Mexicana NOM-007-SSA3-2011, la cual hace obligatorio el Control de Calidad Interno, así como la participación y acreditación en un Programa Externo de Evaluación de la Calidad (PACAL, 2018).

El PACAL realiza mensualmente la evaluación de la calidad analítica de 12 áreas clínicas. Cada evaluación incluye:

- La entrega de muestras.

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

- La recepción de los resultados clínicos de las muestras por parte de los laboratorios.
- El análisis comparativo de los resultados obtenidos por los laboratorios.
- La emisión del informe de la evaluación.
- La retroalimentación a los laboratorios para que mejoren su calidad, a través de comentarios que se entregan por escrito junto con los resultados, y las sugerencias que se hacen en las sesiones de discusión.

Actualmente el Laboratorio Clínico de Ciencias Básicas de la Institución Educativa Superior ubicado en Cunduacán, Tabasco participa en el Programa de Evaluación Externa de la Calidad PACAL con servicios básicos (química sanguínea de 3 y 6 elementos y citometría hemática de 19 parámetros) con servicio a la comunidad estudiantil y público en general. PACAL proporciona los resultados generales sobre el desempeño de los análisis básicos realizados en el Laboratorio con respecto a la Puntuación del Índice de la Varianza (*PIV*). Sin embargo, no existe un seguimiento estadístico sobre la evolución del Programa de Evaluación Externa de la Calidad a lo largo de varios ciclos de participación.

III. OBJETIVOS Y METAS

El objetivo del presente estudio es realizar un análisis estadístico descriptivo del índice de varianza para el perfil clínico de tres elementos (colesterol total, glucosa y triglicéridos) con la finalidad evaluar el impacto del PEEC del Laboratorio Clínico de Ciencias Básicas durante el periodo 2016-2017.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

¿Qué es control de calidad?

La Federación Internacional de Química Clínica (IFCC) define el control de calidad como el estudio de los errores que es responsabilidad de cada laboratorio, y los procedimientos usados para reconocerlos y minimizarlos, desde el momento en que se dan las instrucciones al paciente para la obtención adecuada de las muestras, hasta la entrega de los resultados (Vargas, Cano, Fragoso 2010). La Organización Internacional de Normalización (ISO) define la calidad como la totalidad de características de un organismo que hace referencia a su capacidad de satisfacer necesidades explícitas o implícitas.

Determinación del PIV

Para cada laboratorio clínico que se encuentra participando en el programa de evaluación externa de calidad realizado por el organismo privado denominado PACAL, se le determina el valor del *PIV* a cada uno de los tres parámetros bioquímicos. Este organismo en forma mensual reúne los valores observados de los parámetros solicitados por cada laboratorio participante;

posteriormente, establece la media de consenso y por comparación con ésta, se determina la inexactitud de cada laboratorio participante a través del cálculo del *PIV*.

La media de consenso (valor esperado o blanco) se establece en seis etapas: 1) el organismo evaluador externo recibe el conjunto de resultados de los laboratorios participantes, y éstos son agrupados de acuerdo al método y/o instrumento utilizado, 2) se calcula la media aritmética en cada grupo obtenido (primera media calculada), 3) se eliminan aquellas mediciones que se salen del intervalo de 20 a 200% de la media aritmética obtenida y se obtiene un segundo conjunto de mediciones, 4) con los datos restantes se calcula una segunda media aritmética, 5) se establece un intervalo a partir de la segunda media aritmética a la que se le suma y resta su propia desviación estándar correspondiente al segundo conjunto, y 6) con los datos incluidos en el intervalo establecido se calcula una tercera media aritmética, que es considerada como la media de consenso (Cabañas, Sánchez y Alva, 1999). Luego se determina el porcentaje de error mediante la siguiente fórmula:

$$Error(\%) = \left| \frac{\text{valor observado} - \text{valor esperado}}{\text{valor esperado}} \right| \times 100\%$$

Finalmente, se obtiene el *PIV* mediante la siguiente fórmula:

$$PIV(\%) = \left| \frac{Error}{CVS} \right| \times 100\%$$

donde *CVS* representa el coeficiente de variación seleccionado o porcentaje de error aceptable.

Algunos *CVS* se señalan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. CVS de parámetros bioquímicos.

Parámetro	CVS
Glucosa	7.7
Colesterol total	7.6
Triglicéridos	7.6

Si se analiza el valor de la puntuación del índice de varianza puede notarse que el *PIV* ideal es de 0, y que el límite aceptable es de 100 puntos. También se puede observar que 100 puntos significan que el porcentaje de error o inexactitud está en el límite aceptable, 200 puntos que el porcentaje de error es el doble del aceptable, y así sucesivamente. Así que, se consideran satisfactorios o acreditados todos los resultados o puntuaciones iguales o inferiores a 100 puntos, e inaceptables las cifras mayores de 100 puntos, sin embargo, el *PIV* tiene una escala gradual y los valores pueden ser clasificados, con fines de promover la mejora continua de la calidad en las siguientes categorías, como se señala en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Clasificación de calidad.

Intervalos del <i>PIV</i>	Calidad
00 – 50	Excelente
51 – 100	Muy buena
101 – 150	Regular

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

151 – 200	Mala
201 – 300	Muy mala
301 – 400	Pésima

Determinación de la muestra

Para el desarrollo de los métodos estadísticos descriptivos se requieren los datos del *PIV*, para esto se realizó una búsqueda en los informes mensuales del Laboratorio Clínico de Ciencias Básicas que ha participado en el Programa de Evaluación Externa de la Calidad PACAL, el cual su finalidad consistió en la determinación del perfil clínico de 3 elementos: colesterol total, glucosa y triglicéridos.

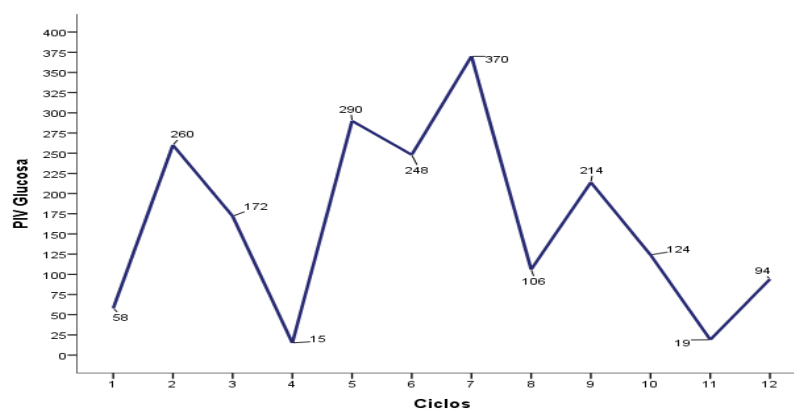
V. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos por los métodos estadísticos aplicados a los valores del *PIV* para cada parámetro bioquímico analizado del Laboratorio Clínico de Ciencias Básicas. Estos valores se procesaron en el software estadístico SPSS. En la **Tabla 3** se muestran estadísticos descriptivos de tendencia central y de dispersión.

Tabla 3. Estadísticas descriptivas de los *PIV* para los elementos químicos.

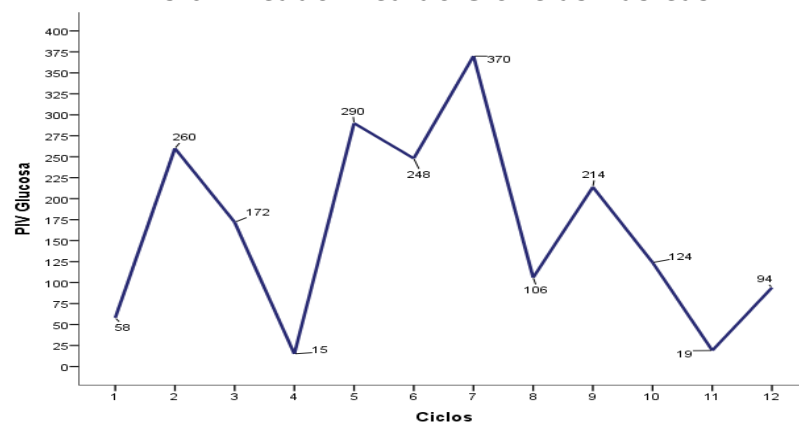
Parámetro bioquímico	Casos	Media aritmética	Mediana (Me)	Desviación estándar (SD)	Mínimo	Máximo
Glucosa	12	164.17	148.0	113.41	15	370
Colesterol total	12	79.25	72.0	62.02	10	233
Triglicéridos	12	157.42	115.5	108.25	26	339

En la **Figura 1** se muestran las gráficas de los valores del *PIV* para glucosa, colesterol total y triglicéridos, de 12 ciclos de evaluación (2017-2018).

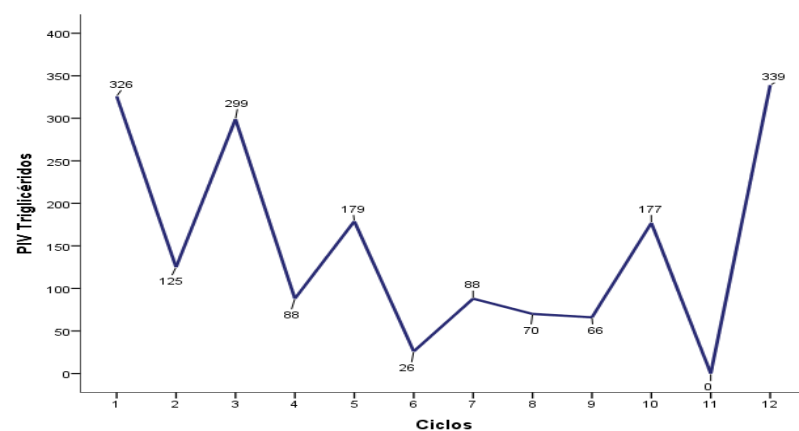


(a)

División Académica de Ciencias Básicas



(b)



(c)

Figura 1. Gráficas del *PIV*: a) Glucosa, b) Colesterol total y c) Triglicéridos.

Fuente: Elaboración propia.

VI. DISCUSIÓN

En la **Tabla 3** se muestran que la mediana (Me) de las mediciones del *PIV* para el colesterol total fue 72 con desviación estándar 62; para la glucosa y los triglicéridos las medianas fueron 148 (SD=113.4) y 115 (SD=108.2), respectivamente.

En la **Figura 1 (a)** los valores del *PIV* para glucosa muestran una tendencia cíclica alrededor de la media aritmética (constante) de 164.17.

En la **Figura 1 (b)** los valores del *PIV* del colesterol total muestra una tendencia cíclica alrededor de la media aritmética de 79.25 y moderadamente a la alza; y en la **Figura 1 (c)** los valores del *PIV* correspondientes a triglicéridos muestra una tendencia cíclica alrededor de la media aritmética de 157.42 y moderadamente a la baja excepto en el último ciclo se presenta un umbral con un valor de 339.

Finalmente, considerando la clasificación de la calidad en la evaluación externa y según la estadística de la mediana para el colesterol la evaluación de calidad fue “Muy buena” con Me = 79.25 y tendencia de mejora ya que el *PIV* tiende a disminuir; la evaluación de calidad para glucosa fue “Regular” con Me = 164.17 en la que el *PIV* se mantiene constante; y para los triglicéridos fue “Regular” con Me = 157.42 y tendencia a la categoría “Mala” debido a que el *PIV* tiende a incrementarse.

VII. CONCLUSIONES

En México cada vez más los laboratorios de análisis clínicos están incursionando en la política de participación en los programas de evaluación de calidad realizado por un organismo externo como el caso de PACAL. Estos programas de evaluación son estipulados por la Norma Oficial Mexicana NOM-007-SSA3-2011. Bajo estos lineamientos se realizó un análisis estadístico con los valores del *PIV* de glucosa, colesterol total y triglicéridos para evaluar el impacto del PEEC del Laboratorio Clínico de Ciencias Básicas, durante el periodo 2016-2017. Para colesterol total el resultado fue satisfactorio con nivel de calidad de “Muy bueno”, glucosa y triglicéridos resultaron con niveles de calidad de “Regular”. Esto último es evidencia de que el laboratorio clínico requiere medidas preventivas y de mejora para obtener puntuaciones satisfactorias. Aunque también están las variables (externas) de transporte, tiempo y temperatura de los controles de calidad, las cuales pudieron haber influido en los resultados de glucosa y triglicéridos. Con el seguimiento y la mejora de estas variables se lograrían resultados satisfactorios o de excelencia.

Por consiguiente, se considera importante continuar con el seguimiento estadístico del desempeño del laboratorio con la finalidad de observar la variabilidad en su ejercicio de trabajo, ya que obtención del *PIV* en este tipo de estudio es una medida útil que permite evaluar el desempeño del laboratorio.

VIII. REFERENCIAS

- Acosta García, Édgar José; Peñate, Eloina; Cruces, María Elena (2017). Análisis de desempeño de laboratorios clínicos en la determinación de glucosa y creatinina. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 51(1): 117-113.
- Cabañas-Cortés, E. M., Sánchez-Manzano, R. M. y Alva-Estrada, S. I. (1999). Programa de evaluación de la calidad entre laboratorios. XXII: La confiabilidad de la media de consenso. *Lab-acta*, 11:113-117.
- PACAL (2018). *Manual PACAL: Información para laboratorios de nuevo ingreso*. México: PACAL. Recuperado de: <http://www.pacal.org>
- Terrés Speziale, A. M. (2009). Trazabilidad metrológica, validación analítica y consenso de resultados en la confiabilidad del laboratorio clínico. *Revista Mexicana Patológica Clínica*, 56(1): 27-35. Recuperado de: <http://qualitat.cc/sitebuildercontent/sitebuilderfiles/trazabilidadmetrologicarmpc2009.pdf>
- Vargas Morales, J. M., Cano Escalante, J. J. y Fragoso Morales, L. E. (2010). Impacto del Programa de Evaluación Externa de la Calidad en Química Clínica en México de 2004 a 2008. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 44(3): 347-352.

EVALUACIÓN ANTIBACTERIANA DE LAS ESPECIES VEGETALES *BIXA ORELLANA* Y *ERYNGIUM FOETIDUM*, UTILIZADAS EN LA MEDICINA TRADICIONAL DEL ESTADO DE TABASCO

Alejandra López Rivera¹

Quirino Torres Sauret¹

María de los Ángeles Guadarrama Olivera²

Oswaldo Hernández Abreu^{1*}

Patricia Mendoza Lorenzo^{1*}

I. RESUMEN

Ante el aumento creciente de resistencia microbiana en ambientes comunitarios y hospitalarios, se propone el uso de extractos de especies vegetales como una alternativa efectiva para el tratamiento y control de cepas farmacorresistentes. En este contexto, el objetivo del estudio fue comprobar el uso de *Bixa orellana* y *Eryngium foetidum* en la medicina tradicional como tratamiento de enfermedades causadas por bacterias mediante antibiogramas y técnicas de macrodilución en tubo. Inicialmente, *B. orellana* y *E. foetidum* fueron recolectadas en Cunduacán, Tabasco. Tras la maceración, se obtuvieron 6 extractos (2 hexánicos, 2 diclorometánicos y 2 metanólicos) cuyas propiedades antibióticas fueron evaluadas. Se logró la identificación de *B. orellana* y *E. foetidum* (voucher 35777 y 35776, respectivamente). Se obtuvo un mayor rendimiento de los extractos de *E. foetidum* (40.67%) usando metanol como disolvente. La cromatografía en capa fina (CCF) mostró la presencia de metabolitos que suelen separarse en sistemas de baja polaridad como el hexano. Finalmente, se comprobó la actividad antibacteriana del extracto hexánico de *E. foetidum* frente a *S. aureus* mediante antibiogramas, sin embargo, no presentó actividad bactericida a estas condiciones de trabajo.

² DACBioI- UJAT

¹ DACB-UJAT

*patricia.mendoza@ujat.mx.

II. INTRODUCCIÓN

Desde tiempos inmemoriales, la medicina tradicional ha sido un recurso fundamental para la salud humana y ha servido de base para el desarrollo de la medicina moderna. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha estimado que cerca del 80 % de la población mundial utiliza plantas medicinales para el cuidado de la salud y de acuerdo con la Academia Nacional de Ciencias Farmacéuticas, México es el segundo país con mayor número de especies vegetales registradas. (Saavedra, 2018) A pesar de esta riqueza en la flora medicinal mexicana, el porcentaje de especies que poseen estudios fitoquímicos y farmacológicos es muy escaso (5-10%; NTR, 2012).

A pesar del inminente progreso de la medicina moderna en los Siglos XIX y XX acompañada por tecnología de vanguardia y una elevada rigurosidad científica, la medicina alternativa mantiene un interés creciente para la cura de numerosos padecimientos y enfermedades que afectan a los seres humanos. Históricamente el Sistema de Salud mexicano muestra una segmentación y fragmentación lo que representa retos en términos de equidad en el acceso y calidad de los servicios de salud. (OPS, 2016) Estos factores han contribuido a que las plantas “medicinales o curativas” constituyan el recurso terapéutico de primera elección para la población mexicana rural o suburbana por tradición, sobre todo en aquellas localidades donde los servicios de atención médica son escasos o nulos. (Soto, 2016)

Actualmente las actividades de inteligencia epidemiológica llevadas a cabo por la OMS han permitido identificar un gran número de factores de riesgo y agentes infecciosos asociados a diversas enfermedades que amenazan y modifican constantemente el estado de salud de las poblaciones en muchas regiones del mundo. (SINAVE, 2019) De acuerdo con las oficinas regionales de la OMS, hasta 2017, las enfermedades infecciosas fueron los eventos agudos de mayor prevalencia en salud pública en América (76%). En algunos casos estas patologías pueden ser atendidas y controladas con esquemas de vacunación, sin embargo, para otras, consideradas importantes y hasta peligrosas, aún no existe inmunización, o bien, los tratamientos alternativos para su tratamiento ya no son efectivos hoy en día. (SINAVE, 2019)

Durante 2016, las infecciones de vías respiratorias inferiores fueron las enfermedades transmisibles más letales con tres millones de defunciones, registrándose más de la mitad de los casos en países de ingresos bajos. (OMS, 2018) Actualmente, las infecciones nosocomiales y las infecciones comunitarias son considerados importantes problemas de salud debido no solo a las graves afectaciones al paciente, sino también por su trascendencia, cuya magnitud y frecuencia varían según la región, las condiciones sociales, económicas, políticas y la infraestructura sanitaria de cada país. (Santos, 2018)

El mayor problema asociado a estas enfermedades infecciosas ha sido la resistencia a antibióticos de uso común a consecuencia del uso inadecuado de un gran número de fármacos. Este hecho que ha promovido la aparición de organismos multirresistentes con importantes repercusiones en el paciente y en los sistemas de salud y que está directamente relacionado con un incremento en la aparición de brotes epidémicos, en los índices de morbilidad y en los costos que implica su tratamiento y control. (OMS, 2018) Esta resistencia a penicilina inició por *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) inició en la década de los 60 y actualmente continúa incrementándose, pero ahora hacia múltiples antibióticos. (OMS, 2018)

S. aureus es uno de los microorganismos que se aísla con mayor frecuencia tanto en infecciones comunitarias como hospitalarias y es considerada la causante tanto de infecciones simples sin complicaciones (foliculitis, forunculosis), hasta infecciones severas que pueden causar la muerte (endocarditis, septicemias, meningitis, neumonías, bacteriemias). (OMS, 2018) Desde el 2017, la OMS la incluye dentro de su lista de patógenos prioritarios por considerarla peligrosa para la salud humana y la ubica dentro de la categoría de Prioridad 2: ELEVADA, debido a la farmacorresistencia creciente que exhibe y a su potencial para provocar enfermedades humanas. (OMS, 2017) Esta lista tiene por objeto incentivar a los gobiernos a que establezcan políticas que promuevan la investigación y el desarrollo de nuevos antibióticos que permitan combatir el problema de la resistencia a los antimicrobianos. (OMS, 2017)

Ante este panorama, el presente trabajo propone la búsqueda de nuevos compuestos farmacológicos derivados de plantas, cuyos principios activos exhiben propiedades antimicrobianas efectivas para el tratamiento y control de cepas bacterianas farmacorresistentes y con efectos secundarios reducidos. Para lograr esto se obtuvieron extractos vegetales de *Bixa orellana* (*B. orellana*) y *Eryngium foetidum* (*E. foetidum*) cuyas propiedades antibacterianas fueron evaluadas mediante antibiogramas y técnicas de macrodilución en tubo usando como modelo una cepa de *S. aureus*.

III. OBJETIVOS Y METAS

I. Objetivo general

Evaluar el uso de las especies vegetales *Bixa orellana* y *Eryngium foetidum* en la medicina tradicional como tratamiento de enfermedades causadas por bacterias mediante antibiogramas para la cepa *Staphylococcus aureus*.

II. Objetivos específicos

- Identificar las especies vegetales utilizadas en la medicina tradicional del Estado de Tabasco *Bixa orellana* y *Eryngium foetidum*.
- Obtener extractos orgánicos de las especies vegetales *Bixa orellana* y *Eryngium foetidum*.
- Evaluar la actividad antibacteriana de extractos orgánicos de *Bixa orellana* y *Eryngium foetidum* mediante antibiogramas usando como modelo de estudio una cepa de *Staphylococcus aureus*.
- Determinar la actividad bactericida de los extractos orgánicos de *Bixa orellana* y *Eryngium foetidum* mediante procedimientos de macrodilución en tubo.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación de los puntos de recolección. Las hojas y corteza de *B. orellana* se recolectaron en una hacienda localizada en la ranchería Yolojóchitl 3ra. Sección, Cunduacán, Tabasco (18°03'20.52" N 93°13'05.9" W). Las hojas, tallo y raíz de *E. foetidum* se recolectaron de un traspatio localizado en la ranchería La Piedra 1ra. Sección, Cunduacán, Tabasco (18°05'10.5" N, 93°15'29.6" W). **Selección y recolección de las especies vegetales.** Los criterios de selección incluyeron ejemplares sin aparente daño por insectos, libres de hongos o enfermedades, sin exposición a fertilizantes, abonos u otros tipos de tratamientos y con madurez adecuada en los frutos. Para *B. orellana* se colectaron flores, frutas, hojas, tallos y corteza. Para *E. foetidum* se recolectaron ejemplares de hojas, tallos, raíces, flores, fruto u otras estructuras reproductivas desarrolladas. Cada colecta se realizó por triplicado incluyendo su inflorescencia e infrutescencia para su posterior disección. De acuerdo con el orden de colecta, fue asignado un número de identificación. **Identificación de las plantas.** Se realizó el prensado, tanto de *B. Orellana*, como de *E. foetidum* sobre un cuadro de madera con cartón y papel periódico por separado cuidando que los ejemplares se distribuyeran de manera que las hojas mostraran el haz y el envés, y que las flores e infrutescencia mostraran tanta superficie o vista como fuera posible. Los ejemplares así distribuidos se enviaron al herbario de la División Académica de Ciencias Biológicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (DACBiól, UJAT), donde al finalizar el análisis se emitió el voucher de identificación correspondiente para cada espécimen.

Proceso de extracción. La obtención de los extractos incluyó el secado bajo sombra. Se utilizaron las hojas y corteza seca de *B. orellana* y las hojas, tallo y raíz seca de *E. foetidum*. Posteriormente, se realizó el proceso de molienda en una licuadora convencional obteniendo 245.89 g de *B. orellana* y 101.90 g de *E. foetidum*. Finalmente, se realizó el proceso de maceración a partir de solventes de polaridad ascendente: hexano, diclorometano y metanol dejando reposar por 72 horas, filtrando y concentrando en un rotavapor Uamatl Water Bath BM40. (Bustos Martínez, 2006; Álvarez, 2007) Cada proceso se realizó por triplicado. Los 6 extractos obtenidos fueron colectados en viales ámbar con cerrado hermético, previamente pesados y etiquetados.

Ensayos cromatográficos. Los extractos vegetales obtenidos se colocaron sobre placas para Cromatografía en Capa Fina (TLC Sílica gel 60 F₂₅₄, Merck® KGaA, Alemania), se eluyeron en cámaras con solventes Hexano-Acetato de Etilo (6:4) y se revelaron utilizando una lámpara UV a 254 y 365 nm.

Reactivación de la cepa bacteriana. Las cepas bacterianas para *S. aureus* (ATCC 25923) fueron reactivadas mediante su sembrado por estriado simple en medio Mueller Hinton (BD Bioxon, Becton, Dickinson de México S. A. de C.V.) bajo condiciones de esterilidad e incubación de 24 horas a 37° C $\pm$ 2 y en un ambiente aerobio de acuerdo con los estándares del CLSI (del inglés, *Clinical and Laboratory Standards Institute*). (CLSI, 2011) Una vez identificado el crecimiento positivo de las cepas bacterianas, éstas fueron resembradas en medios selectivos y de diferenciación para *S. aureus*.

Caracterización microbiológica y bioquímica de *S. aureus*. 1) **Tinción de Gram:** Fue realizada al cultivo bacteriano usado como modelo en este estudio (*S. aureus* ATCC 25923) para confirmar la presencia de la pared celular gruesa de péptidoglicanos característica de las bacterias Gram Positivas. 2) **Medios selectivos / diferenciales para estafilococos y para la detección de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*):** a) Agar Manitol Salado o MSA (por sus siglas en inglés *Mannitol Salt Agar* - BD Bioxon, Becton, Dickinson de México S. A. de C. V.). En este medio, la alta concentración de cloruro de sodio (7.5% p/v) inhibe parcial o completamente a los organismos distintos a los estafilococos. b) Estafilococos No. 110 (DIBICO® S. A. de C. V.); este medio también es usado para aislar y diferenciar estafilococos en base a la fermentación del manitol, la formación de pigmento y la hidrólisis de gelatina. Ambos medios fueron preparados de acuerdo a las indicaciones del proveedor y sirvieron de base para realizar los diferentes antibiogramas y los ensayos de macrodilución en tubo. 3) **Prueba de la catalasa:** Se utilizó para

comprobar la capacidad de la cepa modelo de producir la enzima catalasa. Brevemente, se colocaron dos gotas de solución salina (0.9% p/v) sobre un portaobjeto y se disolvieron un par de las colonias bacterianas de interés, posteriormente se adicionaron dos gotas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se registró el resultado de la reacción. La prueba se consideró positiva cuando se observó la producción de burbujas a causa de la descomposición del H_2O_2 en agua y oxígeno. (Zendejas-Manzo, 2014; Cervantes-García, 2014)

Antibiogramas. Se preparó una curva de McFarland sobre la base de suspensiones de sulfato de sodio constituida por 11 patrones (0.5 a 10) cada uno de los cuales registran una turbidez comparable a una suspensión que va desde 1 hasta 30×10^8 bacterias por mL. (OMS, 2009) Está reportado que el tubo de 0.5 en la escala de McFarland podría tener entre 1 y 9×10^8 bacterias por mL. (OMS, 2009) Esta curva patrón fue usada para la cuantificación de los inóculos bacterianos a sembrar sobre las placas de los antibiogramas y para los ensayos de macrodilución en tubo. La preparación de los inóculos bacterianos fue realizada a partir de los raspados de las colonias sembradas sobre los medios específicos y diferenciales para *S. aureus* y su dilución en 1-2 mL de Solución Salina (0.9 % p/v) de acuerdo al patrón de turbidez de McFarland en un Genesys™ 10S UV-VIS Spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific Inc.), todos ajustados a $1.5 - 2 \times 10^8$ UFC/mL. La base de los antibiogramas se constituyó de placas Petri redondas de 10 cm de diámetro con 5 mm de espesor de Agar Mueller Hinton (BD Bioxon, Becton, Dickinson de México S. A. de C.V.) como medio de soporte para el cultivo de *S. aureus*. Sobre este soporte la cepa bacteriana fue sembrada mediante estriado triple y cuatro sensidiscos fueron distribuidos de acuerdo al patrón establecido los cuales fueron impregnados, de manera independiente, con concentraciones conocidas de cada uno de los extractos vegetales (50 y 100 µg totales) y o los fármacos de referencia (amoxicilina o ampicilina 100 µg Totales). Una vez montados los antibiogramas, todas las placas fueron incubadas de forma invertida a $37^\circ C \pm 1$ durante 24 horas en una estufa RIOS. ROCHA® S.A (RiosSA). Los resultados fueron registrados según el diámetro del halo de inhibición en mm.

Macrodilución en tubo. Para evaluar el posible efecto bacteriostático o bactericida de los extractos de *B. orellana* y *E. foetidum* sobre *S. aureus* se realizaron ensayos de macrodilución en tubo. Estos ensayos se realizaron sobre la base de caldo Mueller Hinton (BD Bioxon, Becton, Dickinson de México S.A. de C.V.) preparado de acuerdo a las indicaciones del proveedor. Una serie de tubos a diferentes concentraciones de extracto vegetal (200, 100, 50, 25, 12.5 y 0 µg totales) fueron preparados a partir de un inóculo madre mediante diluciones seriadas usando DMSO como disolvente y amoxicilina (30 µg/mL) como fármaco de referencia. La turbidez inicial de los inóculos bacterianos fue cuantificada en un Genesys™ 10S UV-VIS Spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific Inc.) a una absorbancia de 625 nm. Todos los tubos fueron incubados

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
 por 24 horas a 37° C, tomando lecturas al tiempo 0, 1, 2 y 24 horas. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado. La actividad bactericida fue calculada con base en metodologías previamente reportadas. (Sidhua, 2010; Baroni, 2014) Brevemente, se calculó el índice de actividad bacteriana (E) como la diferencia entre los valores de $\log_{10}$ del número de bacterias viables (UFC/mL) al inicio (n_{t-0}) y al final del ensayo (n_{t-24}) según la siguiente ecuación: $E = n_{t-24} - n_{t-0}$. (Baroni, 2014) Se utilizaron 3 puntos de corte: 1) efecto bacteriostático, donde $E=0$, no hay cambios en el valor de n_{t-0} , 2) efecto bactericida donde $E=-3$, hay reducción de $\geq 3 \log_{10}$ (99.9%) respecto del $\log_{10}$ de n_{t-0} y 3) efecto de erradicación virtual de bacterias, $E= -4$ donde hay reducción de $\geq 4 \log_{10}$ respecto (99.99%) del $\log_{10}$ de n_{t-0} . (Baroni, 2014)

V. RESULTADOS

Selección y recolección de las especies vegetales. La Figura 1 muestra una visión más amplia de las especies vegetales recolectadas y utilizadas para la obtención de los extractos a evaluar en las pruebas de validación antibacteriana contra *S. aureus*.

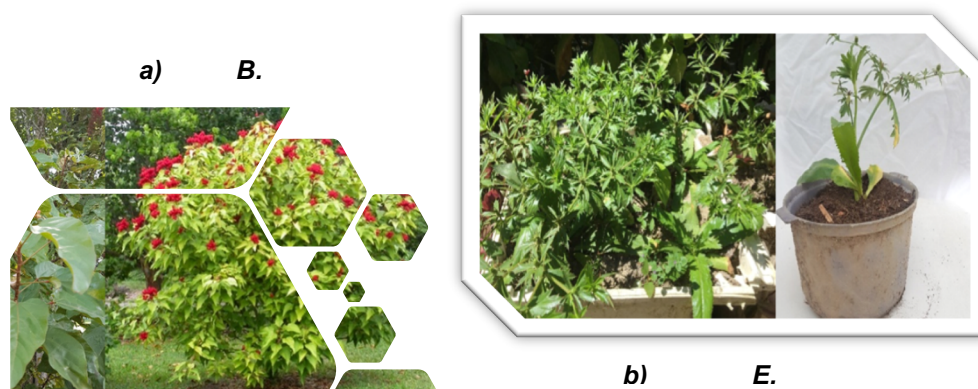


Figura 1. Fotografías de las especies vegetales utilizadas en el presente estudio.

Identificación de las plantas

Se logró la identificación de las especies vegetales *E. foetidum* (voucher 35776) y *B. orellana* (voucher 35777).

Rendimiento

El mayor rendimiento se obtuvo a partir de los extractos vegetales de *E. foetidum* con respecto a los obtenidos de *B. orellana*, aunque la recuperación en peso (g) fue mayor en esta última. (Ver Tabla 1)

Tabla 1. Rendimiento de los extractos derivados de *B. orellana* y *E. foetidum*.

PLANTA	DISOLVENTE	EXTRACTO	PESO (g)	RENDIMIENTO (%)
B. orellana	Hexano	EHBo	35.00	14.23
	Diclorometano	EDBo	59.30	24.11
	Metanol	EMBo	44.14	17.95
E. foetidum	Hexano	EHEf	39.33	38.59
	Diclorometano	EDEf	39.30	38.57
	Metanol	EMEf	41.44	40.67

Cromatografía en Capa Fina (CCF)

En la Figura 2 se muestran los resultados de la cromatografía en capa fina de *Bixa orellana* (panel A) y *Eryngium foetidum* (panel B), se observa la presencia de un perfil metabólico extenso que, demuestra la diferencia en el contenido de metabolitos secundarios entre extractos y especies vegetales.

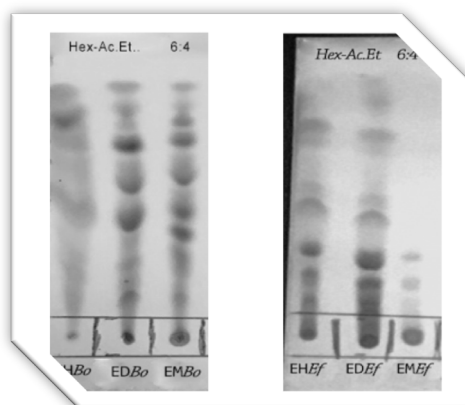


Figura 2. Perfil metabólico de los extractos vegetales de *B. orellana* (A) y *E. foetidum* (B) obtenido mediante Cromatografía de Capa Fina.

Caracterización microbiológica y bioquímica de *S. aureus*

Los resultados derivados de la caracterización microbiológica y bioquímica de la cepa de *S. aureus* usada como modelo en el presente estudio se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 3.

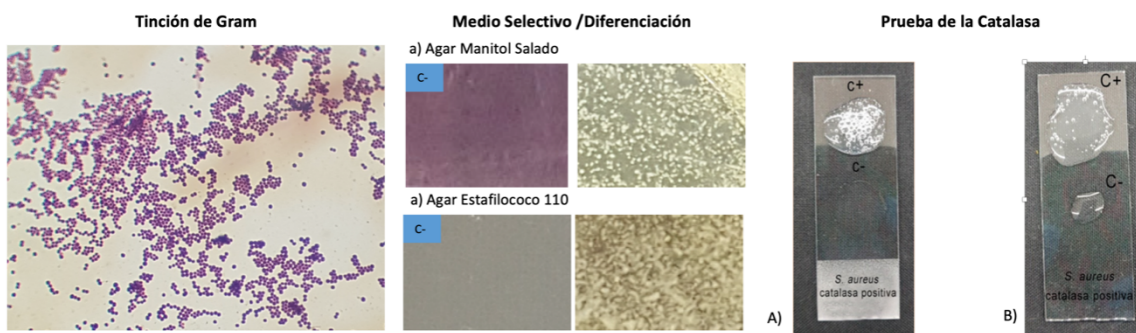


Figura 3. Características microbiológicas y bioquímicas de la cepa *S. aureus* usada como modelo en este estudio. (Imágenes propias)

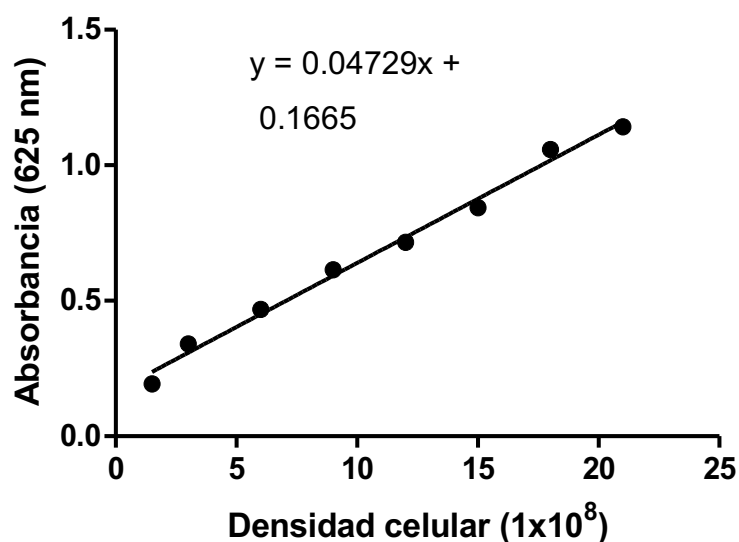
Tabla 2. Caracterización microbiológica y bioquímica de la cepa *S. aureus* usada como modelo en este estudio.

Género	<i>Staphylococcus</i>
Especie	<i>S. aureus</i>
Forma	Cocos
Crecimiento	Racimos, diplococos o cadenas cortas
Coloración	Morada
Movilidad	Nula
Tinción Gram	Positiva
Osmotolerancia (cloruro de sodio 7.5%)	Positiva
Fermentación de manitol	Positiva
Coagulasa	Positivo
Catalasa	Positivo

Antibiogramas

Los resultados derivados de la curva de McFarland usados como referencia para ajustar la turbidez de los inóculos bacterianos durante el desarrollo de los antibiogramas y los ensayos de macrodilución en tubo se muestran en la Gráfica 1.

Curva de McFarland



Gráfica 1. Curva de patrón para determinar la turbidez de los inóculos de *S. aureus* durante los ensayos de validación antibacteriana y actividad bactericida.

La Tabla 3 resume los valores obtenidos como resultado de la validación antibacteriana de los extractos derivados de *B. orellana* y *E. foetidum* a las concentraciones de 50 y 100 µg Totales frente a dos fármacos de amplio espectro (amoxicilina y ampicilina).

Tabla 3. Validación de la actividad antibacteriana de los extractos de *B. orellana* y *E. foetidum* sobre una cepa de *S. aureus*.

Extractos	Concentración (µg Totales)	Halos de inhibición (mm)
EHBo	100	-
EHBo	50	-
EDBo	100	-
EDBo	50	-
EMBo	100	-
EMBo	50	-
EHEf	100	14
EHEf	50	12
EDEf	100	14
EDEf	50	0.8
EMEf	100	-
EMEf	50	-
Amoxicilina	30	18
Ampicilina	10	17
H ₂ O	10	-
DMSO	10	-



Figura 4. Validación de la actividad bacteriana de *B. orellana* y *E. foetidum* frente a una cepa de *S. aureus*.

Macrodilución en tubo. La Tabla 4 resume los cálculos obtenidos para los índices de actividad antibacteriana derivados de los ensayos de macrodilución en tubo para determinar la actividad bacteriostática o bactericida de los extractos de *B. orellana* y *E. foetidum* a distintas concentraciones.

Tabla 4. Determinación del índice de actividad antibacteriana derivados de los extractos de *B. orellana* y *E. foetidum* a distintas concentraciones.

Concentración EHEf ($\mu\text{g/mL}$)	n_{t-0}	n_{t-1}	n_{t-2}	n_{t-24}	$E = n_{t-4} - n_{t-0}$
	0 horas	1 hora	2 horas	24 horas	
200	8.331	8.546	8.549	8.456	0.125
100	8.348	8.556	8.543	8.44	0.092
50	8.225	8.475	8.508	8.409	0.184
25	8.19	8.469	8.475	8.376	0.186
12.5	8.044	8.348	8.405	8.331	0.287
0	8.768	8.864	8.923	9.317	0.549
Amoxicilina 30 $\mu\text{g/mL}$	9.147	9.195	9.234	9.445	0.298

VI. DISCUSIÓN

Actualmente resulta imperativa la búsqueda de productos naturales que permitan sustituir aquellas sustancias de origen sintético que actualmente son comercializadas, a pesar de estar

asociadas con posibles efectos adversos y/o toxicológicos, o bien, de aquellos cuya eficacia se ha visto disminuida frente a ciertos microorganismos patógenos. Aunque estudios previos (Rodríguez, 2014; Paul, 2011; Dawilai, 2013; Lourido, 2010), reportan una actividad antioxidante, antiinflamatoria y antimicrobiana de *B. orellana* y *E. foetidum*, los ensayos que reportan sus propiedades mediante antibiogramas y técnicas de macrodilución en tubo son limitados. En este contexto, este estudio permitió evaluar las propiedades antibacterianas de *B. orellana* y *E. foetidum* sobre una cepa de *S. aureus* usando ambas estrategias metodológicas. El proceso de extracción reportó bajo rendimiento, sin embargo, recordemos que el uso de solventes orgánicos puede modificar las propiedades de las plantas y reducir la concentración de los compuestos activos. A pesar de esto, se pudo identificar que los metabolitos presentes, tanto en *B. orellana*, como en *E. foetidum*, suelen separarse en sistemas de baja polaridad como es el caso del hexano.

Con respecto a la caracterización bioquímica de la cepa bacteriana, podemos mencionar que *S. aureus* fue capaz de crecer en un medio con alta concentración de sales, de fermentar el manitol y de hidrolizar la gelatina (una propiedad que pudo ser visualizada por el crecimiento de colonias de color amarillo rodeadas de una zona del mismo color; Figura 3) Los organismos capaces de crecer en estas condiciones producen una serie de ácidos que modifican el pH del medio produciendo un cambio en la coloración de rojo a amarillo. (Zendejas-Manzo, 2014; Cervantes-García, 2014) *S. aureus* también reportó la presencia de la enzima catalasa, determinada por la presencia de burbujas al contacto con el peróxido de hidrogeno, un proceso útil para evitar la formación de radicales tóxicos por el sistema de la mieloperoxidasa en las células fagocíticas. (Zendejas-Manzo, 2014; Cervantes-García, 2014) Como se esperaba, todas estas propiedades correspondieron a las reportadas previamente en la literatura para este microorganismo. La confirmación de las cepas en experimentación resulta de gran relevancia debido al elevado número de falsos positivos que ocurren durante la práctica clínica, los cuales, sin duda, modifican la eficiencia diagnóstica.

La evaluación de la actividad antibacteriana de los diferentes extractos de *B. orellana* y *E. foetidum*, permitió determinar que solo aquellos provenientes de hexano y diclorometano de *E. foetidum* tuvieron un efecto sobre el crecimiento de *S. aureus* mediante antibiogramas a las dos concentraciones evaluadas. Los ensayos de macrodilución en tubo mostraron una reducida actividad bacteriostática y nula actividad bactericida, al menos a las diferentes concentraciones evaluadas y bajo estas condiciones de trabajo. Estos resultados estimulan el evaluar procesos de extracción alternativos en la búsqueda de optimizar las propiedades y/o recuperación de los

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
principios activos de *E. foetidum* que mejoren sus propiedades terapéuticas y su potencial aplicación farmacológica y clínica.

VII. CONCLUSIONES

Se logró la identificación de las especies vegetales *B. orellana* (vaucher 35777) y *E. foetidum* (voucher 35776). Se obtuvo un mayor rendimiento de los extractos de *E. foetidum* (hasta de un 40.67%) usando metanol como disolvente. La CCF mostró la presencia de metabolitos que suelen separarse en sistemas poco polares como el hexano. Se realizó la caracterización bioquímica del modelo de estudio, confirmando a la especie bacteriana *S. aureus*. Se comprobó la actividad antibacteriana del extracto hexánico de *E. foetidum* frente a una cepa de *S. aureus* farmacorresistente mediante antibiogramas, pero no su actividad bactericida bajo estas condiciones de trabajo.

VIII. REFERENCIAS

- Saavedra, D. (2018). México, segundo lugar en plantas medicinales. Gran potencial en plantas medicinales. Claves, la investigación científica para darles uso terapéutico. *Gaceta UNAM*, 5016 (9). Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://www.gaceta.unam.mx/index/wp-content/uploads/2018/12/131218.pdf>
- NTR. Periodismo crítico (2012). Evaluadas farmacológicamente sólo 250 plantas medicinales en México. *NTR Periodismo crítico*. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://ntrzacatecas.com/2012/09/27/evaluadas-farmacologicamente-solo-250-plantas-medicinales-en-mexico/>
- OPS. (2016). La Salud de México en Cifras. Organización Panamericana de la Salud Sitio web: https://www.paho.org/mex/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=780&Itemid=310
- Soto-Estrada, G., Moreno-Altamirano, L. y Pahua, D. (2016). Panorama epidemiológico de México, principales causas de morbilidad y mortalidad. *Revista de la Facultad de Medicina de la UNAM*. México, 59 (6): 8-22. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://www.scielo.org.mx/pdf/facmed/v59n6/2448-4865-facmed-59-06-8.pdf>
- Boletín epidemiológico. Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica. (2019) Sistema Único de Información. México, *Secretaría de Salud*, 32 (36), Semana 32: 4-10 agosto. Recuperado el 22 de agosto del 2019 de: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/486538/sem32.pdf>
- OMS, 2018. 10 principales causas de defunción. Recuperado el 22 de agosto del 2019 de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>
- Santos, J. (2018). El CISEI: referente en investigación sobre enfermedades infecciosas en el siglo XXI, *Salud Pública de México*: 60(1).

- OMS. (2018). Las 10 principales causas de defunción. 22 agosto 2019, de Organización Mundial de la Salud. Sitio web: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>
- OMS. (2017). La OMS publica la lista de las bacterias para las que se necesitan urgentemente nuevos antibióticos. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de <https://www.who.int/es/news-room/detail/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed>
- Álvarez, A., González, J., Urquiola, A., García, M. y Monteagudo R. (2007). Influencia del método de secado y el tiempo de almacenamiento en estante de las hojas de *Erythroxylum minutifolium* griseb sobre la actividad citotóxica y antiherpética tipo 1. *Revista Cubana de Química*, XIX (1): 33-35. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://www.redalyc.org/pdf/4435/443543706010.pdf>
- Bustos-Martínez, J., Hamdan-Partida, A. y Gutiérrez-Cárdenas, M. (2006). *Staphylococcus aureus*: la reemergencia de un patógeno en la comunidad. México, *Revista Biomédica*, 17(4): 287-305. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <https://pdfs.semanticscholar.org/3736/7907f067e1b3f45ceb8238100abc4fa4e855.pdf>
- CLSI. (2011). Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; twenty-first informational supplement. *Clinical and Laboratory Standards Institute*, 26: 74-81.
- Zendejas-Manzo, G., Avalos-Flores, H. y Soto-Padilla, M. (2014). Microbiología general de *Staphylococcus aureus*: Generalidades, patogenicidad y métodos de identificación. México, *Revista Biomédica*, 25:129-143. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <https://www.medigraphic.com/pdfs/revbio/bio-2014/bio143d.pdf>
- Cervantes-García, E., García-González, R. y Salazar-Schettino, P. (2014). Características generales del *Staphylococcus aureus*. México, *Revista Latinoamericana de Patología clínica*, 61(1): 28-40. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <https://www.medigraphic.com/pdfs/patol/pt-2014/pt141e.pdf>
- OMS. (2009). Organización Mundial de la Salud. Centro para el control y prevención de enfermedades-CDC. Manual de Bioseguridad en el laboratorio. Parte 1/6. Medicina & laboratorio, 14(1-2): 49-84. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <https://www.medigraphic.com/pdfs/medlab/myl-2008/myl081-2d.pdf>
- Sidhua, P., Landonib, M., Aliabadic, F. y Lees, P. (2010). PK-PD integration and modeling of marbofloxacin in sheep. *Research in veterinary science*, 88(1): 134-41. ISSN: 1532-2661. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0034528809001386?via%3Dihub>.
- Baroni, E., Russi, N., Rubio, M., Picco, E., Formentini, E. (2014). Actividad antibacteriana in vitro de ciprofloxacina sobre *Escherichia coli*: efecto del suero bovino y tamaño del inóculo. Argentina, *Investigación veterinaria*, 16 (1): 7-14. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=179138572001>
- Rodríguez, J. y Castro, A. (2014). Estructura química y actividad antioxidante *in vitro* del aceite esencial de *Eryngium foetidum* L. "siuca culantro". Tesis grado académico de magister en ciencia de los alimentos facultad de farmacia y bioquímica. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/3796>

- Paul, J., Seaforth, C. y Tikasingh, A. (2011). Fitoterapia (*Eryngium foetidum*). *Elsevier*, pág. 302-308. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <https://kundoc.com/pdf-eryngium-foetidum-l-a-review-.html>
- Dawilai S., Muangnoi C., Praengamthanachoti P., y Tuntipopipat, S. (2013). Anti-Inflammatory Activity of Bioaccessible Fraction from *Eryngium foetidum* Leaves. *Biomed Research International*, 2013: 4-8. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://downloads.hindawi.com/journals/bmri/2013/958567.pdf>
- Lourido, H y Martínez, G. (2010). La *Bixa orellana* L en el tratamiento de afecciones estomatológicas, un tema aún por estudiar. Cuba, *Revista Cubana Farmacéutica*, 44(2): 231-244. Recuperado el 09 de septiembre de 2019 de: <http://scielo.sld.cu/pdf/far/v44n2/far12210.pdf>

OBTENCIÓN DE ACEITES VEGETALES DERIVADOS DE PLANTAS DE LA REGIÓN SUR-SURESTE, COMO PARTE DE UN PROYECTO RED PROFIDES

Sandra López Córdova¹

Cuauhtémoc Alvarado Sánchez

Nancy Romero Ceronio*

Miguel Ángel Vilchis Reyes

Oswaldo Ignacio Hernández Abreu

I. RESUMEN

El estado de Tabasco se caracteriza por su abundante vegetación y suelos altamente fértiles, por lo cual se está impulsando el cultivo de la palma de corozo (*Acrocomia aculeata*). Estas plantas están siendo subutilizadas y pueden ser potenciales fuentes de biodiesel. En este sentido nuestro cuerpo académico se unió a partir de octubre 2018 a la red “*Generación de fuentes de energía alternativos renovables y obtención de materiales avanzados para la aplicación de la investigación y su inserción en la educación y la sociedad*,” con el propósito de contribuir a la búsqueda de fuentes alternativas de energía. En esta ponencia se presentan los resultados obtenidos en la extracción de aceite del fruto de la palma (*Acrocomia aculeata*) mediante el método de extracción continua.

¹ DACB-UJAT

*nancy.romero@ujat.mx

II. INTRODUCCIÓN

Los frutos de las palmeras son oleaginosos. El aceite que contienen puede ser utilizado para cocinar, formular ungüentos, jabones, como combustible, y además, después de un proceso de refinación, puede ser utilizado como aceite de alta calidad para maquinaria, (Hernández, 2007). Hernández menciona que la palma de corozo se encuentra en todo el trópico Americano, se extiende desde el sur de México, a través de la América Central, Las Antillas, Bolivia, Paraguay y el norte de Argentina. Son frecuentes en áreas abiertas (sabanas), o en tierras deforestadas con épocas de lluvia bien definidas. El corozo también crece y se reproduce en los bosques húmedos de tierras bajas, (Hernández, 2007).

Las palmas han sido usadas tradicionalmente como fuentes naturales de aceites debido a que sus frutos contienen una alta cantidad de ellas. El corozo, la palma africana y otras más, se encuentran en abundancia en Tabasco, lugar donde el clima les favorece y les permite crecer y reproducirse rápidamente, lo cual las hace un recurso natural renovable y altamente aprovechable, (Hernández-Zardón, 2016; Bélen-Camacho, 2005). El objetivo de este proyecto es la extracción y cuantificación del aceite crudo del fruto de la palma de corozo (*Acrocomia aculeata*), este proyecto forma parte de la red antes mencionada, lo que se propuso los siguientes objetivos.

III. OBJETIVO

Explorar la eficacia de la técnica de extracción continua como método para la obtención de aceite fruto de la palma de corozo (*Acrocomia aculeata*).

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

1. Selección-clasificación. Deben seleccionarse muy bien los frutos, ya que los dañados por el clima o los microorganismos producen un aceite más oscuro y generan fosfolípidos no hidratables. Además, deben lavarse y conservarse en refrigeración.

2. Molido. Pasar la fruta previamente triturada (mediante martillo) al molino y molerla hasta la desintegración total del fruto.

3. Extracción. Pesar 100 g de la muestra molida mediante balanza granataria, envolverla en papel filtro y colocarla en el equipo Soxhlet. Realizar la extracción continua por 12 h, con hexano. Filtrar el extracto mediante vacío, sobre celita. Evaporar el disolvente con ayuda de un rotavapor hasta que no se observe recuperación de disolventes. Secar en la bomba de alto vacío por una

División Académica de Ciencias Básicas
hora y calcular el rendimiento. Realizar la prueba por triplicado. Los materiales utilizados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Materiales, equipos y reactivos

Material	Equipo	Reactivos y Material Biológico
Matraz balón de 3 bocas de 1000 mL Soxhlet Refrigerante Barra de agitación Embudo Buchner Matraz Kitazato de 500 mL Matraz de fondo redondo de 250 mL	Rotavapor Recirculador Bomba de vacío para filtración Bomba de alto vacío Balanza granataria Parrilla eléctrica con agitación y calentamiento	Frutos del corozo <i>n</i> -Hexano Celita

V. RESULTADOS

Los frutos fueron recolectados en Huimanguillo, Municipio del Estado de Tabasco. Para las pruebas de extracción se utilizaron los frutos maduros de la palma (Figura 1). La fruta completa (mesocarpio, endocarpio y almendra) fue molida con ayuda de un molino manual (Figura 2), como el endocarpio de la almendra era muy duro y difícil de moler, se tuvo que triturar primero con ayuda de un martillo.



Figura 1. Fruto del corozo



Figura 2. Molienda del fruto

Se pesaron 100 g de la fruta molida y la extracción del aceite crudo se desarrolló de acuerdo al método recomendado por la NMX-F-089-S-1978. DETERMINACIÓN DE EXTRACTO ETÉREO (MÉTODO SOXHLET) EN ALIMENTOS (Figura 3).



Figura 3. Extracción continua del aceite mediante Soxhlet

El análisis se realizó por triplicado y el aceite crudo se obtuvo en un rendimiento promedio de 11.2 %, como un líquido de color naranja, turbio de olor dulce (Tabla 2).

Tabla 2. Resultados en porcentaje de Aceite Crudo Recuperado

No. Extracción	Peso de Muestra Sólida (g)	Aceite Crudo Obtenido (g)	% de Aceite Crudo
1	100	9.343	9.343
2	100	11.204	11.204
3	100	13.074	13.074
Promedio	-	11.207	11.207

VI. DISCUSIÓN

La extracción continua mediante Soxhlet es un buen método para la extracción del aceite del fruto del corozo. El fruto del corozo posee aproximadamente el 11% de su peso en aceite, lo cual lo hace una excelente fuente del producto natural, aprovechable para su conversión en biodiesel, o su explotación comercial.

VII. CONCLUSIONES

El estudio a nivel exploratorio confirma que por el método de extracción continua se obtienen rendimientos aproximados al 11%. Estos resultados despiertan el interés por continuar explorando otros métodos de extracción más acordes con los requerimientos de la química verde.

VIII. REFERENCIAS

- Hernández, C., Mieres, A., Niño, Z., & Pérez, S. (2007). Efecto de la refinación física sobre el aceite de la almendra del corozo (*Acrocomia aculeata*). *Información tecnológica*, 18(5), 59-68.
- Hernández-Zardón, A. F. (2016). La palma corajo, un recurso natural para la producción sostenible de aceite. *Cultivos Tropicales*, 37(4), 13-33
- Belén-Camacho, D. R., López, I., García, D., González, M., Moreno-Álvarez, M. J., & Medina, C. (2005). Physicochemical evaluation of seed and seed oil of corozo (*Acrocomia aculeata* Jacq.). *Grasas y Aceites*, 56(4), 311-316

PRODUCTOS NATURALES Y SU POTENCIAL USO EN LA TERAPÉUTICA PARA TRATAMIENTO DE LA DIABETES MELLITUS

Erick Armando Escobar Escobar¹
Litzia Christell Cerón Romero¹
Nancy Romero Ceronio¹
Miguel Ángel Vilchis Reyes¹
Oswaldo Ignacio Hernández Abreu^{1*}

I. RESUMEN

La diabetes mellitus (DM) comprende un conjunto de enfermedades metabólicas muy complejas con diversas variables de predisposición hereditaria y con intervención de diversos factores ambientales; afecta a 425 millones de personas en el mundo y es la segunda causa de muerte en México con un índice de mortalidad de 15.4% en 2016. Puesto que se considera como un conjunto de afecciones, la DM no presenta un tratamiento curativo o definitivo y cuando no se logra su control se generan diversas complicaciones que pueden concluir en muerte. Es por ello que se deben desarrollar nuevas técnicas de tratamientos con fármacos de origen natural como los obtenidos de las plantas medicinales que, aunque se desconocen la mayoría de sus compuestos activos, siguen siendo usados en la medicina tradicional debido a los efectos adversos mínimos y a sus bajos costos. En el periodo 1970–2006 existían 1184 entidades químicas provenientes de productos naturales aprobadas como medicamentos, lo que demuestra la importancia de la fitoquímica y la farmacognosia. La presente revisión bibliográfica recopila las opciones terapéuticas con base en su mecanismo de acción para el tratamiento de la DM y las compara con moléculas bioactivas de origen natural con potencial desarrollo en la terapéutica de la DM.

DACB- UJAT

*oswaldo.hernandez@ujat.mx

II. INTRODUCCIÓN

La diabetes mellitus (DM) es una enfermedad que se caracteriza por presentar altos niveles de glucosa en sangre por periodos prolongados (Al-Dallen *et al.*, 2004; López-Arredondo *et al.*, 2016), resultante de defectos en la acción de la insulina (Alfaro *et al.*, 2000), a su vez causada por una alteración en la función endócrina del páncreas o por la alteración en los tejidos efectores que pierden sensibilidad a la insulina. Se puede clasificar a la diabetes en 4 tipos: diabetes mellitus tipo 1 (insulinodependiente), diabetes mellitus tipo 2 (no insulinodependiente), diabetes mellitus gestacional y otros tipos específicos de diabetes, siendo las dos primeras las de mayor prevalencia (Cervantes *et al.*, 2013; Polonsky *et al.*, 2012).

La DM afecta a millones de personas en el mundo ya que es una enfermedad multifactorial; la DM tipo 1 se ha asociado a factores de riesgo como infecciones virales, medioambientales y predisposición genética; la DM tipo 2 se ha asociado a diversos factores de riesgo como predisposición genética, sobrepeso, inactividad física, presión arterial alta, origen étnico, trastornos inmunológicos, alimentación inadecuada, antecedentes de diabetes gestacional, enfermedades cardiovasculares y dislipidemias (Ovedo *et al.*, 2004; Prieto-Gómez *et al.*, 2017).

Para el tratamiento de la DM existen tratamientos no farmacológicos y farmacológicos. Los primeros están basados en dieta adecuada y ejercicios que permiten al paciente restablecer un estilo de vida saludable. Los segundos hacen uso de una amplia gama de fármacos que, de acuerdo a su mecanismo de acción se dividen en: insulina y análogos, sulfonilureas, meglitinidas, biguanidas, inhibidores de las α -glucosidasas, inhibidores del cotransportador de sodio-glucosa tipo 2 (SGLT-2), tiazolidinedionas o glitazonas (agonistas selectivos del receptor nuclear activado por proliferador de peroxisomas gamma; PPAR γ), incretinas del tipo secretagogos de insulina que intensifican las señales del receptor del péptido similar al glucagón tipo 1 (GLP-1), inhibidores de la dipeptidil-peptidasa-4 (DPP-4), agonistas de la amilina y otros inicialmente utilizados para otras patologías como los secuestradores de ácidos biliares, agonistas D2 dopaminérgicos (ADA, 2019; Goodman y Gilman, 2007; Harrison *et al.*, 2015; López *et al.*, 2010; Velázquez, 2008). En la búsqueda de nuevos blancos terapéuticos y biomoléculas para tratar la DM se han investigado diversas especies vegetales con potencial desarrollo para ser utilizadas en la terapéutica (Munhoz y Frode, 2017; Rios *et al.*, 2015).

III. OBJETIVOS Y METAS

Describir las terapias actuales y el papel de los productos naturales como potencial fuente de biomoléculas para el tratamiento de la diabetes mellitus.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Revisión bibliográfica de artículos científicos indexados, arbitrados y libros, donde se enmarquen avances en la terapéutica de la DM e investigación fitoquímica y farmacológica de productos naturales.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Fisiopatología de la Diabetes mellitus y su tratamiento

De manera normal, la insulina endógena se produce en las células β del páncreas; los transportadores de glucosa GLUT-2 introducen la glucosa en las células β , esta se metaboliza por vía de la glucólisis para generar trifosfato de adenosina (ATP), que inhibe la actividad de canales de K^+ sensibles a ATP (K_{ATP}), la inhibición de los K_{ATP} induce la despolarización de la membrana de la célula β , lo que abre canales de calcio dependientes de voltaje, aumentando la concentración de calcio intracelular, lo que favorece la secreción de insulina que se une a su receptor en la subunidad α estimulando la actividad de la tirosina cinasa de las subunidades β ; desencadenando una cascada compleja de vías transduccionales e interacciones bioquímicas (Díaz-Hernández *et al.*, 2002; Goodman y Gilman, 2007; Harrison *et al.*, 2015). Cuando este proceso falla en algún punto, como es el caso de las DM tipo 2, o bien se desarrolla una respuesta autoinmune contra las células β pancreáticas, como en la DM tipo 1, existen opciones farmacológicas que intentan restablecer los procesos físicos, bioquímicos y metabólicos, como lo son:

(i) Insulina y análogos. La insulina es el regulador más importante en el equilibrio metabólico entre la producción hepática de glucosa y la captación y utilización periféricas de la glucosa (Harrison *et al.*, 2015). De esta manera, la secreción de insulina es un proceso regulado principalmente en respuesta a las variaciones en las concentraciones de glucosa (Goodman y Gilman, 2007). En la DM tipo 1 la producción de insulina no se lleva a cabo de manera adecuada, por ello es necesario administrar análogos de insulina siempre buscando la actividad basal y el pico de actividad de forma similar a la producida por las células β del páncreas (de Luis y Romero, 2013). Se pueden clasificar a la insulina, de acuerdo a su origen en humana, porcina y bovina; de acuerdo a su tiempo de acción en rápida (Glulisina, Lispro, Aspártica e insulina inhalada), intermedia (Isofánica o NPH-protamina neutral de Hagedorn) y lenta; además de análogos de insulina e insulinas premezcladas (Glargina, Detemir, protamina; ADA, 2019; Aragón *et al.*, 2003; de Luis y Romero, 2013; Goodman y Gilman, 2007; Sáez *et al.*, 2008).

(ii) Sulfonilureas. Son fármacos secretagogos de insulina que bloquean directamente los K_{ATP} . Existen sulfonilureas de primera generación de baja afinidad (acetohexamida, clorpropamida, tolazamida, tolbutamida) y de segunda generación de alta afinidad (glibenclamida

glipizida, glimepirida), todas tienen amplio uso para el tratamiento de la DM tipo 2. Todas son arilsulfonilureas sustituidas difieren por su sustitución en la posición para del anillo de benceno y en un residuo de nitrógeno de la mitad de la urea. Los K_{ATP} son diana de estos fármacos que estimulan la secreción de insulina mediante su unión a un receptor en la membrana denominado receptor de sulfonilureas (SUR), bloqueando los K_{ATP} en las células β del páncreas causando despolarización en la membrana plasmática lo que a su vez abre los canales de calcio dependientes de voltaje con lo que aumenta la concentración de calcio intracelular (iCa^{2+}) y se induce la secreción de insulina (Velázquez, 2008).

(iii) Meglitinidas. Son secretagogos de rápido efecto (30 min) y acción corta (1-2 horas) que sólo estimulan la secreción de insulina en el periodo posprandial. La repaglinida y la nateglinida son ejemplos de estos fármacos que actúan de manera similar a las sulfonilureas bloqueando los K_{ATP} , pero no pertenecen a dicho grupo por diferencias en su estructura y por sus propiedades farmacocinéticas (Velázquez, 2008).

(iv) Biguanidas. Los principales fármacos de este grupo comercializados en el mercado son la metformina y fenformina. La metformina es un antihiper glucemiante que estimula a la proteína quinasa activada por AMP (AMPk) lo que aminora la producción hepática de glucosa (posiblemente reduciendo la gluconeogénesis) disminuyendo la concentración de glucosa. Aumenta la acción de la insulina en el musculo y grasa, facilitando la captación de glucosa y síntesis de glucógeno. Incrementan la expresión de GLUT-4 y su capacidad trasportadora. Así mismo, la metformina disminuye la absorción intestinal de glucosa y, por lo tanto, los niveles posprandiales de glucemia (Zhou *et al.*, 2001).

(v) Inhibidores de las α -glucosidasas. Las α -glucosidasas, como glucoamilasa, sucrasa, maltasa e isomaltasa, que se encuentran en los bordes de la pared intestinal ayudan a la digestión de carbohidratos complejos y disacáridos (almidón, dextrinas, sacarosa) a monosacáridos fácilmente absorbibles. Los inhibidores de α -glucosidasas, como la acarbosa y el miglitol, retrasan este proceso de digestión y permiten el paso de este material no digerido al intestino grueso causando de esta manera un menor valor de glucosa posprandial (Velázquez, 2008).

(vi) Inhibidores del cotransportador de sodio-glucosa tipo 2 (SGLT-2). El primer paso en la reabsorción de la glucosa de la orina implica el transporte de glucosa desde los túbulos a los capilares peritubulares a través de las células epiteliales tubulares en el riñón. Esto se logra con la familia de cotransportadores sodio-glucosa (SGLT). Los fármacos inhibidores de SGLT-2 (canagliflozina, dapagliflozina ertugliflozina, remogliflozina y empagliflozina), reducen la glucemia por inhibición selectiva de este cotransportador, que se expresa casi de manera exclusiva en el túbulo contorneado proximal de los riñones. Esto inhibe la reabsorción de glucosa, disminuye el

umbral renal para glucosa y aumenta la excreción urinaria de glucosa. Por tanto, el efecto hipoglucémico es independiente de la insulina y no se acompaña de cambios en la sensibilidad o secreción de la insulina. Debido a que estos fármacos son la clase más nueva para tratar la DM tipo 2 la experiencia clínica es limitada. Los inhibidores de SGLT-2 se recomiendan particularmente para su uso en pacientes que tienen ciertas enfermedades cardiovasculares establecidas (ADA, 2019; López *et al.*, 2010).

(vii) Tiazolidinedionas o glitazonas. Son agonistas selectivos del receptor nuclear activado por proliferador de peroxisomas gamma (PPAR γ), estos fármacos (rosiglitazona y pioglitazona), se unen a PPAR γ e inducen la expresión de genes que participan en las acciones de la insulina y que regulan el metabolismo de carbohidratos y lípidos. La acción de las tiazolidinedionas requiere la presencia de insulina. Estos medicamentos ejercen sus principales efectos al disminuir la resistencia a la insulina en tejidos periféricos, pero también pueden aminorar la producción de glucosa en el hígado. Las tiazolidinedionas aumentan el transporte de glucosa hacia el tejido muscular y adiposo al incrementar la síntesis de formas específicas de las proteínas transportadoras de glucosa, y la translocación de las mismas (GLUT 4, acetil-CoA-sintetasa de ácidos grasos; Velázquez, 2008).

(viii) Incretinas. Secretagogos de insulina que intensifican las señales del receptor del péptido similar al glucagón tipo 1 (GLP-1). Las llamadas incretinas, péptido similar a glucagón (GLP-1), son hormonas liberadas en las porciones alta y baja de los intestinos en respuesta a la ingesta de alimentos, que intensifican la secreción de insulina dependiente de glucosa, aminora la secreción de glucagón, lentifica el vaciamiento del estómago y aplaca el apetito. Las ventajas en cuestión son rebasadas por la inactivación rápida de GLP-1 circulante (1 a 2 min) por la enzima dipeptidilpeptidasa 4 (DPP-4). Por lo señalado, habría que introducir en goteo continuo GLP-1 en solución endovenosa para obtener beneficios terapéuticos. Se han realizado investigaciones importantes para obtener agonistas del receptor GLP-1 que conserven los efectos fisiológicos de la incretina original, pero que sean resistentes a las acciones de DPP-4. Hasta la fecha, están aprobados cinco análogos sintéticos de GLP-1. La exendina-4, obtenida de la glándula salival de *Heloderma suspectum*, con una homología de 53 % con GLP-1 de humanos. La exendina resistente a DPP-4 y agonista total en los receptores de GLP-1, dilaglutida, semaglutida y liraglutida (ADA, 2019; Harrison *et al.*, 2015; Velázquez, 2008).

(ix) Inhibidores de la dipeptidil-peptidasa-4 (DPP-4). Otra estrategia en vez de usar GLP-1 es inactivar la enzima proteasa DPP-4 y con ello incrementar los niveles circulantes de GLP-1 endógena. Estos fármacos (alogliptina, linagliptina, saxagliptina y sitagliptina), inhiben la secreción de glucagón, reducen los niveles de hemoglobina glucosilada HbA1c y la glucemia

tanto en ayuno como posprandiales, estimulan la proliferación celular en el islote e inhiben la apoptosis. Sin embargo, dado que DPP-4 metaboliza péptidos de muy diversos tipos, surgen dudas teóricas en cuanto a su seguridad en administraciones crónicas. La potencia de los inhibidores de DPP-4 puede ser frenada por el grado de producción endógena de GLP-1 (ADA, 2019; Goodman y Gilman, 2007; Harrison *et al.*, 2015; Velázquez, 2008).

(x) Agonistas de la amilina. La amilina es un péptido secretado por las células β del páncreas junto con la insulina funciona como parte del páncreas endocrino y contribuye al control glucémico. La función metabólica de la amilina es señalada como un inhibidor del glucagón, retrasa el vaciado gástrico y suprime el apetito. Por lo tanto, funciona como un compañero sinérgico a la insulina, La FDA aprobó recientemente la pramlintida (SYMLIN) para el tratamiento de los pacientes con diabetes DM 1 y 2 que no tienen un control adecuado con insulina (Velázquez, 2008).

(xi) Otros fármacos inicialmente utilizados para otras patologías como los secuestradores de ácidos biliares para el tratamiento de dislipidemias como el colestevam que aumenta el ácido biliar hepático y los niveles de incretina y por tanto disminuye la producción de glucosa hepática; los agonistas de receptores D2 dopaminérgicos empleados para trastornos hipofisarios y Parkinson, como la bromocriptina, que regulan el metabolismo a nivel del hipotálamo aumentando la sensibilidad a la insulina (ADA, 2019).

5.2. Productos naturales: fuente de moléculas para el tratamiento de la diabetes mellitus

A pesar de la cantidad de medicamentos disponibles para controlar la hiperglucemia y las complicaciones diabéticas, la investigación de otras moléculas que puedan utilizarse para el tratamiento de la diabetes es importante, particularmente en aquellos casos en que los medicamentos disponibles no han sido efectivos aun considerando las variantes genéticas y medicina personalizada (Kleinberger y Pollin, 2015).

Actualmente, el uso medicinal en diversas etnias del mundo, es utilizado como criterio para seleccionar especies vegetales, llevar a cabo aislamientos biodirigidos e identificar nuevos compuestos activos con propiedades farmacológicas a nivel preclínico en una variedad de modelos de diabetes *in vitro* e *in vivo*. Teniendo en cuenta la invaluable biodiversidad y cantidad de metabolitos secundarios presentes en especies vegetales, los productos naturales representan una importante fuente de biomoléculas con potencial uso como fármacos y medicamentos (David *et al.*, 2015; Varghese *et al.*, 2013).

Particularizando, la síntesis de metformina así como los medicamentos antidiabéticos de tipo biguanida, se realizó a partir de galegina aislada de *Galega officinalis* L. (Fabaceae), y es

uno de los medicamentos más recetados para el tratamiento de la DM tipo 2 (Cragg y Newman, 2013; Newman y Cragg, 2016). Así mismo, se realizó el estudio de la corteza de los manzanos como inhibidor de SGLT-2 que condujo al aislamiento de la florizina, y luego se obtuvieron varios derivados semisintéticos que se usaron como fármacos antidiabéticos, como sergliflozina, remogliflozina, canagliflozina y dapagliflozina (Makarova *et al.*, 2015).

Diferentes compuestos fenólicos como los flavonoides y las antocianinas tienen efectos positivos sobre la diabetes (Nelson-Dooley *et al.*, 2005). Tal es el caso de las antocianinas de *Ipomoea batatas* (L.) Poir. (Convolvulaceae) y *Pharbitis nil* (L.) Choisy (Convolvulaceae) son inhibidores efectivos de la actividad intestinal de α -glucosidasas/maltasas y pueden reducir la glucemia después de las comidas ricas en almidón. Los efectos inhibitorios de las antocianinas dependen de su estructura, ya que su potencia como inhibidores de las α -glucosidasas es mayor en las antocianinas aciladas que en los derivados desacilados (Bedekar *et al.*, 2010). Más aún, el pycnogenol, obtenido de extractos acuosos de corteza de pino marítimo francés, *Pinus pinaster*, ha demostrado actividad inhibidora de enzimas digestivas, especialmente contra las α -glucosidasas y α -amilasas de las glándulas salivales humanas y el páncreas porcino; además de los compuestos presentes en la mezcla, catequina y procianidinas inhibieron α -glucosidasas (Schäfer y Högger, 2007).

El número de ensayos clínicos realizados con plantas medicinales como agentes antidiabéticos son bastante limitados y algunos de ellos se desarrollan con formulación a base de hierbas. En los últimos años, se han publicado algunos artículos interesantes sobre antidiabéticos naturales (Ganesan, 2008), incluidas las plantas medicinales utilizadas en medicina popular y fitoterapia. Entre estas plantas, el melón amargo o cundeamor (*M. charantia*), la ortiga (*U. dioica*), la salvia (*S. officinalis*) y el nogal (*J. regia*) se usan ampliamente en la medicina popular de las cuales también se han desarrollado algunos estudios clínicos (Ríos *et al.*, 2015). Además, en Tabasco el uso del chicozapote (*Achras sapota*), el coquito (*Scheelea liebmannii*), el cuajilote (*Parmentiera aculeata*), el cundeamor (*Momordica charantia*), el guarumo (*Cecropia obtusifolia*), entre otras, demuestra la riqueza en flora del Estado y su importancia el uso etnomédico de las especies vegetales para disminuir los niveles de glucosa en pacientes con DM (Maldonado-Mares, 2003).

En este contexto, los compuestos obtenidos de fuentes naturales están diseñados para ser la base para el desarrollo de nuevos fármacos. Algunos de los compuestos obtenidos como metabolitos secundarios están en fase de estudios y análisis (modelos *in vivo*, *in vitro*). Cabe destacar que la búsqueda de metabolitos a partir de productos naturales no solo se ha centrado en blancos terapéuticos reportados sino que también ha dado lugar a una nueva serie de dianas

terapéuticas moleculares, tal es el caso de los blancos terapéuticos dirigidos a reducir la producción excesiva de glucosa en el hígado, los mecanismos para aumentar secreción de insulina estimulada por glucosa y dianas moleculares específicas sobre la inhibición enzimática de la proteína fosfatasa de tirosina (PTP1B), donde diversos metabolitos aislados del tipo terpenoide y fenólicos han demostrado su acción antidiabética (Munhoz y Frode, 2017). En la tabla 1 se resumen las moléculas más importantes aisladas de especies vegetales, y su(s) mecanismo(s) de acción demostrados, que representan opciones prometedoras para el tratamiento de la diabetes mellitus:

Tabla 1. Compuestos con acción antidiabética aislados de especies vegetales (Munhoz y Frode, 2017).

Compuesto aislado de plantas	Mecanismo de acción
Quercetina	Antihiper glucemiante, inhibidor de las α -glucosidasas, agonista de PPAR γ , activa AMPK
Ácido Oleanólico	Antihiper glucemiante, inhibidor de las α -glucosidasas, agonista de las amilasas, activa AMPK, disminuye la apoptosis de las células β pancreáticas
Kaempferol	Agonista de PPAR γ , inhibidor de las α -glucosidasas agonista de amilasas
Ácido ursólico	Antihiper glucemiante, inhibidor de la α -glucosidasas, inhibidor de la PTP1B, activa AMPK
Rutina	Antihiper glucemiante, inhibidor de la α -glucosidasas, secretagogo de insulina
Luteolina	Inhibidor de la α -glucosidasas, agonista de amilasas
β -sitosterol	Antihiper glucemiante, inhibidor de la α -glucosidasas, agonista de amilasas, inhibidor de la PTP1B, activa AMPK
Mangiferina	Antihiper glucemiante, disminuye neuropatías, actividad antioxidante contra nefrotoxicidad, inhibidor de las α -glucosidasas
Isovitexina	Antihiper glucemiante, secretagogo de insulina, inhibidor de las α -glucosidasas
Ácido ferúlico	Antihiper glucemiante, disminuye la resistencia a la insulina, inhibidor de las α -glucosidasas
Ácido betulínico	Antihiper glucemiante, activa AMPK, inhibidor de las α -glucosidasas, agonista de amilasas.
Ácido 3,4-dicafeoilquinico	Inhibidor de las α -glucosidasas
Berberina	Inhibidor de la PTP1B
Lupeol	Inhibidor de las α -glucosidasas, inhibidor de la PTP1B

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

Apigenina	Incrementa la traslación de GLUT4, agonista de PPAR γ , inhibidor de las α -glucosidasas.
Miricetina	Inhibidor de las α -glucosidasas, agonista de amilasas
Ácido caféico	Inhibidor de las α -glucosidasas, disminuye la apoptosis de las células β pancreáticas

VI. CONCLUSIONES

Se han propuesto enfoques variados e interesantes para tratar la DM. Hay muchos estudios preclínicos en animales, así como el cribado de plantas medicinales utilizadas para tratar la diabetes en diferentes partes del mundo. Sin embargo, el mayor interés podría ser el creciente número de revisiones sistemáticas sobre ensayos clínicos desarrollados en los últimos tiempos. Abren nuevas posibilidades con un alto nivel de credibilidad en el campo de las plantas medicinales y los productos naturales. Se introducen algunos aspectos nuevos en la investigación y algunos puntos de vista podrían ser de gran interés, como los estudios genómicos, metabolómicos o *in silico*.

En conclusión, los productos naturales, especialmente los de origen vegetal, son fuentes importantes de compuestos con diferentes estructuras químicas que, actuando a través de diversos mecanismos, podrían ofrecer una alternativa terapéutica para tratar la DM. Dado que los resultados con varios de estos compuestos son preliminares o están inadecuadamente documentados, es necesario continuar trabajando en su investigación y desarrollo antes de usarlos como nuevos fármacos antidiabéticos.

VII. REFERENCIAS

- American Diabetes Association (ADA). (2019). Standards of Medical Care in Diabetes. *J Clin Appl Res Educ*, 42(1), S90–S102.
- Al-Dallen SM, Chávez Rodríguez T, Martínez Sánchez G, Ferreira Bega E, León Fernández OS. (2004). El equilibrio redox en la diabetes y sus complicaciones. *Act Farm Bon*, 23(2), 231–242.
- Alfaro J, Simal A, Botella F. (2000). Tratamiento de la diabetes mellitus. *Inf Ter Sist Nac Salud*, 24, 33–43.
- Aragón Alonso A, Oliván Palacios B, Manzano Arroyo P, Lucas Morante T. (2003). Las nuevas insulinas. *Inf Ter Sist Nac Salud*, 28, 41–49.
- Bedekar A, Shah K, Koffas M. (2010). Natural Products for Type II Diabetes Treatment. *Adv app mic*, 71, 21–73.

- Cervantes D, Presno J. (2013). Fisiopatología de la diabetes y los mecanismos de muerte de las células β pancreáticas. *Rev End Nut*, 21(3), 98–106.
- Cragg GM, Newman DJ. (2013). Natural products: A continuing source of novel drug leads. *Bio Bio Act*, 1830(6), 3670–3695.
- David B, Wolfender JL, Dias DA. (2015). The pharmaceutical industry and natural products: historical status and new trends. *Phy Rev*, 14(2), 299–315.
- De Luis DA, Romero E. (2013). Análogos de insulina: Modificaciones en la estructura, consecuencias moleculares y metabólicas. *Semergen*, 39(1), 34–40.
- Díaz Hernández DP, Burgos Herrera LC. (2002). ¿Cómo se transporta la glucosa a través de la membrana celular? *IATREIA*, 15(3).
- Ganesan A. (2008). The impact of natural products upon modern drug discovery. *Cur Opi Chem Bio*, 12(3), 306–317.
- Gavin JR, Davidson MB, De Fronzo RA, Drash A. (2003). Report of the Expert Committee on the diagnosis and classification of diabetes mellitus. *Diab Care* (Vol. 26).
- Goodman y Gilman. (2007). Goodman & Gilman Las bases farmacológicas de la terapéutica. *Mc Graw Hill* (11a ed., Vol. 11).
- Harrison TR, Kasper DL, Fauci AS, Hauser SL, Longo DL, Jameson JL, Loscalzo J. (2015). *Principios de medicina interna Harrison vol.2* (19a ed).
- Kleinberger JW, Pollin TI (2015). Personalized medicine in diabetes mellitus: current opportunities and future prospects. *Ann New Yor Aca Sci*, 1346(1), 45–56.
- López Arredondo AA, Barquera Cervera S, González Cisneros N, Montiel Ascencio IJ, Cruz Encarnación LM, Flota Larrañaga AM, Morloy Sakkal G. (2016). Asumiendo el control de la diabetes. *Fun Míd*, 1–56.
- López GP, Albarrán OG, Megías MC. (2010). Inhibidores del cotransportador sodio-glucosa tipo 2 (SGLT2): De la glucosuria renal familiar al tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2. *Nefrologia*, 30(6), 618–625.
- Maldonado-Mares F. (2003). Flora medicinal del estado de Tabasco: uso manejo y conservación. *Primera reimpresión, Villahermosa México*, 1, 1-122.

- Makarova E, Górnas P, Konrade I, Tirzite D, Cirule H, Gulbe A, Dambrova M. (2015). Acute anti-hyperglycaemic effects of an unripe apple preparation containing phlorizin in healthy volunteers: a preliminary study. *Jou Sci Foo Agr*, 95(3), 560–568.
- Munhoz CM, Frode TS. (2017). Isolated Compounds from Natural Products with Potential Antidiabetic Activity - A Systematic Review. *Cur Dia Rev*, 14(1), 36–106.
- Nelson-Dooley C, Della-Fera M, Hamrick M, Baile C. (2005). Novel Treatments for Obesity and Osteoporosis: Targeting Apoptotic Pathways in Adipocytes. *Cur Med Chem*, 12(19), 2215–2225.
- Newman DJ, Cragg GM. (2016). Natural Products as Sources of New Drugs from 1981 to 2014. *Jou Nat Prod*, 79(3), 629–661.
- Ovedo MA, Espinosa Larrañaga F, Reyes Morale, H, Trejo Pérez JA, Gil Velázquez E. (2004). Guía clínica para el diagnóstico y tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2. *Rev Med IMSS*, 41(Supl), 1–21.
- Polonsky KS. (2012). The Past 200 Years in Diabetes. *New Eng Jou Med*, 367(14), 1332–1340.
- Prieto-Gómez B, Aguirre-Castañeda A, Saldaña-Lorenzo JA, León del Ángel JF, Moya-Simarro A. (2017). Síndrome metabólico y sus complicaciones: el pie diabético. *Rev Fac Med*. 60(4), 7–18.
- Ríos J, Francini F, Schinella G. (2015). Natural Products for the Treatment of Type 2 Diabetes Mellitus. *Plan Med*, 81(12/13), 975–994.
- Sáez De La Fuente J, Granja Berna V, Ferrari Piquero JM, Valero Zanuy MÁ, Herreros T, López Coterilla A. (2008). Tipos de insulino terapia. *Rev Cli Esp*, 208(2), 76–86.
- Schäfer A, Högger P. (2007). Oligomeric procyanidins of French maritime pine bark extract (Pycnogenol®) effectively inhibit α -glucosidase. *Diab Res Clin Prac*, 77(1), 41–46.
- Varghese S, Narmadha R, Gomathi D, Kalaiselvi M, Devaki K. (2013). Evaluation of hypoglycemic effect of ethanolic seed extracts of *Citrullus lanatus*. *Jou Phy*, 2(6), 31–40.
- Velázquez L. (2008). Farmacología Básica y Clínica. *Edit Méd Pan*, (18a ed.).
- Zhou G, Goodyear LJ, Moller DE, Zhou G, Myers R, Li Y, Moller DE. (2001). Role of AMP-activated protein kinase in mechanism of metformin action Find the latest version : Role of AMP-activated protein kinase in mechanism of metformin action. *Joul Clil Inv*, 108(8), 1167–1174.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS TERNARIOS BASADOS EN Al_2O_3 - TiO_2 - WO_3 PARA LA PRODUCCIÓN DE MOLÉCULAS PLATAFORMA

Gerardo Enrique Córdova Pérez^{1*}

Adib Abiu Silahua Pavon¹

Jorge Cortez Elizalde¹

José Gilberto Torres Torres¹

Claudia Guadalupe Espinoza González²

I. RESUMEN

En el presente trabajo se presenta catalizadores heterogéneos de óxidos mixtos metálicos, óxidos puros como Titania (TiO_2) en su fase anatasa, óxido de aluminio (Al_2O_3) en su fase de γ -alúmina, óxido de tungsteno (WO_3) han sido reportados por poseer características adecuadas como su acidez, basicidad y área superficial, lo que los hace catalizadores adecuados como catalizadores para aplicación en la producción de moléculas block o soportes de catalizadores para la producción de biocombustibles. Además, estos óxidos al mezclarse pueden adquirir mejores características catalíticas. Por lo tanto, las propiedades superiores del óxido ternario basado Al_2O_3 - TiO_2 - WO_3 lo hacen más adecuado para aplicaciones catalíticas que el óxido individual como por ejemplo en la producción de moléculas block y combustibles alternativos a través de la biomasa. Se realizó la síntesis de óxidos ternarios Al_2O_3 - TiO_2 - WO_3 con relación Al_2O_3 - TiO_2 50/50 % w/w, por el método sol-gel a pH. Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FT-IR) y fisisorción de N_2 .

II. INTRODUCCIÓN

¹ DACB-UJAT. Enrique_cordova90@hotmail.com

² Cátedras CONACyT-UJAT,

La combustión de los principales combustibles que se utilizan actualmente tales como el petróleo, gas natural y carbón han causado un aumento significativo en la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera que ha sido ampliamente considerada como un gas de efecto invernadero (Mukherjee, Dumont, & Raghavan, 2015). Para transformar nuestra sociedad en un futuro más verde, se han adoptado alternativas sostenibles para la protección del medio ambiente y la utilización racional de la energía renovable (Yan, Lafleur, Liao, & Xie, 2014). La biomasa es la única fuente abundante y concentrada de carbono no fósil disponible en la Tierra. La conversión de biomasa a químicos y combustibles especializados ha sido el foco de la industria y los investigadores en la última década.

Actualmente las investigaciones se han centrado en desarrollar catalizadores bifuncionales basados en óxidos para la producción de moléculas block como es el 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF), ácido levulinico, 2,5-dimetilfurano y gamma-valerolactona que pueden ser utilizados como promotores para la producción combustibles alternativos y como oxigenantes de gasolina. Algunos de los catalizadores heterogéneos recientemente reportados son óxido de titanio (TiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de tungsteno (WO_3), titanio con fósforo (P/TiO_2), titanio con molibdeno (Mo-TiO_2), alúmina con tungsteno ($\text{W-Al}_2\text{O}_3$), zirconio con tungsteno (W-ZrO_2) todos estos han sido utilizados para la producción de moléculas block (Atanda et al., 2015; Guo et al., 2017). Se ha investigado que al incorporar metales con características de hidrogenación como Ni, Rh, Pd, Pt, Re, Ru se puede obtener biocombustibles (Galletti, Antonetti, De Luise, & Martinelli, 2012).

III. OBJETIVOS Y METAS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un óxido mixto a base de Al_2O_3 - TiO_2 - WO_3 para estudiar sus propiedades ácido-básicas

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar el material Al_2O_3 - TiO_2 - WO_3 con una relación en peso de Al_2O_3 - TiO_2 50/50 haciendo variar la composición de Tungsteno (W) en 1, 3 y 5%, por el método sol-gel a pH básico.
2. Preparar el material Al_2O_3 - TiO_2 - WO_3 con una relación en peso de Al_2O_3 - TiO_2 50/50 haciendo variar la composición de Tungsteno (W) en 1, 3 y 5%, por el método sol-gel a pH ácido.
3. Caracterizar los materiales por difracción de rayos X (DRX), FT-IR y Fisisorción de Nitrógeno.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó la síntesis de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ a una relación 50/50% en peso con 1, 3 y 5% de W, se llevó a cabo por el método de sol-gel a pH 3 y pH 9 utilizando ácido acético e hidróxido de amonio respectivamente. Fueron utilizados como precursores butóxido de titanio, tri-sec-butóxido de aluminio y metatungstanato de amonio hidratado.

4.1. Síntesis del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ por el método sol-gel

Se prepararon 10 gr de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ con una relación de 50/50 % en peso respecto al $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con 1, 3 y 5% de W por el método sol-gel, a pH 3 utilizando ácido acético e hidróxido de amonio como aditivo de síntesis el cual se controló a goteo lento durante 3 h con agitación continua. Después de la síntesis, los materiales se dejaron en un envejecimiento de 24 h, seguido de un secado a 120°C para eliminar el agua remanente y finalmente se calcinaron a 500°C durante 12 h utilizando la rampa de calor 2°C/min para eliminar la materia orgánica.

V. RESULTADOS

5.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ se caracterizaron estructuralmente mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Las muestras se mezclaron con KBr (Sigma Aldrich grado FTIR) a una concentración de 5% p/p y se prensaron para la obtención de pastillas. Posteriormente se analizaron en un espectrómetro FT-IR Shimadzu Mod. IRAffinity-1, en un rango de 340-4700 cm^{-1} , a una resolución de 2 cm^{-1} y 40 escaneos. Los datos fueron procesados en el Software IRsolutionTM.

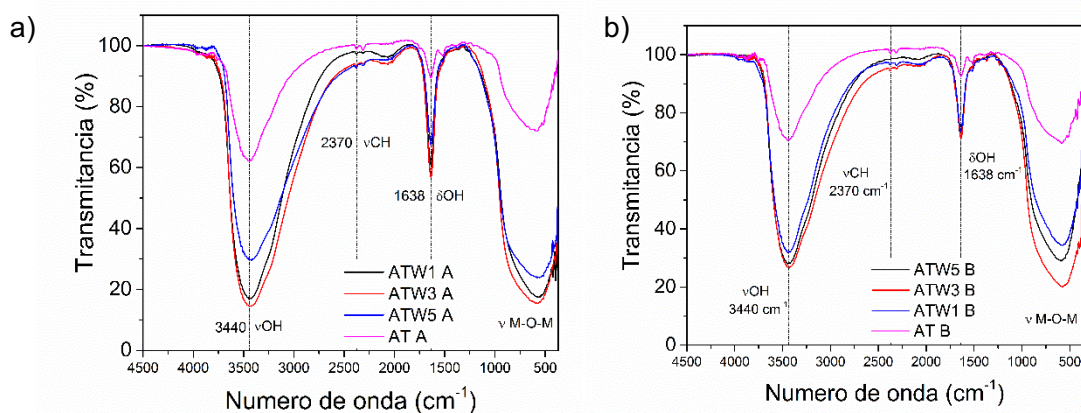


Figura 1.- Espectros FT-IR de los oxidos ATW1, ATW3, ATW5 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$) y AT ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) preparados a) pH 3 y b) pH 9.

5.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro BRUKER modelo D-8, con una radiación de $\text{CuK } \alpha$, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$; 40kV, 30 mA con una velocidad de barrido de $2\theta/\text{min}$ desde 20 a 80° . Con el fin de conocer la fase cristalina del material y confirmar si se obtendrá el material esperado de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez.

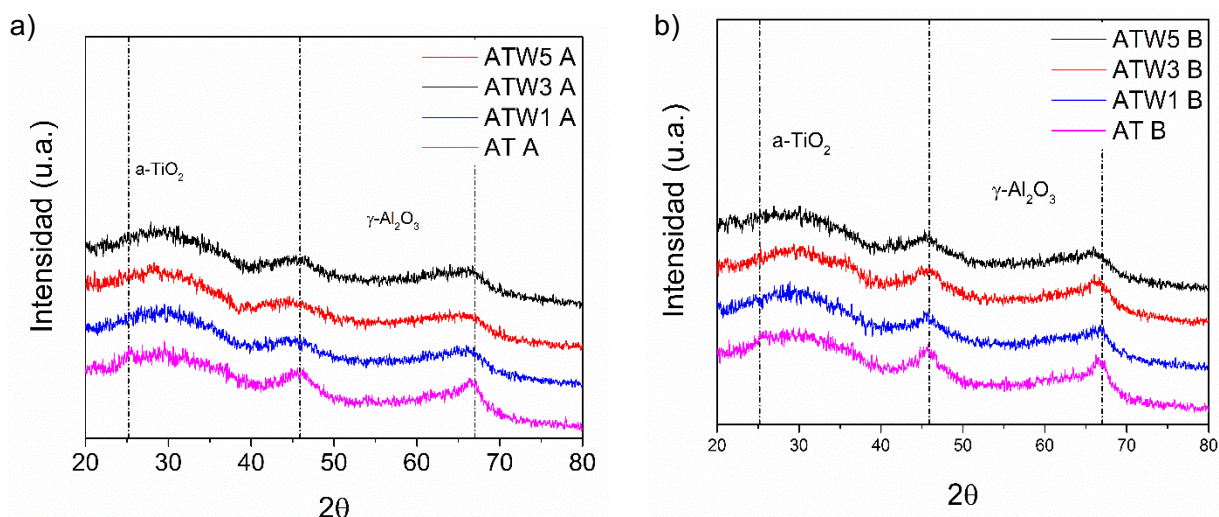


Figura 2.- Difractogramas TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) a 750°C a) pH 3 y b) pH 9.

5.3. Fisisorción de Nitrogeno por el método BET

De acuerdo a los análisis realizados en el equipo Micromeritics Modelo TriStar II que se encuentra en el laboratorio del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT de la División Académica de Ciencias Básicas se obtuvieron los siguientes resultados; áreas superficiales BET, distribución del diámetro y volumen de poro cuyos valores se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Propiedades Texturales de los óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ preparados a pH 3 (ATW A) y pH 9 (ATW B).

Material	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$V_{\text{BJH}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	Diámetro de poro promedio (nm)
AT A	302.59	0.92	8.53
ATW1 A	386.91	0.84	5.97
ATW3 A	381.90	0.80	5.94
ATW5 A	370.65	0.76	5.60
AT B	332.31	0.92	7.53
ATW1 B	365.17	0.76	5.82
ATW3 B	352.72	0.95	7.91
ATW5 B	323.34	0.78	7.06

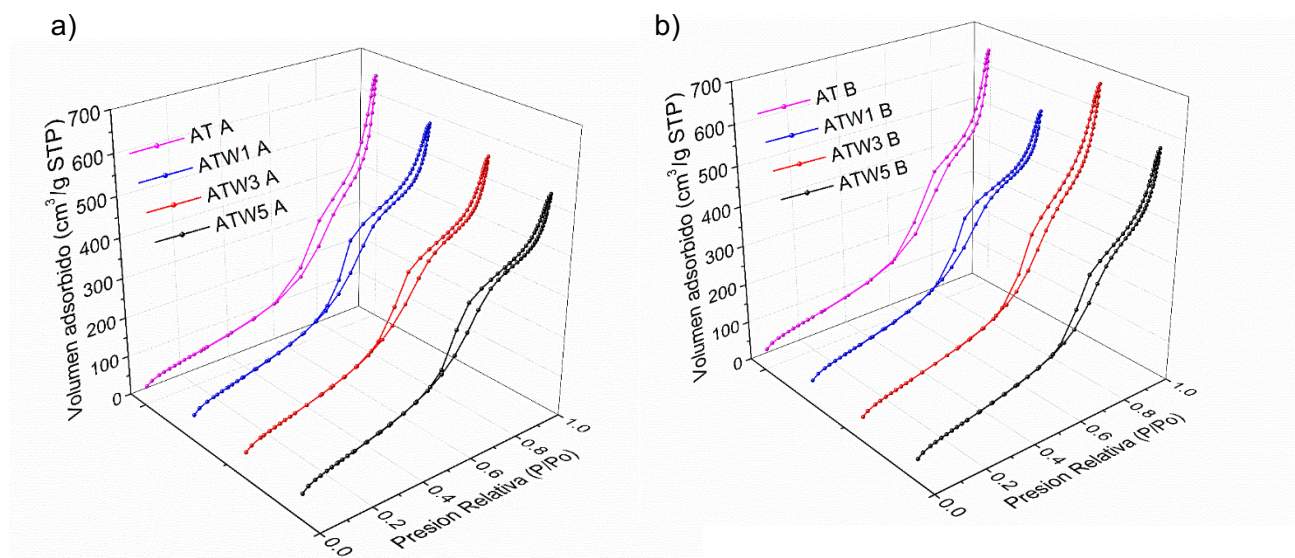


Figura 3.- Isothermas de adsorción-desorción de los óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados a pH 3 (Al-Ti B) y pH 9 (Al-Ti A).

VI. DISCUSIONES

Las caracterizaciones son una parte muy importante dentro de la catálisis, es importante conocer la naturaleza de nuestro material, como las propiedades fisicoquímica que pueden influir en la actividad catalítica.

6.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Las propiedades estructurales de los soportes calcinados a 500°C preparadas a pH 3 y pH 9 fueron analizadas por espectroscopia infrarroja figura 1. En todos los espectros se puede observar 2 bandas principales correspondientes a grupos hidroxilos. Una banda ancha y fuerte a 3440 cm^{-1} asociada al estiramiento de grupos hidroxilos O-H superficial y a 1638 cm^{-1} vibraciones de flexión del grupo hidroxilo asignada al agua fisisorbida (Aghamohammadi, Haghighi, Maleki, & Rahemi, 2017) en los materiales de referencia AT. Podemos observar que en ambos materiales, después de la incorporación del tungsteno aumenta la intensidad de las bandas de los grupos OH principalmente en los soportes preparados a pH 3, lo que sugiere la formación de óxido de tungsteno. Los picos por debajo de 1000 cm^{-1} están asociado a los óxidos metálicos que surgen a la vibración de estiramiento M-O-M el aumento en el rango de 500 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} puede deberse a la vibración de estiramiento de O-W-O. Las otras bandas observadas en 1415 cm^{-1} y 1628 cm^{-1} son asociadas a las vibraciones de grupos OH atribuido a enlaces hidroxilo de tungsteno (W-OH) (Mehmood, Iqbal, Ismail, & Mehmood, 2018). Para los picos en 2370 puede atribuirse al estiramiento C-H esto debido a los residuos de los precursores o material absorbido resultado de la calcinación del material.

6.2. Difracción de Rayos X

Con el fin de conocer la estructura cristalina de los soportes se realizó el análisis de difracción de rayos X. Las muestras ATW1, ATW3 y ATW5 preparados en la figura 2 corresponden a los soportes preparados a pH 3 y pH 9 respectivamente por el método sol-gel y calcinado a 500°C. Estudios realizados mencionan que la estructura cristalina del óxido de aluminio utilizando el método sol-gel reportan la estructura cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con señales a 2θ de 37.6°, 45.9°, 67° (Samain et al., 2014). De acuerdo a estudios realizados de este material presenta una estructura tipo espinela cúbica, sin embargo también se ha considerado como una estructura tetragonal distorsionada. Mientras para el óxido de titanio en las mismas condiciones de síntesis muestran un patrón característico de la fase anatasa con señales a 2θ de 25.2°, 36.9°, 37.8°, 38.5°, 48°, 53.8° (Reyes-Coronado et al., 2008). Las señales fueron confirmadas con ayuda del software jade 6.5

Para los soportes ATW con 1, 3 y 5% en ambos métodos de síntesis solo se identificó la fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con señales muy débiles a 2θ de 45.9°, 67° por lo que el material es amorfo con la

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

incorporación de tungsteno. Por otro lado no se distinguieron señales características de WO₂ en 35.5 y 36.1° de 2 θ (Tolentino Navarro, Reyes Santiago, & Cedeño Caero, 2015), WO₃ en 23.16, 23.64, y 24.38 de 2 θ (Kalanur, Yoo, & Seo, 2017) anatasa (Rahimi, Pax, & Gray, 2016; Reyes-Coronado et al., 2008). Aparentemente la adición de W en el óxido mixto a pH 3 o pH 9 no ocasionó cambio significativo en los patrones de difracción con respecto a los óxidos mixtos sin W, ya que ambos se encuentran en fase amorfa sin mostrar un patrón característico, por lo que podemos deducir que el W en Al₂O₃-TiO₂ posee una alta dispersión en la superficie y/o interactúa fuertemente dentro de la matriz del óxido mixto.

6.3. Fisisorción de Nitrógeno por el método BET

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos que serán utilizados como soportes, sintetizados por el método Sol-Gel a pH 3 y pH 9, tratados térmicamente a 500°C se analizaron con la técnica de fisisorción de Nitrógeno, con la cual se calculó el área superficie, tamaño y volumen de poro, que nos permitió conocer de mejor manera la naturaleza de los poros que presentan.

Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno se muestran en la Figura 3, en ella podemos ver que todas las muestras realizadas por el método Sol-Gel a pH 3 como a pH 9, presentan la misma isoterma tipo IV típicas de materiales mesoporosos y un lazo de histéresis según la IUPAC es del tipo H2, representativo de sólidos con poros cilíndricos y conglomerados de partículas esféricas, con formas y tamaños no uniformes.

En la Tabla 1 podemos observar un valor máximo en el área superficial de 386.91 m²g⁻¹ del ATW1 A con 1% de Tungsteno (W) y en la Tabla 3 un valor máximo de 365 m²g⁻¹ para el AlTiW10 B a 1% de W. Podemos notar que el óxido mixto presenta mayor área superficial cuando en su síntesis se encuentra presente un aditivo complejante como CH₃COOH, que en presencia de un aditivo condensación como lo es NH₄OH, sin embargo trabajos anteriores (Balakrishnan & Gonzalez, 1993) encontraron que las propiedades texturales del Al₂O₃ sol-gel no experimentan variaciones importantes al utilizarse aditivos ácidos (CH₃COOH) o básicos (NH₄OH) por lo que en nuestra síntesis la temperatura de envejecimiento pudo haber jugado un papel muy importante.

VII. CONCLUSIONES

- Los soportes calcinados a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ 500°C solo se observó bandas correspondientes a grupo Hidroxilos en 3500 cm^{-1} y M-O-M por lo que la incorporación de W genera estos grupos OH en la red del óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$.
- El análisis por difracción de rayos X no presentó evidencia alguna de las señales correspondientes a las fases cristalinas de la alúmina y la titania considerando los dos pH de síntesis, lo cual indicó que los óxidos mixtos tuvieron una característica amorfa. No obstante, la adición del W a diferentes cantidades solo incrementó más su carácter amorfo, que por consecuencia esto aumentó el área específica en los materiales.
- El área superficial de los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ se vio modificada respecto a los óxidos sin tungsteno AT ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) teniendo un aumento en el área superficial con la incorporación de tungsteno teniendo un máximo cuando se incorporó 1% en pH 3 y 1% en pH 9.

VIII. REFERENCIA

- Aghamohammadi, S., Haghighi, M., Maleki, M., & Rahemi, N. (2017). Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*, 431, 39-48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.012>
- Atanda, L., Shrotri, A., Mukundan, S., Ma, Q., Konarova, M., & Beltramini, J. (2015). Direct Production of 5-Hydroxymethylfurfural via Catalytic Conversion of Simple and Complex Sugars over Phosphated TiO_2 . *ChemSusChem*, 8(17), 2907-2916. doi: 10.1002/cssc.201500395
- Balakrishnan, K., & Gonzalez, R. D. (1993). Preparation of Pt/Alumina Catalysts by the Sol-Gel Method. *Journal of Catalysis*, 144(2), 395-413. doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1341>
- Galletti, A. M. R., Antonetti, C., De Luise, V., & Martinelli, M. (2012). A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry*, 14(3), 688-694. doi: 10.1039/C2GC15872H
- Guo, J., Zhu, S., Cen, Y., Qin, Z., Wang, J., & Fan, W. (2017). Ordered mesoporous Nb-W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 611-619.
- Kalanur, S. S., Yoo, I.-H., & Seo, H. (2017). Fundamental investigation of Ti doped WO_3 photoanode and their influence on photoelectrochemical water splitting activity. *Electrochimica Acta*, 254, 348-357. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.142>

- Mehmood, F., Iqbal, J., Ismail, M., & Mehmood, A. (2018). Ni doped WO₃ nanoplates: An excellent photocatalyst and novel nanomaterial for enhanced anticancer activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 746, 729-738. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.409>
- Mukherjee, A., Dumont, M.-J., & Raghavan, V. (2015). Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and bioenergy*, 2015 v.72, pp. 143-183. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.11.007
- Rahimi, N., Pax, R. A., & Gray, E. M. (2016). Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 44(3), 86-105. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., Coss, R. d., & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), 145605.
- Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D. M., Seo, D.-K., Javier Garcia-Garcia, F., & Häussermann, U. (2014). Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 217(Supplement C), 1-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004>
- Tolentino Navarro, L. E., Reyes Santiago, R. I., & Cedeño Caero, L. (2015). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al₂O₃ o Al₂O₃-TiO₂. *Superficies y vacío*, 28, 102-107.
- Yan, K., Lafleur, T., Liao, J., & Xie, X. (2014). Facile green synthesis of palladium nanoparticles for efficient liquid-phase hydrogenation of biomass-derived furfural. *Science of Advanced Materials*, 6(1), 135-140.

ÓXIDOS MIXTOS Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 PARA LA OBTENCIÓN DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO DERIVADO DE LA BIOMASA

Jorge Cortez Elizalde^{1*}

Gerardo Enrique Córdova Pérez¹

Adib Abiu Silahua Pavón¹

José Gilberto Torres Torres¹

Srinivas Godavarthi²

I. RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizaron catalizadores óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 variando su composición de porcentaje en peso (33/33/33, 40/40/20, 20/40/40/40 % p/p respectivamente) por el método sol gel y calcinados a 550 °C, estos materiales proporcionan propiedades importantes como sitios ácidos-base que son muy importantes en procesos de producción de moléculas de alto valor agregado derivados de la biomasa vegetal residual. Los catalizadores se caracterizaron por varios métodos fisicoquímicos tales como: Análisis termo gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC, Fisisorción de nitrógeno (N_2), Difracción de rayos x (DRX), Espectroscopia RAMAN, Espectroscopia infrarroja (FTIR), Ultravioleta-visible (Uv-vis) por reflectancia difusa, Microscopia electrónica de barrido (S.E.M.).

¹ DACB-UJAT. Jorge_cortez@outlook.com

² Cátedras CONACyT-UJAT

II. INTRODUCCIÓN

Los combustibles derivados del petróleo son fuentes de energía actualmente muy utilizados para distintas actividades el gran impacto de los mismos ha obligado a la necesidad de producir combustibles menos dañinos. El ahorro energético y el cuidado medioambiental son de gran importancia en todos los países, por esto surge un gran interés de aprovechar las fuentes de energía renovable como son los biocombustibles generados a partir de la biomasa que tienen propiedades similares a las de un combustible comercial, estos biocombustibles tienen la particularidad de mitigar y reducir el impacto ambiental causado por las emisiones de gases de efecto invernadero (Christensen, Rass-Hansen, Marsden, Taarning, & Egeblad, 2008).

La biomasa es procesada para la obtención de moléculas de alto valor agregado para obtener Biocombustibles. Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Debido a los avances en la tecnología, esta clasificación se realiza por generaciones (Maciel, 2016).

Primera generación: la fermentación (para azúcares y carbohidratos), transesterificación (para los aceites y grasas), y la digestión anaerobia (para los desperdicios orgánicos).

Segunda generación: Ejemplos, el bagazo de la caña de azúcar, el rastrojo de maíz (tallo, hojas y olote), paja de trigo, aserrín, hojas y ramas secas de árboles, etcétera).

Tercera generación: estos vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verde-azules.

Cuarta generación: bacterias genéticamente modificadas, las cuales emplean anhídrido carbónico (CO_2) o alguna otra fuente de carbono para la obtención de los biocombustibles (Jadhav, Kim, & Hwang, 2012).

Hoy en día se ha generado una alternativa para producir importantes moléculas de plataforma química que son obtenidos por métodos químicos y biológicos por medio de la biomasa de segunda generación, a partir de las cuales se pueden obtener múltiples productos químicos con aplicación industrial. El 5-hidroximetilfurfural (HMF) obtenida biomasa lignocelulósica se encuentra entre diez mejores moléculas de plataformas más valiosas, estas moléculas fueron evaluadas y seleccionadas del National Renewable Energy Laboratory (USA) (Werpy & Petersen, 2004). Aprovechando la biomasa de segunda generación se pueden obtener biocombustibles líquidos como Dimetilfurano (DMF)(Qian, Zhu, Wang, & Lu, 2015), Gama-valerolactona (gVL)(Obregón et al., 2017) y productos químicos (solvente, polímeros ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) (Saha & M. Abu-Omar, 2014), etc.) de alto valor agregado. Para estas

moléculas se emplean catalizadores heterogéneos, tienen características favorables tales como actividad eficiente, alta selectividad, larga vida del catalizador y facilidad de recuperación y reutilización, tienen un gran potencial para transformar eficientemente la biomasa lignocelulósica en biocombustibles y pueden reemplazar muchos ácidos líquidos convencionales para hidrólisis y pretratamiento (Guo, Fang, Xu, & Smith, 2012).

III. OBJETIVOS Y METAS

Sintetizar y caracterizar catalizadores óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ variando su composición en porcentaje y estudiar el efecto de sitios ácidos y básicos presentes en el catalizador para determinar la selectividad y eficiencia en el proceso catalítico en las reacciones de biocombustibles a partir de moléculas de plataforma.

1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método sol-gel variando el contenido de los componentes en porcentaje en peso 33,40,20 por ciento de Al_2O_3 , 33, 40, 40 por ciento de TiO_2 , 33,20,40 por ciento de ZrO_2 .
- Caracterizar por métodos fisicoquímicos los soportes sintetizados para determinar sus propiedades.
- Determinar el efecto de sitios ácidos y básicos disponibles en el catalizador
- Evaluar los catalizadores sintetizados para la producción de biocombustibles.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento (Sol-gel, s. f.).

La síntesis de los soportes y catalizadores en este proyecto se llevó a cabo en el laboratorio de catálisis de la D.A.C.B. de la UJAT, en la Tabla 1 se pueden observar la variación en porcentaje en peso para la alúmina, titania y zirconia.

Tabla 3. Variación de Porcentaje en peso para la obtención de los soportes óxidos mixtos.

Al_2O_3	TiO_2	ZrO_2	Clave ATZ
-------------------------	----------------	----------------	-----------

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas			
33%	33%	33%	ATZ1
40%	40%	20%	ATZ2
20%	40%	40%	ATZ3

Se preparó 5 gramos de soporte con distintos porcentajes, como precursores metálicos se utilizó Trisecbutóxido de aluminio $C_{12}H_{27}AlO_3$ (97% Aldrich), Butóxido de titanio (IV) $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ (97% Aldrich), Butoxido de Zirconio $Zr[OCH_2CH_2CH_2CH_3]_4$ (80% Aldrich) la síntesis se llevó a cabo en un vaso precipitado con los alcóxido metálicos con una mezcla de n-butanol (99.9 %, Baker) y sec-butanol, manteniendo una agitación constante. Finalmente se dejó a un goteo lento de agua destilada como se muestra en la Figura 1.

Se utilizaron las siguientes relaciones con el fin de obtener materiales porosos: alcóxido/butanol=1/8 en volumen y alcóxido/agua=1/16 en volumen. Terminada la adición, se dejó con agitación durante 24 horas para obtener el gel.

Posteriormente se obtuvo un gel que se sometió a un proceso de secado en una estufa a 120 °C durante 48 horas. Estos materiales se sometieron a un proceso térmico de calcinación a 550°C durante 12 horas a 2°C/min.

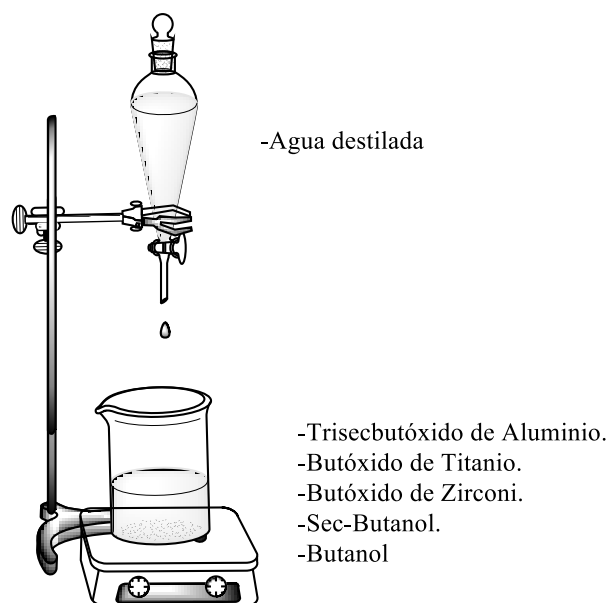


FIGURA 5 Esquema de la preparación de soportes de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 por el método Sol-Gel.

V. RESULTADOS

Se realizaron las siguientes caracterizaciones al catalizador Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 , Análisis termo gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC, Fisisorción de nitrógeno (N_2), Difracción de rayos x (DRX), Espectroscopia RAMAN, Espectroscopia infrarroja (FTIR),

Ultravioleta-visible (Uv-vis) por reflectancia difusa, Microscopia electrónica de barrido (S.E.M.). Estas caracterizaciones son parte fundamental dentro de la catálisis, ya que se debe entender la naturaleza del material así como las propiedades fisicoquímica que puede influir en la actividad catalítica. Estas técnicas de caracterización se realizaron en el C.I.C.T.A.T en el laboratorio de investigación de catálisis heterogénea de la UJAT-DACB, UJAT-DAIA y UJAT-DAMJ.

VI. DISCUSIONES

6.1. Análisis termo gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC simultáneo.

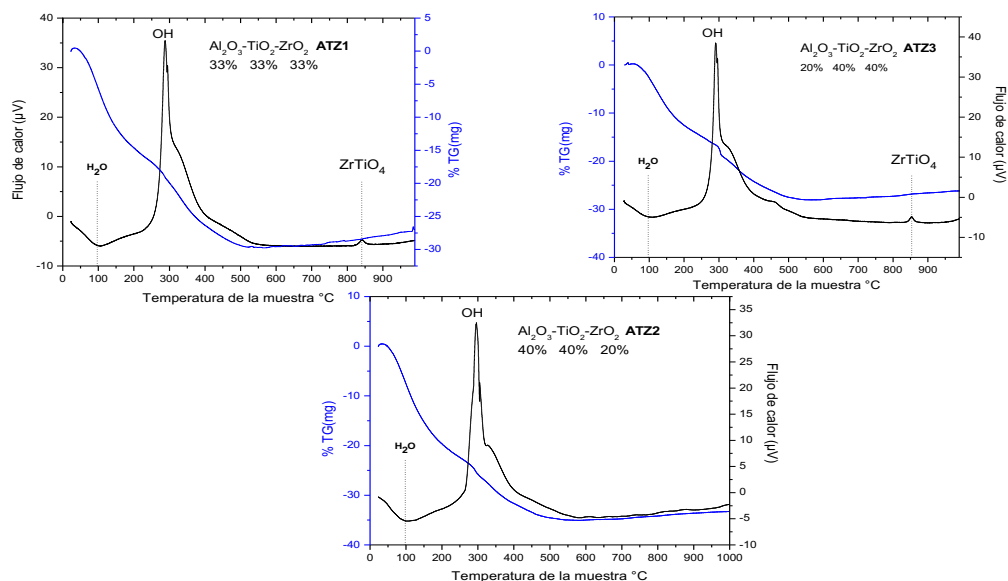


Figura 6 Curvas %TG -DSC de los soportes Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 .

En la Figura 2 se muestran las curvas de TG / DSC de polvos del soporte a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, en la que se observa una curva termo gravimétrica que corresponde a Tipo (ii) una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado, hasta que los soportes pierden 30% y 35% de masa llegando a estabilizarse a los 600 °C.

Se aprecia un pico exotérmico del DSC a 290°C se atribuye a la transformación de las precipitaciones a los óxidos como Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 y pérdida de radicales OH formando algunas fases estables entre 550 a 600 °C (Zou & Lin, 2004), se puede observar otro pico pequeño a 850°C esto cuando el contenido de zirconia es mayor se le atribuye a una fase, ZrO_2 , que refleja

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
la transformación monoclinica (m) / tetragonal (t) de ZrO_2 (Yao et al., 2015), se forma una fase ZrTiO_4 (Ilatovskaia, Savinykh, & Fabrichnaya, 2017).

6.2. Fisisorción de N_2

Tabla 4 Propiedades estructurales de los soportes y catalizadores monometálicos.

Soporte	%m	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
ATZ1	33-33-33	258.78	5.98	0.53
ATZ2	40-40-20	278.32	7.55	0.60
ATZ3	20-40-40	210.65	4.12	0.34

En la Tabla 2 están las propiedades texturales de los soportes, tomando en cuenta que se varió el contenido de %m se puede observar que entre más alto el contenido alúmina proporciona el aumento área superficial como es el caso del ATZ2 que da un área de $278.32 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando el contenido es menor el área disminuye ATZ3 se obtiene un área de $210.65 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos soportes se calcinaron a 550°C por el método sol-gel dando diámetros de poros de 7 a 4 nm correspondientes a la síntesis de este soporte con estos óxidos mixtos (Li et al., 2017).

En la Figura 3 se muestra la isoterma de adsorción del soporte calcinados a 550°C que refleja una isoterma de tipo IV de acuerdo con la IUPAC, que es característica de un material mesoporoso es decir que los adsorbatos tienen tamaños de poros de 2 a 50 nm de los soportes ATZ. Así mismo se muestra un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo en multicapas donde se hace el llenado de poros se da por el fenómeno de condensación capilar llamadas Histéresis, En el caso de los materiales sintetizados en la figura 3 estuvieron presentes dos tipos de lazos de histéresis, H1 y H2. Los cuales corresponden a formas de poro en forma tubular, así como también de esferas uniformes y de cuello de botella.

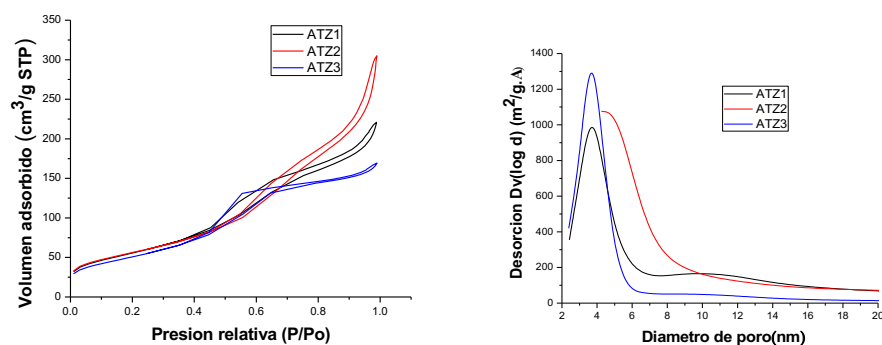


Figura 7. Isothermas de adsorción y distribución de poros de los soportes ATZ calcinados a 550 °C.

Las gráficas de distribución de poros de la figura 3 correspondiente de los soportes AZT. En el soporte ATZ1 tiene una tendencia característica de una gráfica bimodal, esto significa que se encuentran dos tamaños de poros en este soporte 5.98 nm y 11 nm, puede deberse que tiene radios muy cercanos el titanio y el zirconio entonces genera estos distintos tamaños de poro cuando el %m son iguales. Los demás soportes tienen un comportamiento Monomodal, aun así variando el contenido de cada especie (Al, Ti, Zr) los diámetros de poros promedios son de 4 a 7 nm.

6.3. Difracción de rayos X (DRX).

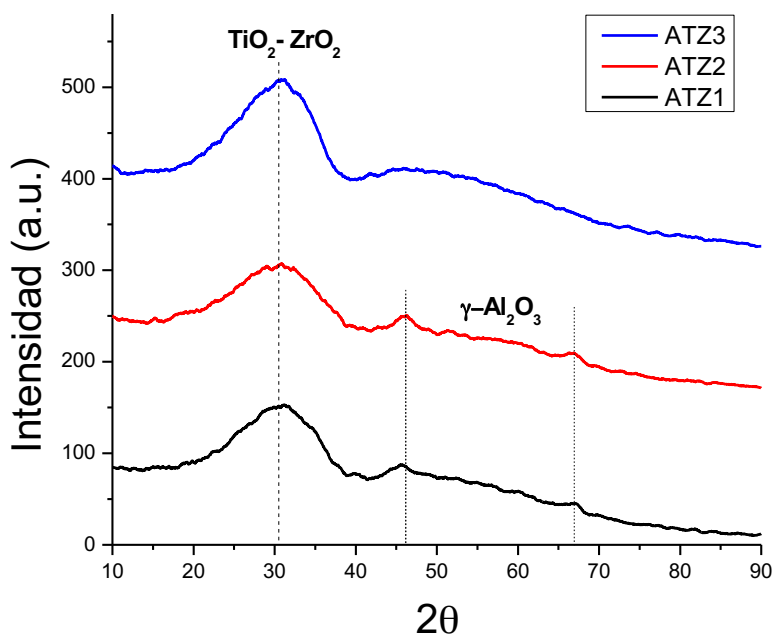


Figura 4 DRX de los soportes por el método sol-gel calcinados a 550 °C.

Después de analizar los TG / DSC de los soportes, estos materiales se calcinaron a 550°C para obtener una forma estable. El difractograma de la figura 4 se puede apreciar los detalles

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
 característicos de materiales amorfos, en el intervalo de $[\theta=17.84^\circ, 40.27^\circ]$ interacción entre TiO_2 - ZrO_2 (Manríquez, López, Gómez, & Navarrete, 2004) esto podría deberse a que los radios iónicos son muy cercanos al formar enlaces $^{4+}$, además este pico se hace más agudo en ATZ3 cuando el contenido de ambos es mayor. Mientras en ATZ1 y ATZ2 se aprecian picos característicos de la gamma alúmina $\theta= 40^\circ, 46.13^\circ$ y 66.61° se confirmaron en el programa **JADE 6 con JCPDS 75-0921** (El Doukkali et al., 2012) debido a que el contenido de alúmina es mayor en estos soportes.

6.4. UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS

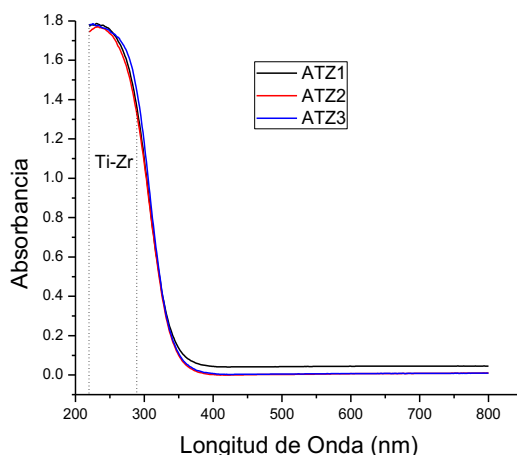


Figura 5 UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los soportes.

Los espectros de la figura 5 de Uv-Vis de DRS representa por los soportes ATZ, la alúmina no genera sus bandas representativas correspondiente, debido que tiene muy poca absorción. Existe una fuerte interacción entre TiO_2 - ZrO_2 esto por ser semiconductores por lo tanto se generan transiciones electrónicas mayores, este sistema binario TiO_2 - ZrO_2 muestra bandas de absorción altas en 218 a 290 nm de cationes titanio Ti^{4+} (Das, 2002), el borde de absorción se encuentra a los 350 nm entre los óxidos metálicos. Existe una fuerte interacción entre TiO_2 - ZrO_2 esto por ser semiconductores por lo tanto se generan transiciones electrónicas mayores sin embargo en soporte AZT3 tiene una mayor absorción debido que la carga de TiO_2 - ZrO_2 es mayor en este soporte.

6.5. Espectroscopía RAMAN

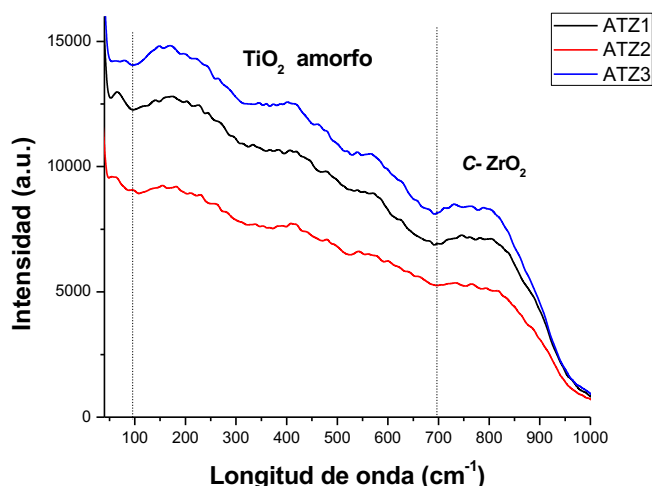


Figura 6 Espectros Raman de los soportes calcinados a 550°C.

Los espectros Raman de la figura 6 corresponden a los soportes óxidos mixtos ATZ sintetizados por el método sol-gel, estos espectros Raman son característicos de materiales amorfos coinciden con los análisis DRX y Áreas BET. Las bandas anchas generadas por baja actividad en el intervalo 100 a 700 cm^{-1} pertenecen al TiO_2 amorfo (Anitha, Banerjee, & Joo, 2015) esto se debe al tratamiento térmico en la calcinación, La banda ancha que comienza en los 700 cm^{-1} y termina en 1000 cm^{-1} es característico de la fase cubica de la ZrO_2 (Basahel, Ali, Mokhtar, & Narasimharao, 2015) debido al Zr se está introduciendo a la red del TiO_2 no muestra señales definidas del c- ZrO_2 en DRX (Sahoo et al., 2011).

6.6. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En la figura 7 se encuentran las bandas generadas por las diferentes vibraciones de enlaces en los soportes, se genera una banda ancha en 3461.14 cm^{-1} de estiramiento muy característico de grupos OH esta banda se debe a los solventes utilizados en la síntesis (alcoholes y agua) asociada con el óxido de la matriz (Mehmood, Iqbal, Ismail, & Mehmood, 2018). Se registran bandas a 2376.4 y 2309.8 correspondientes pequeñas absorciones de correspondientes a estiramientos C-H de trazas de carbono debido a los precursores alcóxido utilizados o CO_2 que fueron retenidas durante la calcinación a 550°C (Qiu et al., 2013) por lo tanto no existen señales de la vibración del grupo C=O en 1700 cm^{-1} .

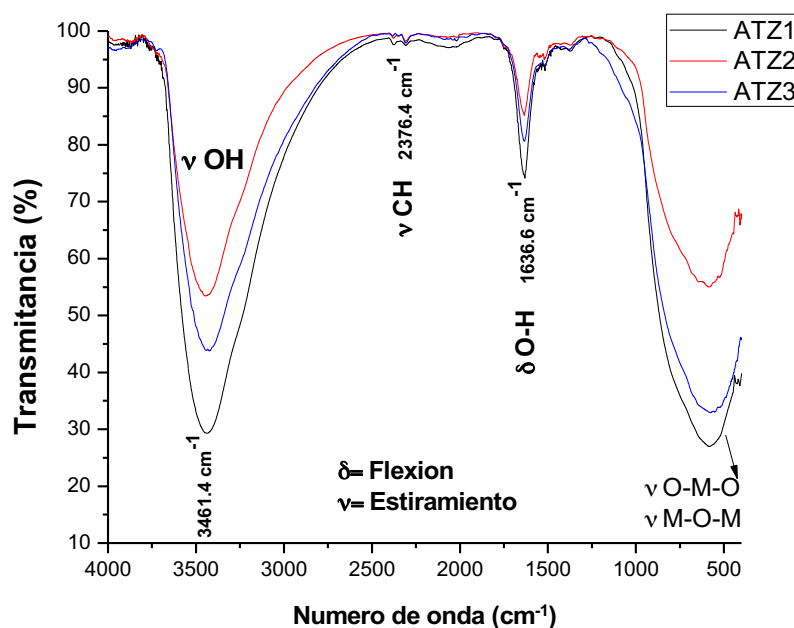


Figura 7. Espectros FTIR de los soportes ATZ.

La banda de 1636.6 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de flexión del O-H asociada con el agua absorbida. Las bandas anchas que van de 900 a 500 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los óxidos mixtos asociadas a la formación de enlaces entre los metales ($M=\text{Al, Ti, Zr}$) M-O-M y O-M-O (Budiarti, Puspitasari, Hatta, Sekartedjo, & Risanti, 2017).

6.7. Microscopia electrónica de Barrido (S.E.M.- EDS)

En la figura 8 se pueden ver las interacciones que existe entre estos óxidos mixtos, hay una región en la imagen de color rojo correspondiente a la alúmina que no está interactuando con los otros óxidos. Se generan interacciones Zr-Ti representadas con color turquesa que está en mayor proporción, esta interacción genera señales en difracción de rayos x (DRX) y una fuerte absorción en Uv-Vis de DRS, existen otras interacciones como Zr-Al y Al-Ti que están distribuidas en menor proporción en la imagen.

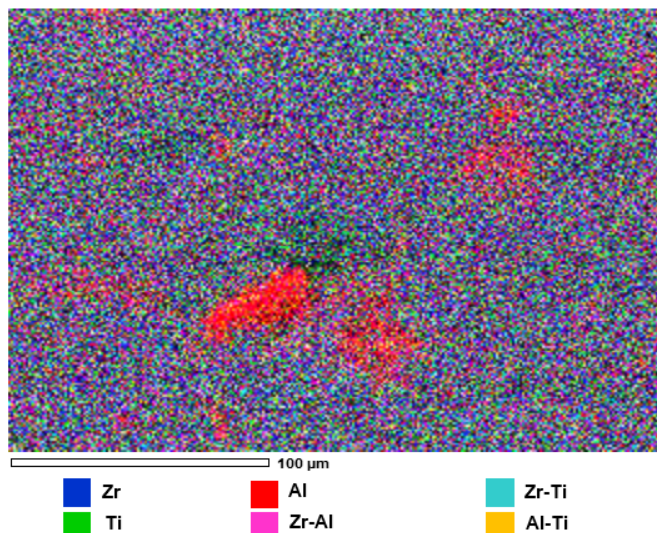


Figura 8 Mapeo químico EDS del soporte óxido mixto AZT3

VII. CONCLUSIONES

Los resultados de TGA-DSC mostraron que a 550°C los materiales se estabilizan, obteniendo un sistema de red adecuado característico para estos óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 . En difracción de rayos x los difractogramas corresponde a materiales amorfos en este trióxido mixto, se pueden apreciar las bandas de gamma alúmina cuando el contenido de aluminio aumenta. Este comportamiento de un catalizador amorfo también se confirmó en la espectroscopia RAMAN mostrando las bandas características de TiO_2 amorfo y fase cubica de la ZrO_2 . Los EDS muestran la interacción TiO_2 - ZrO_2 y Al_2O_3 - TiO_2 , estas interacciones se aprecia El borde de absorción en estos materiales ternarios se localizó a aproximadamente 350 nm, observando bandas de absorción altas en 218 a 290 nm de cationes titanio Ti^{4+} con interacción entre los óxidos metálicos (Al_2O_3 , ZrO_2), en el borde de absorción se encuentra una fuerte interacción entre TiO_2 - ZrO_2 .

Las áreas BET varían de 294.71 m^2/g hasta 165.92 m^2/g de acuerdo a las relaciones de porcentaje en peso, entre mayor es el porcentaje de la alúmina estas áreas aumentan, las isotermas son tipo IV de adsorción son característicos de materiales mesoporosos .los resultados de Espectroscopia infrarroja FTIR se puede observar las bandas estiramiento características de OH a 3461.4 cm^{-1} y la flexión de $\delta=\text{O-H}$ 1636.6 cm^{-1} debido a los precursores para la síntesis por sol-gel, existen trazas de carbono en 2376.4 cm^{-1} y se pueden visualizar bandas entre O-M-O (M= Al, Ti y Zr).En base a las propiedades del catalizador puede aplicarse a la obtención de biocombustibles.

VIII. REFERENCIAS

- Anitha, V. C., Banerjee, A. N., & Joo, S. W. (2015). Recent developments in TiO_2 as n- and p-type transparent semiconductors: Synthesis, modification, properties, and energy-related applications. *Journal of Materials Science*, 50(23), 7495-7536.
- Basahel, S. N., Ali, T. T., Mokhtar, M., & Narasimharao, K. (2015). Influence of crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters*, 10(1).
- Budiarti, H. A., Puspitasari, R. N., Hatta, A. M., Sekartedjo, & Risanti, D. D. (2017). Synthesis and Characterization of TiO_2 @ SiO_2 and SiO_2 @ TiO_2 Core-Shell Structure Using Lapindo Mud Extract via Sol-Gel Method. *Procedia Engineering*, 170, 65-71.
- Christensen, C. H., Rass-Hansen, J., Marsden, C. C., Taarning, E., & Egeblad, K. (2008). The Renewable Chemicals Industry. *ChemSusChem*, 1(4), 283-289.
- Das, D. (2002). Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189(2), 271-282.
- El Doukkali, M., Iriondo, A., Arias, P. L., Requies, J., Gandarías, I., Jalowiecki-Duhamel, L., & Dumeignil, F. (2012). A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based γ -alumina catalysts for bioglycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 516-529.
- Guo, F., Fang, Z., Xu, C. C., & Smith, R. L. (2012). Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(5), 672-690.
- Ilatovskaia, M., Savinykh, G., & Fabrichnaya, O. (2017). Thermodynamic description of the ZrO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 system based on experimental data. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(10), 3461-3469.
- Jadhav, A. H., Kim, H., & Hwang, I. T. (2012). Efficient selective dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using dicationic room temperature ionic liquids as a catalyst. *Catalysis Communications*, 21(Supplement C), 96-103.
- Li, S., Guo, C., Zhang, H., Wang, Z., Jiao, Y., Wang, J., ... Chen, Y. (2017). High hydrogen selectivity and anti-carbon ability by cracking of RP-3 jet fuel over Pt/ZrO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 catalyst modified by M_xO_y ($\text{M} = \text{Ba}$, Sr and Ce) promoters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11252-11261.
- Maciel, C. Á. (2016). *Biocombustibles: Desarrollo histórico-tecnológico*. Mercados actuales y comercio internacional. UNAM, México, DF [Documento en línea]. Disponible: <http://www.economia.unam.mx/publicaciones/ecoinforma/pdfs/359/04carlosalvares.pdf>.
- Manríquez, M. E., López, T., Gómez, R., & Navarrete, J. (2004). Preparation of TiO_2 - ZrO_2 mixed oxides with controlled acid-basic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220(2), 229-237.
- Mehmood, F., Iqbal, J., Ismail, M., & Mehmood, A. (2018). Ni doped WO_3 nanoplates: An excellent photocatalyst and novel nanomaterial for enhanced anticancer activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 746, 729-738.
- Obregón, I., Gandarias, I., Ocio, A., García-García, I., Alvarez de Eulate, N., & Arias, P. L. (2017). Structure-activity relationships of $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for γ -valerolactone conversion to 2-methyltetrahydrofuran. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 328-341.

- Qian, Y., Zhu, L., Wang, Y., & Lu, X. (2015). Recent progress in the development of biofuel 2,5-dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 633-646.
- Qiu, S., Zhang, X., Liu, Q., Wang, T., Zhang, Q., & Ma, L. (2013). A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalysts by co-impregnation. *Catalysis Communications*, 42, 73-78.
- Saha, B., & M. Abu-Omar, M. (2014). Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. *Green Chemistry*, 16(1), 24-38.
- Sahoo, S. K., Misra, D., Sahoo, M., MacDonald, C. A., Bakhru, H., Agrawal, D. C., Katiyar, R. S. (2011). Improved dielectric properties and their temperature insensitivity in multilayered Ba_{0.8} Sr_{0.2} TiO₃/ZrO₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 109(6), 064108.
- Werpy, T., & Petersen, G. (2004). *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* (N.º DOE/GO-102004-1992).
- Yao, Y., Liu, B., Xiao, J., Zhou, K., Su, J., & Paixão, J. A. (2015). Heterogeneous Precipitation Derived Al₂O₃/ZrO₂ Composite. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 303-308.
- Zou, H., & Lin, Y. S. (2004). Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO₂-ZrO₂ oxides. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 35-42.

DEGRADACIÓN DEL 2-CLOROFENOL EN EL PROCESO DE OCVH CON NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE CU-PT

Luis Enrique García Hernández^{1*}

José Gilberto Torres Torres¹

Dora María Frías Marquez²

I. RESUMEN

En este trabajo se estudió la influencia nanopartículas bimetálicas soportadas en un óxido mixto por el método de la recarga y evaluar la efectividad que presenta en el proceso de oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) en la degradación del 2-clorofenol (2-Cp), Los Materiales: (TiO₂-CeO₂-ZrO₂), Cu(5%)-Pt/(TiO₂-CeO₂-ZrO₂), Cu(10%)-Pt/(TiO₂-CeO₂-ZrO₂) se utilizaron para esta investigación.

La síntesis del soporte se realizó por el método Sol-Gel, utilizando como precursores: ter-butóxido de Titanio (IV) Ti(OC₄H₉)₄, butóxido de Circonio Zr(OC₄H₉)₄, y Nitrato de Cerio (III) [Ce(NO₃)₃ (6H₂O)], para obtener el óxido mixto (TiO₂-CeO₂-ZrO₂). El primer metal es depositado sobre el soporte por el método de impregnación, el segundo metal es depositado por el método de la recarga o redox. Los precursores utilizados: Nitrato de Cobre (II) hemi (pentahidratado) Cu(NO₃)₂ (2.5H₂O), en una relación de 5% y 10 % respectivamente sobre el soporte y el ácido hexacloroplatínico [H₂PtCl₆ (H₂O)₆]. con una relación molar 1:0.25, Cu-Pt.

Se realizó la caracterización por: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), Fisorción de Nitrógeno por el método BET, Esto con el fin de conocer las propiedades de los materiales que se sintetizaron. Los resultados de OCVH del 2-Cp muestran que el catalizador que obtuvo mayor porcentaje de degradación y mineralización es el Cu(10%)-Pt/(TiO₂-CeO₂-ZrO₂).

¹ DACB-UJAT. enrique290586@hotmail.com

² DAIA-UJAT.

II. INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación ambiental es un tema de vital importancia, ya que es generada en gran parte por las grandes industrias, siendo las principales la de hidrocarburos, textiles y de pesticidas por mencionar algunas, ya que sus residuos son vertidos a los mantos acuíferos sin tener un tratamiento efectivo y este descuido ocasiona daños severos a todos los seres vivos que consumen ese tipo de aguas (J Li, 2011).

De los compuestos orgánicos que se encuentran presentes en los desechos de las industrias textiles y de pesticidas se encuentra una molécula en particular el 2-clorofenol (2-Cp), estos compuestos son utilizados ampliamente como conservadores de madera, pinturas y fibras vegetales, desinfectantes e intermediarios, en la actualidad según las investigaciones recientes son conocidos como contaminantes tóxicos superiores (Jingjing Li Y. W., 2011), (Yunzheng Pi, 2007) (Orlando M. Alfano, 2001).

El 2-Cp representa un daño muy fuerte al medio acuático, de tal modo que se han generado diversas propuestas para solucionar este problema, en las investigaciones existen procesos con los que se han tratado diversos compuestos orgánicos originados por el tipo de industrias antes mencionadas, tales como la biodegradación convencional, por lo económico que es su proceso, pero es sensible a las cargas de choque y requiere un largo tiempo de retención hidráulica (Jingjing Li Y. H., 2011).

Dentro de los diversos métodos que se puede encontrar se encuentra el método que se ha denominado como el de procesos de oxidación avanzados, donde se encuentra la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) siendo ésta más efectiva que la clásica. La OCVH está basada en la oxidación con oxígeno molecular en fase líquida a presiones y temperaturas más bajas que la clásica, las presiones que se utilizan se encuentran en un rango de 20 a 200 bares, y la temperatura entre 150°C y 350°C, esto hace que sea un método eficiente para ser utilizado en la degradación de la molécula orgánica de 2-Cp (I. Cuahutémoc, 2008).

Sabiendo que es un método eficiente se debe contar con catalizadores altamente activos. En los últimos años se han desarrollado diversos catalizadores para la OCVH de clorofenoles. Por ejemplo, Chang et al comparó las actividades catalíticas de CuSO_4 , MnO_2 y Co_2O_3 en el OCVH del 4-Cp en el rango de temperatura 149.85°C – 199.85°C. Encontrándose que el CuSO_4 es el catalizador más eficaz y que las condiciones alcalinas favorecen la degradación del 4-Cp, El catalizador monometálico Au exhiben mayor actividad catalítica con aleaciones bimetálicas como Au-Cu, trayendo mucha atención debido a su actividad y el bajo costo de Cu (Ning Li C. D., 2007) (Lipeeka Rout, 2017).

Existen diferentes catalizadores heterogéneos que ha sido utilizados y ofreciendo grandes ventajas de ser de rápida recuperación y reutilizables (Ning Li C. D., 2007). Se han propuesto para la OCVH óxidos metálicos de transición (Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Sn y muchos otros óxidos en diversas combinaciones) y metales nobles soportados (Pt, Pd, Ru y Rh). En base a lo anterior en este proyecto se determina sintetizar partículas bimetálicas de Cu-Pt sobre un óxido mixto ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$), para la evaluación catalítica del 2-Cp, por medio de la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH), además de poder observar los beneficios que puede proporcionar la adición de un mayor porcentaje del metal en los catalizadores aplicados en la reacción de degradación.

III. OBJETIVOS Y METAS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt soportadas en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$: correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica en reacciones en fase líquida del 2-clorofenol por Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH).

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ con 5 % de Ce, 45 % de Zr y 50 % de Ti, por el método sol-gel.
2. Sintetizar catalizadores monometálicos de Cu soportados en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de impregnación.
3. Sintetizar los catalizadores bimetálicos Cu-Pt con relación molar 1/0.25 soportados en $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de recarga.
4. Caracterizar los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), Fisisorción de Nitrógeno por el método BET.
5. Estudiar los efectos del incremento del porcentaje de Cu en los catalizadores monometálicos, en la OCVH del 2-clorofenol.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Preparación de soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$ por el método Sol-Gel

Es un proceso que se basa en reacciones químicas simultáneas de hidrólisis y condensación, La hidrólisis del alcóxido puede ser catalizada por un ácido o una base donde se obtiene los soles. El gel se forma en el tiempo de secado denominado envejecimiento (María Teresa Ramírez Palma, 2010). Se sintetizó en una hidrólisis entre el ter-butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, el butóxido de circonio $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, y el agua, para este proceso se utilizó como solvente el butanol, utilizando las reacciones molares entre los reactivos:

El nitrato de Cerio(III) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ se mezcló con agua que representaba tres veces el volumen del precursor, se adicionaron 5 gotas Hidróxido de Amonio NH_4OH , como catalizador de hidrólisis. Se seco a una temperatura de 120°C , luego se calcinó a una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ por 24 h hasta 500°C .

4.2. Preparación de Catalizadores Monometálicos Cu

Se realizó por el método de impregnación, el cual consiste en la impregnación de una sal metálica sobre un soporte. En esta síntesis el precursor del monometálico fue el nitrato de cobre (II) hemi (pentahidratado) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, se mezcla con H_2O (a triple volumen en función de la cantidad del soporte usado), manteniéndose con una agitación constante y a una temperatura ambiente.

Posteriormente se introdujo en un rotavapor como un proceso de secado para que sea extraído el líquido presente. Se depositó en una estufa a una temperatura de 120°C durante 24 horas para secar y quitar todos los residuos orgánicos que pueda tener la muestra. Para su oxidación es calcinado con una rampa de calentamiento de 2°C por min hasta alcanzar la temperatura de 400°C (Yurong Dong, 2013).

4.3. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Cu-Pt

El catalizador bimetalico se sintetizó por el método de la recarga, que provee una interacción más fuerte entre los dos metales, se utilizó como precursor el ácido hexacloroplatínico $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]$. Este método es llevado en un sistema compuesto que muestra en el diagrama 1. (K.M. El-khatib, 2017)

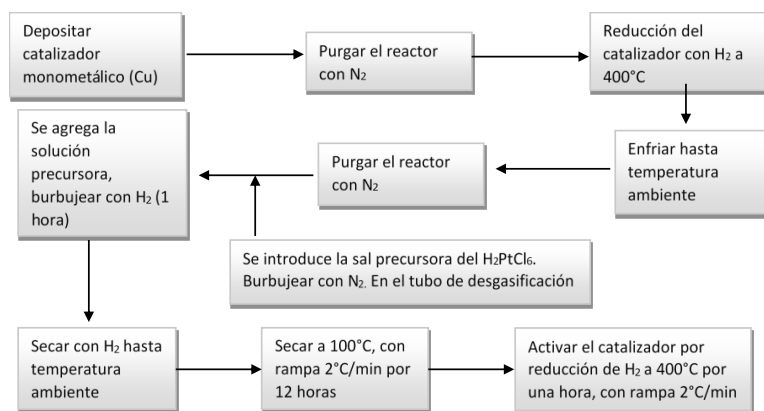


Diagrama 1. Proceso de síntesis de catalizador bimetalico a partir del método de la recarga

4.4. Caracterización

El soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y catalizadores bimetalicos $\text{Cu}(5\%)\text{-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{Cu}(10\%)\text{-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas:

Fisisorción de Nitrógeno por el método BET

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

La técnica de fisisorción de nitrógeno aplicada al método BET, determina el área específica, diámetro de poro y volumen de poro del soporte y de los catalizadores, llevándose a cabo en un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos, de la marca MICROMERITICS TRISTAR 3020 II a 77 K (-196°C). Para el análisis se pesó una muestra de 0.2 g y se desgasificó durante 2 horas a 300°C

Difracción de rayos X (DRX)

El microscopio empleado en este proyecto es un Q-Scope™ 250/400 Nomad™ fabricado por Ambios Technology Corporation. Con esto conocer la fase cristalina del material, tamaño de los cristallitos de las fases y determinar si se obtendrá el material esperado.

Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un instrumento que muestra información de superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones, y en un monitor se visualiza la información en función de los detectores. Las muestras son colocadas sobre una cinta de carbón de doble cara sobre un porta muestra de acero y son analizadas en el SEM.

4.5. Evaluación de la actividad catalítica

Los experimentos de oxidación por vía húmeda del 2-Cp se realizaron en un reactor Parr de acero inoxidable de 600 mL. Las pruebas se realizaron a 160°C y una presión parcial de 15 bar, utilizando oxígeno como agente oxidante y una agitación vigorosa a 1000 rpm para evitar problemas de difusión externa durante el periodo de reacción. Se alimentó una solución de 150 mL a una concentración de 1000 ppm de 2-Cp con una relación de catalizador de 1 g/L de solución acuosa y se tomaron muestras a diferentes tiempos de retención.

La degradación del 2-Cp, se determinó por medio de la cromatografía líquida a alta resolución. Para ello se utilizó un Cromatógrafo Shimadzu Prominence HPLC. Se utilizó el Carbón Orgánico Total (COT), es un parámetro global que permite evaluar la eliminación de contaminantes en las aguas. Para determinar el carbón orgánico total (COT) siendo un parámetro global que permite la evaluación de la eliminación de contaminantes en las aguas, se ha empleado un analizador Shimadzu TOC-VCHS, modelo TOC-LCSN. Tiene la capacidad de medir Carbón Total (CT), Carbón Inorgánico (CI), Carbono Orgánico Total (COT= CT-CI) y medición de Carbono Orgánico No Purgable (CONP).

V. RESULTADOS

5.1. Caracterizaciones

Fisisorción de N₂

Esta técnica proporciona las propiedades texturales (área específica, diámetro de poro y volumen de poro) En la Figura 1, se observa que todos los materiales son de tipo IV, esto es característico de los sólidos mesoporosos, con un lazo de histéresis tipo H2 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC que determina la geometría del poro, asociado con poros en forma de tintero (una cavidad amplia rodeada de estrecheces o cuellos) y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros. Debido a esto surge la percolación (cavitación) de la fase vapor representado por la caída abrupta de la rama de adsorción. (Martha Leticia Hernández Pichardo, 2014). En un inicio de este tipo de isoterma se atribuye a la parte inicial de la adsorción en la monocapa-multicapa.

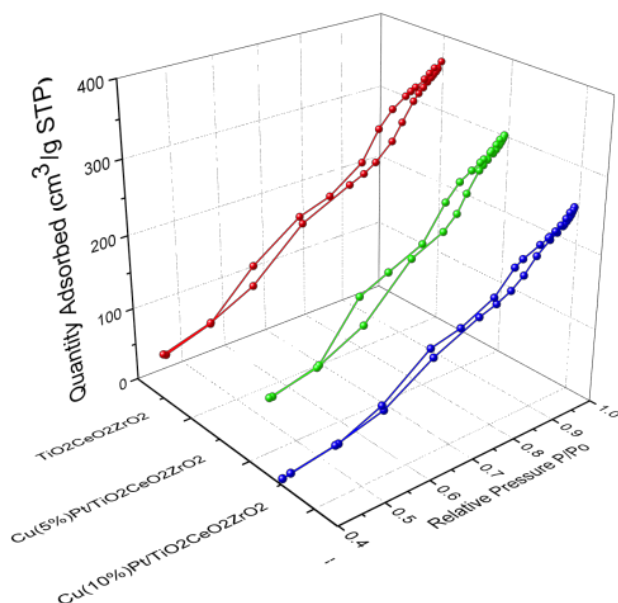


Figura 1. Isothermas tipo IV de soporte y catalizadores bimetálicos

En la Figura 2 se muestran las distribuciones de tamaños de poros del soporte y de los catalizadores, se puede observar un comportamiento bimodal, corroborado con los picos obtenidos en el resultado, en el soporte TiO₂-CeO₂-ZrO₂, se obtuvo un promedio de diámetro de poro de 56 Å, y promedio de volumen de poro de 0.57 cm³/g, esto varía en función de la carga metálica con la que se dopa representado en la Tabla 1

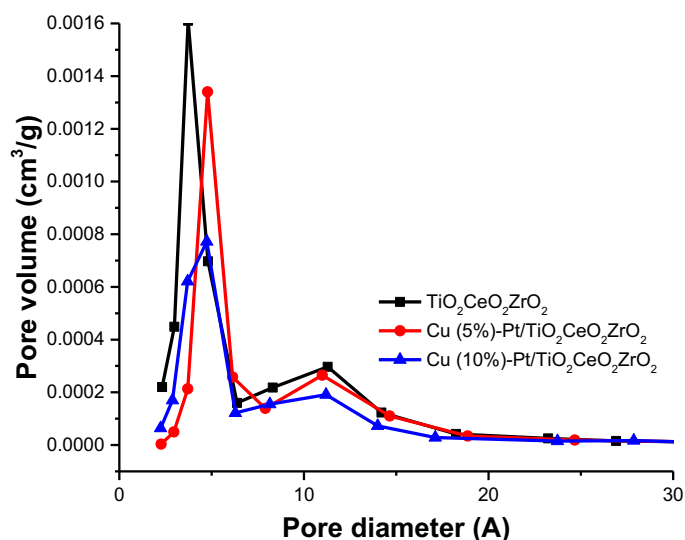


Figura 2. Distribución de poros de los soportes y catalizadores bimetalicos

Tabla 2 Área específica, diámetro promedio de poro y volumen promedio de poro del soporte y catalizadores bimetalicos por el método BET

Catalizador	Área Superficial específica	Promedio de diámetro de Poro	Promedio de Volumen de poro
TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	291 m ² /g	56 Å	0.57 cm ³ /g
5 Cu%-Pt/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	192 m ² /g	68 Å	0.46 cm ³ /g
10 Cu%-Pt/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	179 m ² /g	60 Å	0.37 cm ³ /g

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

Con esta caracterización se conocen las propiedades texturales y la morfología que presenta la muestra. El análisis de EDS muestra la abundancia de cada uno de los elementos presentes en las muestras analizadas.

En la Figura 3 se observan las imágenes de microscopia electrónica de barrido obtenidas por Dispersión de energía de rayos X (EDS) de los materiales TiO₂-CeO₂-ZrO₂, Cu(5%)-Pt/TiO₂-CeO₂-ZrO₂, Cu(10%)-Pt/TiO₂-CeO₂-ZrO₂. En cada uno de los resultados respectivos se puede apreciar una morfología del material totalmente heterogénea, confirmando lo esperado por los diversos materiales en su modo de síntesis, no presentan alguna diferencia visible entre el soporte y el catalizador, pues tienen la misma morfología.

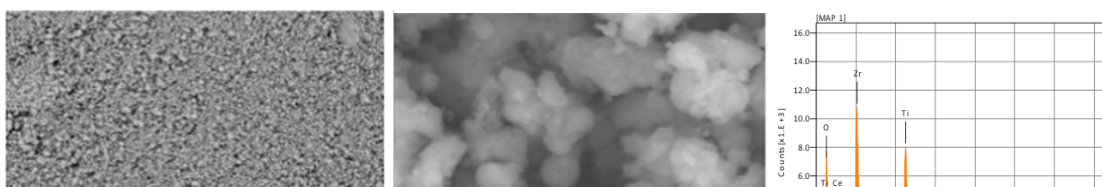


Figura 3. Micrografías y EDS por MEB de a) $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, b) $\text{Cu}(5\%)\text{-Pt}$ con soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, c) $\text{Cu}(10\%)\text{-Pt}$ con soporte $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$.

Los resultados en el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, se encontró que las zonas estudiadas, es ligeramente menor a la cantidad teórica calculada, y con el EDS es posible ver que sus porcentajes de masa disminuyen un poco en Ti, Ce y Zr, Generado de la síntesis del material para obtener un área superficial mayor del soporte. En la adición del metal de Cu al 5%-Pt y Cu 10%-Pt, en peso del metal, por el método la recarga es posible observar que la dispersión del metal se aproxima a lo planteado en los cálculos demostrando que el método de impregnación fue capaz de poder hacer que el Cu se depositara sobre el soporte, aunque el Pt no es posible identificarlo en las micrografías Por EDS se observa que es inferior 3.59 % en Cu(5 %) y 7.19 en Cu(10 %), el Cu se dispersara de manera heterogénea en el soporte aunque no es posible visualizar el Pt esto puede deberse al poco porcentaje que se depositó en el catalizador, haciendo que se pueda traslapar pero es posible comparar su presencia con caracterizaciones posteriores, en la Tabla 2 se encuentra toda la información generada por EDS.

Tabla 2. Composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los materiales $\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, $\text{Cu}(5\%)/\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, $\text{Cu}(10\%)/\text{TiO}_2\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$,

$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	$\text{Cu}(5\%)\text{-Pt}/\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	$\text{Cu}(10\%)\text{-Pt}/\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$
--	---	--

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

Elemento	%masa	Elemento	%masa	Elemento	%masa
O	45.25	O	32.85	O	34.02
Ti	22.19	Ti	28.17	Ti	25.94
Zr	29.83	Zr	32.77	Zr	33.60
Ce	2.73	Ce	3.48	Ce	2.83
Total	100	Cu	2.73	Cu	3.61
		Total	100	Total	100

Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica proporciona la fase Cristalina de los materiales sintetizados, En la figura 4 se puede comprobar lo que dice *Mohammad Hossein*, en 37 a 40 de 2θ , se encuentran los picos representativos del Cu y el material que tiene una concentración de 10% en el de 5% no es posible apreciarlo, aunque el equipo puede apreciar desde 3% esto puede ser posible debido a un traslape (Nobar, 2018).

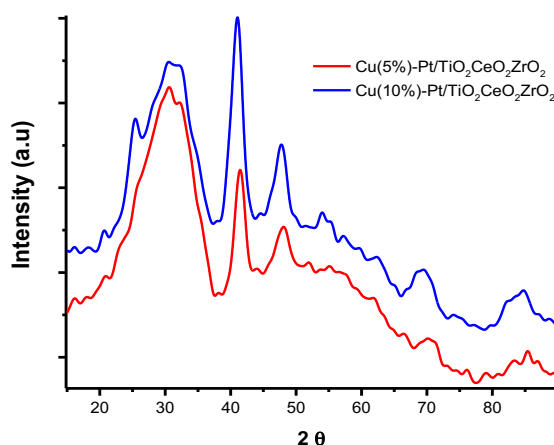


Figura 4. Difractogramas de Soporte ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) y Catalizadores bimetálicos

El $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ no es posible apreciarlos de una manera definida ya que solo son apreciable los micro-picos, pero se observa algo en las ubicaciones donde son representados cada uno de los óxidos haciendo un solo pico, según *D. Mendoza*, esto puede deberse a que los óxidos estén en una sola red y se aprecie de esta manera en las gráficas por tanto no existe alguna fase cristalina (F.E.Ghodsí, 2008).

Los catalizadores bimetálicos $\text{Cu(5\%)-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{Cu(10\%)-Pt/TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, en esa área parece un pequeño pico que según el equipo de análisis representa una aleación, Cu-Pt consiguiéndose el objetivo de una iteración fuerte entre los dos metales, en la región de 45

a 50 de 2θ , se puede apreciar picos definidos y en 70 y 85 de 2θ , se puede corroborar la presencia de la aleación de los dos metales.

5.3. Degradación del 2-clorofenol por oxidación catalítica vía húmeda.

En este apartado se presentan las evaluaciones de reacción de la oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH), realizadas en los distintos tiempos de retención determinados para el estudio del 2-Cp. La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Parr (Batch) de 600 ml, que contenía 150 mL de una solución acuosa de 1000ppm de fenol a una temperatura de 160° C, una presión parcial de oxígeno de 15 bar y 150 mg de catalizador (1 g/L). La reacción fue analizada durante un tiempo de reacción de 3 horas,

Los resultados muestran las diferencias que presenta el soporte en comparación con los catalizadores bimetálicos. Como se puede observar en la Figura 5, el soporte compuesto por los óxidos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) presenta un porcentaje bajo de degradación de 67.97%, a 3 horas de reacción. En el caso de los catalizadores bimetálicos El Cu (5%)-Pt y al Cu (10%)-Pt, presentan una degradación de 96.13% y 97.03% respectivamente, mostrando tener mayor eficiencia la reacción al adicionar los metales al soporte para la reacción catalítica.

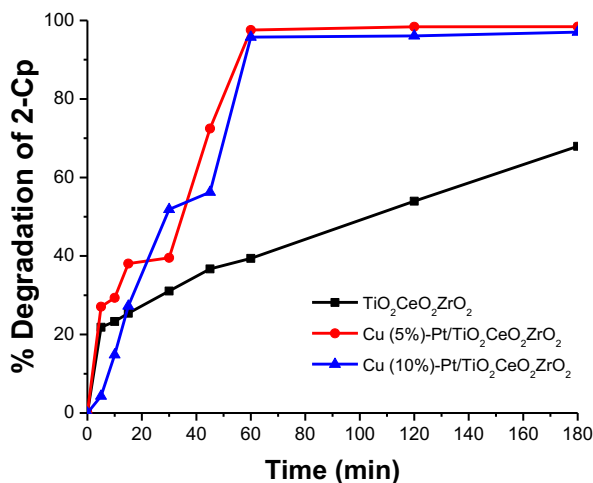


Figura 5 Degradación (%) del 2-Cp por OCVH a 160°C y 15 bar.

5.4. Análisis de Carbón Orgánico Total (COT).

En la figura 6 se aprecia el comportamiento del abatimiento de Carbono Orgánico total (% ΔCOT), En los resultados se observa que el soporte no es eficiente en la mineralización, pues tiene el abatimiento de carbón más bajo respecto a las demás reacciones de 44.90% ΔCOT y un 66.05% SCO_2 a pesar de que tiene un buen promotor de oxígeno en la reacción que es el Ce.

El Cu (10%)-Pt alcanzó un porcentaje de 91.19% ΔCOT y 92.65% SCO_2 siendo el de mayor mineralización mientras que el catalizador al 5% de Cu-Pt presenta un 84.91% ΔCOT y 87.32%

SCO₂ siendo más bajo su rendimiento relativamente, pues es muy pequeño el incremento que presenta el de 10% Cu-Pt. Se identificó que después de pasar los cuarenta y cinco minutos de reacción tenían un gran porcentaje de abatimiento.

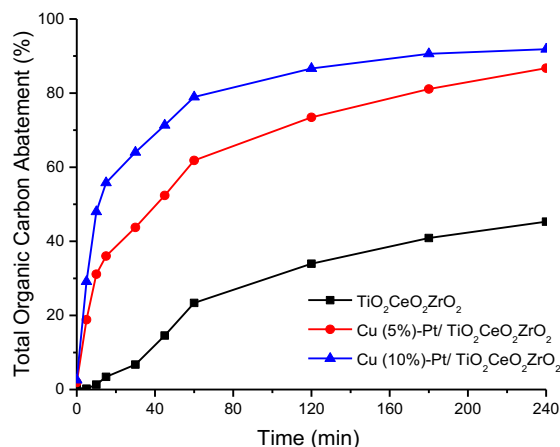


Figura 6. Abatimiento del Carbono Orgánico Total (%ΔCOT) de la reacción de 2-clorofenol por OCVH a 160 °C y 15 bar.

En la tabla 2 se muestra las conversiones del 2-Cp respecto a su degradación en OCVH y su mineralización medidas en el TOC.

Tabla 2. Conversión del 2-Cp (2-clorofenol), Abatimiento (%ΔTOC) en 3 h de reacción, a 160°C.

Catalizador	Análisis de la reacción				
	% Cu	%Pt	%2-Cp	%ΔCOT	%SCO ₂
TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	0	0	67.97	44.90	66.05
Cu(5%)/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	5	0	96.13	84.91	87.32
Cu(10%)/TiO ₂ -CeO ₂ -ZrO ₂	10	0	91.19	89.10	92.65

VI. DISCUSIÓN

Se determinó conforme a los resultados obtenidos de área específica de los soportes y catalizadores, se obtuvo que al aumentarse el porcentaje de Cu en el catalizador bimetalico la superficie disminuye de 192 m²/g a 179 m²/g de Cu (5%)-Pt y Cu (10%)-Pt respectivamente, en la superficie del soporte disminuye el área específica de 192 m²/g a 203 m²/g y al aumentar, por tal comportamiento se puede concluir que el método de Sol-Gel demuestra ser un método eficaz en la síntesis de óxidos mixtos pues provee una mayor área superficial de 291 m²/g, a diferencia

que cuando se agregan los metales, siendo conveniente para las reacciones de oxidación avanzada como lo es la OCVH.

Además, el incorporar el Ce al soporte, junto al TiO_2 y ZrO_2 , provee propiedades estructurales que mejora el área superficial específica, en los catalizadores las propiedades electrónicas proveen un significativo en la facilidad que tiene el cerio para el transporte de oxígeno y pasar de Ce^{3+} a Ce^{4+} y se puedan llevar a cabo las reacciones de OCVH (Jie Fu, 2014), (Víctor Vega-Garita, 2014). El Cu-Pt es posible identificarlo en cada una de las diversas caracterizaciones realizadas dando a demostrar que el método de la recarga es eficiente, aunque en el MEB se puede apreciar que hay una pequeña disminución en el porcentaje de Cu que se planteó sin afectar de manera significativa en lo que se esperaba (Su Liu, 2017).

En el proceso de Oxidación Catalítica vía húmeda es posible notar que la adición del Cu-Pt promueve que exista una mayor degradación en la reacción y acelera el tiempo de la reacción en comparación con los soportes simples esto es debido a las propiedades electrónicas que poseen los metales en la reacción y su aleación, al igual que mayor mineralización como lo demuestran los resultados. El Cu(10%)-Pt presenta un ligero aumento en la conversión y mineralización del 2-Cp, debido a una presencia mayor de metal.

VII. CONCLUSIONES

Dado los resultados obtenidos es posible concluir que el material que se deseaba sintetizar puede contener las características que se esperaban, en el caso del soporte al juntar los óxidos por el método de Sol-Gel, proporcionó una mayor área superficial y estabilidad en el material comprobado así lo que afirma la literatura respecto a ellos, al igual que el Ce presentó su eficiencia como promotor de oxígeno dentro de la reacción de la OCVH debido a sus propiedades electrónicas y cambios de Ce^{+3} a Ce^{+4} , al momento de realizar la evaluación en la reacción se vio un buen desempeño del soporte, pero al ser comparado con la adición de los metales se ve superado totalmente. Esto confirma lo que la literatura habla respecto a la OCVH (Kyoung-Hun Kim, 2011), al adicionar un metal se mejora el porcentaje de degradación y conversión.

Cuando el cobre está a 10%-Pt se presenta un pequeño incremento respecto al Cu a 5% -Pt en la muestra, esto se debe a la cantidad de metal pero se podría suponer que la facilidad para que el promotor de oxígeno esté presente en la reacción disminuye un poco, recayendo el aumento en sí a la concentración del metal. Estos resultados se pueden cotejar con los que proporciona el COT, pues tiene un comportamiento similar al igual que en la reacción de OCVH. Además que después de 45 minutos de la reacción se ve un aumento muy visible en la degradación y mineralización del 2-Cp, debido a la presencia del metal pudiendo llegar a la

saturación donde después no se observa ningún cambio llegando al máximo de conversión (H. T. Gao, 2018).

Con los resultados obtenidos en este proyecto se concluye que el catalizador bimetalico más eficiente fue el que contenía un 10% de Cu-Pt, superando a los demás debido a la aleación de metal generando así un mayor rendimiento en un menor tiempo haciéndolo más eficiente respecto a los métodos tradicionales que se puedan usar o catalizadores que se hallan utilizado.

VIII. REFERENCIAS

- Chun He, D. S. (2010). Photocatalytic activity of metal (Pt, Ag, and Cu)-deposited TiO₂ photoelectrodes for degradation of organic pollutants in aqueous solution. *Desalination*, 253, 88–93.
- D. Molina-Pérez, L. O.-T.-N.-S.-E.-M. (2006). Determinación de las Propiedades Dosimétricas de ZrO₂:Cu y su Empleo en la Dosimetría de la Radiación Ultravioleta. *First American IRPA Congress 2006*. Cancún, Q.R., Mexico.
- F. Stüber, J. F. (2005). Chemical Wet Oxidation for the Abatement of Refractory Non-Biodegradable Organic Wastewater Pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 83, 371-380.
- F.E.Ghodsi, F. G. (2008). Electrochromic properties of heat-treated thin films of CeO₂-TiO₂-ZrO₂ prepared by sol-gel route. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 234–239.
- H. T. Gao, X. H. (2018). Microstructure and mechanical properties of Cu/Al/Cu clad strip processed by the powder-in-tube method. *Journal of Materials Processing Technology*, 1-11.
- I. Cuahutemoc, G. D. (2008). Catalytic wet air oxidation of gasoline Oxygenates using Rh/Al₂O₃-CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 588-593.
- J Li, Y. H. (2011). Efficient oxidative degradation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol over supported CuO-based catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20, 493–497.
- J. M. Hernández Enríquez, L. A. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1-5.
- Jie Fu, G. Z. (2014). Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades. *Chinese Journal of Catalysis*, 1-7.
- Jingjing Li, Y. H. (2011). Efficient oxidative degradation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol over supported CuO-based catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20, 493–497.

- Jingjing Li, Y. W. (2011). Efficient oxidative degradation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol over supported CuO-based catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 493–497.
- K.M. El-khatib, R. A. (2017). Core-shell structure Cu-Pt nanoparticles as effective electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline medium. *Hydrogen Energy*, 4680-4689.
- Kyoung-Hun Kim, S.-K. I. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 16–34.
- Lipeeka Rout, A. K. (2017). Bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles on reduced graphene oxide support: Synthesis, catalytic activity and investigation of synergistic effect by DFT analysis. *Applied Catalysis*, 107–122.
- María Teresa Ramírez Palma, R. H. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 17-2, 183-188.
- Martha Leticia Hernández Pichardo, L. C. (2014). *Caracterización de catalizadores*. Mexico: Academia de Catálisis de México.
- Ning Li, C. D. (2007). Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 262–270.
- Ning Li, C. D. (2007). Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 262–270.
- Ning Li, C. D. (2007). Catalytic Wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts. *Applied Catalysis*, 262-270.
- Nobar, S. (2018). Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies. *Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies*. S. Najafi Nobar Faculty of Mechanical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran highlights Cu-BTC was reported as a potential candidate for CO₂ capture and concentr, 343-351.
- Oliviero, L. B. (2000). Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C Catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 267-275.
- Orlando M. Alfano, R. J. (2001). Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, 82, 209–218.
- Shaoxia Yang, W. Z. (2008). Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1248-1253.

Su Liu, W.-h. X.-g.-f.-m.-l.-x. (2017). Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. *Science of The Total Environment*, 546-553.

Víctor Vega-Garita, J. M.-Q.-B. (2014). Synthesis of CeO₂: sol-gel properties and characterization of the obtained nanoparticles. *Tecnología en Marcha.*, 62-69.

Yunzheng Pi, L. Z. (2007). The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 707–712.

Yurong Dong, X. R. (2013). Effect of impregnation methods on sorbents made from lignite for desulfurization at middle temperature. *Journal of Energy Chemistry*, 22, 783-789.

ESTUDIO DFT SOBRE LA ADSORCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO SOBRE EL FULLERENO DE NITRURO DE BORO (C₃₆N₂₄)

Héber Nicolás Vergara Reyes

I. RESUMEN

En el presente estudio, la adsorción del óxido nítrico (NO) sobre la molécula del fullereno de nitrógeno de boro (C₃₆N₂₄) está basada en los cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizando el funcional HSEh1PBE y el conjunto base 6-311G(d,p). Estos cálculos fueron hechos en fase gas y medio acuoso, para determinar la viabilidad del fullereno como nanovehículo para el transporte de fármacos. Los descriptores cuánticos han revelado el comportamiento semimetálico y semiconductor de este sistema cuando adsorbe una o cinco moléculas de NO, respectivamente, incrementándose, en el último caso, la energía de adsorción. Además, su baja reactividad y alta polaridad confirma su solubilidad en medios polares, lo que apoya su aplicación en sistemas biológicos. De igual manera, los sistemas analizados poseen un bajo valor de la función trabajo, lo que implica la posibilidad de crear dispositivos electrónicos.

II. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del Buckminsterfullereno (C_{60}) en el siglo pasado, se ha despertado un gran interés debido a sus propiedades únicas, ya que presenta una alta simetría, a que muestra hibridación sp^2 en sus enlaces y su comportamiento semiconductor [1]. A partir de esto, se han realizado varios intentos para el diseño y síntesis de nuevos compuestos de baja dimensión que mantengan propiedades similares, por ejemplo, los fullerenos híbridos de nitruro de boro-carbono [2] o los sistemas boro-carbono en diferentes composiciones [3-4]. Por otro lado, el nitruro de boro (BN) también puede formar estructuras de tipo fullereno de baja composición química, como $B_{12}N_{12}$, $B_{16}N_{16}$ y $B_{28}N_{28}$ [5-7], los cuales fueron obtenidos por la técnica de irradiación de electrones, y el resultado estructural más importante reveló que el diámetro de estas estructuras oscila entre 0.4 y 42 0.7 nm. De igual manera, recientemente se ha demostrado que el sistema fullerénico $C_{36}N_{24}$ (CNF) debido a que presenta propiedades que lo hacen viable para su aplicación como nanovehículo de fármacos para el tratamiento de diferentes enfermedades [8], por lo que se ha considerado la adsorción de la molécula del óxido nítrico (NO) debido a que esta interviene en múltiples procesos biológicos en el organismo, tales como la regulación del sueño, la reproducción humana y puede aplicarse para el tratamiento de enfermedades como Alzheimer y la diabetes [9-11] .

Los métodos de química cuántica basados en la teoría de la densidad funcional (DFT) [12], tal como se implementaron en las simulaciones del paquete Gaussian 09 [13], se emplearon para la obtención de la estabilidad y las propiedades energéticas de las estructuras de tipo fullereno.

III. OBJETIVOS Y METAS

Objetivo General

Analizar la interacción entre la molécula de óxido nítrico (NO) y la superficie del fullereno de nitruro de carbono, con la finalidad de ver su capacidad de almacenaje y viabilidad como vehículo de fármacos.

Objetivos Específicos

1. Analizar los descriptores cuánticos obtenidos de la teoría del funcional de la densidad

(DFT) para visualizar las potenciales aplicaciones de estas nanoestructuras como sensores o nanovehículo.

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

2. Analizar la evolución en la capacidad de adsorción de óxido nítrico por el fullereno de nitrógeno de carbono.
3. Realizar un análisis vibracional para garantizar la estabilidad de las nanoestructuras en fase gas y bajo un medio acuoso.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Todos los sistemas son estudiados a través de cálculos DFT, utilizando el funcional desarrollado por Heyd, Scuseria y Ernzerhof (HSEh1PBE), que se deriva del método PBE e incluye el 25% del intercambio Hartree-Fock exacto [14], ya que contempla interacciones de dispersión y largo alcance, haciendo que sea utilizado en una variedad de moléculas [15], además, es capaz de describir interacciones no covalentes, además, se ha documentado para la predicción de entalpías de formación, geometrías y frecuencias vibratorias. Además, se utilizó a función base de triple valencia dividida con doble polarización 6-311G(d,p), que describe bien los dobles enlaces conjugados en hibridación sp^2 en las interacciones de B-C, N-C, B-B y N-N [16] y ha sido documentada su aplicación para las simulaciones de estructuras similares, en trabajos anteriores [17].

El LHgap electrónico se calculó como la diferencia energética entre los orbitales fronterizos, el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de la siguiente manera: $LHgap = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$ [18-19]. El potencial químico (μ) o la electronegatividad de Mulliken es un índice de reactividad global que mide la respuesta de la energía electrónica con respecto al cambio en el número de electrones por esta expresión: $\mu = (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}) / 2$ [20-21]. Para el diseño de dispositivos optoelectrónicos, es importante obtener la función de trabajo (WF) [17], y este parámetro se define como la energía mínima requerida para eliminar un electrón de un sólido a un punto inmediatamente fuera de la superficie sólida o la energía necesitaba mover un electrón desde el nivel de energía de Fermi al vacío. La función de trabajo promedio (WF) se estimó como la diferencia entre la energía potencial del nivel de LUMO promedio vacío y la energía de Fermi (o potencial químico promedio) [22]. Además, se obtuvieron otras propiedades moleculares importantes, el potencial electrostático molecular (MEP) [23], para describir la transferencia electrónica de carga [24] y, finalmente, se determinó la energía de cohesión, de la siguiente manera [17]: $ECoh = [E_T(C_{36}N_{24}) - xE_T(NO)] / x$, donde $E_T(C_{36}N_{24})$ es la energía total del fullereno de nitrato de carbono, $E_T(NO)$ es la energía total del óxido nítrico (NO) y la etiqueta "x" representan la cantidad de moléculas de NO. De esta manera, se puede determinar si la fuerza de atracción que mantiene unidas a las moléculas del óxido nítrico sobre el CNF se mantiene en el rango de la fisisorción o quimisorción [25-26].

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adsorción de NO sobre el fullereno $C_{36}N_{24}$

Para la obtención de la estructura de mínima energía de la adsorción de una molécula de NO sobre el fullereno $C_{36}N_{24}$, se hizo un barrido de carga y multiplicidad en ocho diferentes configuraciones de posiciones sobre el fullereno, estas posiciones se ubicaron en la zona de mayor concentración de carga del fullereno prístino, que es sobre el hexágono formado por tres átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno (H3C3N). De esta manera, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 1, donde se muestra que obteniendo que la posición 8 (P8) con $Q = -1$ y $M = 1$, donde el átomo de oxígeno está dirigido hacia uno de los nitrógenos del H3C3N es la que tiene la mínima energía, es la de mínima energía.

Tabla 1. Energías relativas (eV) para las configuraciones del sistema CNF-NO sobre el H3N3C. La referencia corresponde a la posición de mínima energía con el funcional HSEh1PBE, 6-311G(d,p)

Configuración	Posición inicial del NO	ΔE
P1	Nitrógeno del NO dirigido hacia la superficie	0.67
P2	Oxígeno del NO dirigido hacia la superficie	0.16
P3	Enlace del NO paralelo a la superficie	0.22
P4	Enlace del NO paralelo a uno de los enlaces C-N del H3N3C	0.23
P5	Nitrógeno del NO dirigido hacia un carbono del H3N3C	0.22
P6	Oxígeno del NO dirigido hacia un carbono del H3N3C	0.17
P7	Nitrógeno del NO dirigido hacia un nitrógeno del H3N3C	0.40
P8	Oxígeno del NO dirigido hacia un nitrógeno del H3N3C	0.00

En fase gas, los resultados muestran una longitud de enlace entre la molécula del NO y el CNF de 1.54 Å y la longitud de enlace N-O es de 1.19 Å, lo que muestra un mínimo estiramiento con respecto la reportada de manera experimental (1.15 Å) [27] para esta molécula. La energía de adsorción de este sistema es de -1.06 eV, es mayor a la documentada en la adsorción de esta molécula sobre el fullereno de nitruro de boro con enlaces homonucleares (-0.10 eV) [28], similar cuando se adsorbe sobre las ftalocianinas metálicas (-1.55 a -1.90 eV) [29] y menor que en la adsorción sobre el boro octaédrico (-3.04 eV) [30], lo que demuestra que la adsorción se da en el rango de la quimisorción.

El análisis de Enlace de Orbital Natural (NBO) mostrado en la Figura 1, comprueba que esta adsorción favorable se debe a la transferencia electrónica del fullereno hacia la molécula del NO ($\Delta Q_{\text{gas}} = 0.26|e|$), logrando concentrar la carga en el átomo de oxígeno y disminuyendo el momento dipolar con respecto al CNF, pasando de 5.02 D a 4.83 D.

En el sistema CNF-NO se mantiene un comportamiento semiconductor, con una diferencia de energía HOMO-LUMO (LHgap) de 0.86 eV, un aumento en el potencial químico (-5.41 eV) debido a la transferencia global de carga y una función trabajo 0.43 eV. El momento magnético es nulo en comparación al CNF prístino (1 μB), debido a la hibridación de los orbitales s y p que contribuyen a este momento.

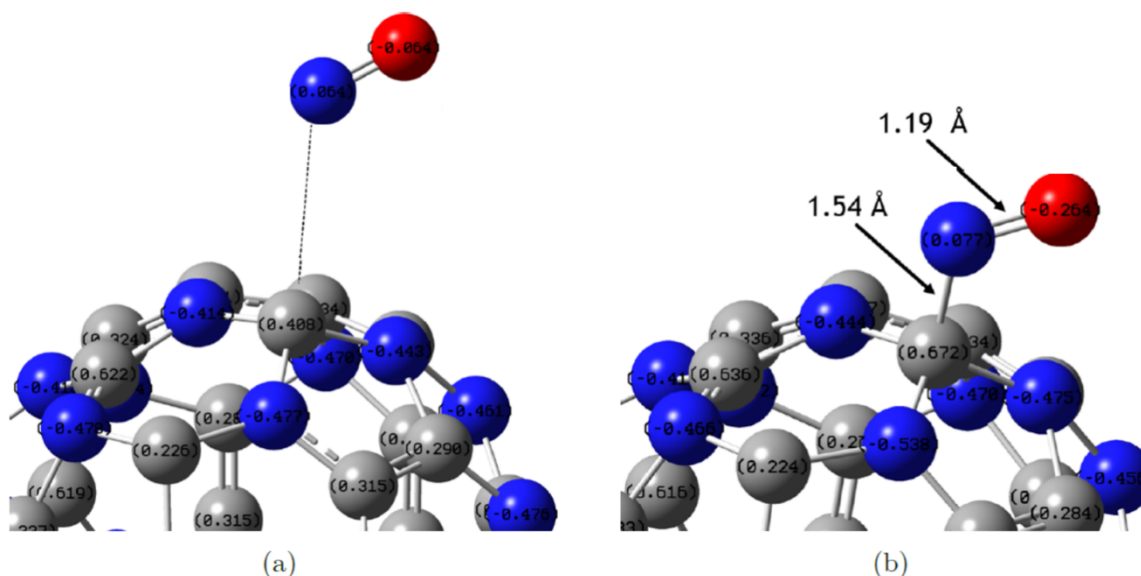


Figura 1. Cargas NBO para (a) CNF y NO, (b) sistema CNF-NO en fase gas (rojo: oxígeno, azul: nitrógeno, gris: carbono).

El sistema en solución acuosa fue estudiado utilizando la constante dieléctrica a través del modelo de continuo polarizable incluido en el GAUSSIAN 09 [31]. Los resultados en esta fase muestran una longitud de enlace entre la molécula del NO y el CNF de 1.55 Å, y del enlace N-O es de 1.19 Å, lo que significa que se mantiene la longitud de enlace sin importar el medio, mientras que, la energía de adsorción es de -0.35 eV, lo que implicaría que disminuye la intensidad de la energía de adsorción de una molécula de NO en solvatación con agua. En la Figura 2 se observa que la transferencia de carga se mantiene desde el fullereno hacia el oxígeno ($\Delta Q_{\text{sol}} = 0.26|e|$) a través del análisis NBO, lo que favorece a mantener la adsorción en el rango de la fisisorción. Además, se mantiene una alta polaridad (6.33 D) lo que confirma su solubilidad en el medio.

La diferencia de energía HOMO-LUMO (LHgap) mantiene el comportamiento semiconductor del sistema (0.78 eV), el potencial químico permanece invariable (-5.47 eV) y la función trabajo disminuye 40 meV en comparación a la fase gas, lo que implica el mejoramiento de la conductividad eléctrica [32] y la posibilidad de crear dispositivos a partir de este sistema.



Figura 2. Cargas NBO para (a) CNF y NO, (b) sistema CNF–NO en medio acuoso (rojo: oxígeno, azul: nitrógeno, gris: carbono).

Al hacer la comparación de la distribución de carga a través de los mapas de potencial electrostático (MEPs) de ambas fases (gas y medio acuoso, Figura 3), se puede observar que la concentración de carga negativa que se tenía en el H3N3C se distribuye debido a la interacción con la molécula de NO. Finalmente, la estabilidad de esta estructura tanto en fase gas como en el medio acuoso se comprobó mediante el análisis vibracional, obteniendo en ambos casos todas las frecuencias reales.

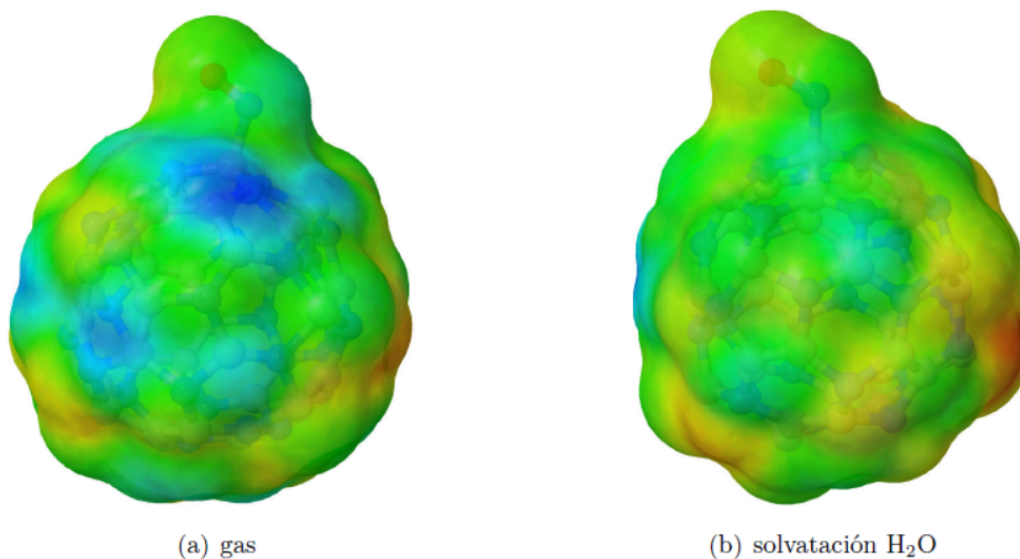


Figura 3. Comparación de los MEPs del sistema CNF–NO (rojo: carga negativa, azul: carga positiva).

En la Tabla 2, se comparan los descriptores cuánticos obtenidos para algunas estructuras en donde se ha reportado la adsorción de una molécula del NO. Se puede observar una

disminución del H_Lgap para el CNF en comparación a las demás estructuras, su baja reactividad y pequeño valor de la función trabajo, todo esto abona para su aplicación como nanovehículo de fármacos.

Efecto de la saturación de (NO)₅ sobre el fullereno C₃₆N₂₄

Para el sistema CNF-(NO)₅ la estructura óptima se obtuvo a partir de la distribución de las moléculas de NO alrededor del fullereno, donde se tomaron en cuenta dos formas: 1) una distribución simétrica alrededor de todo el fullereno y 2) una distribución concentrada alrededor de la zona de mayor carga en el fullereno. El estado fundamental se encontró en el caso 1, con carga aniónica (Q = -1) y multiplicidad 3, tanto en fase gas como en medio acuoso. En la Figura 4a se muestra la estructura de mínima energía a partir de una distribución concentrada y Figura 4b, se muestra la estructura óptima a partir de una distribución simétrica, lo que indica que las moléculas del NO tienden a dispersarse alrededor del CNF al alcanzar la mínima energía. Además, solo se enlazan dos de las cinco moléculas de NO, mientras que las otras se mantienen alrededor de la nanoesfera a una distancia que oscila entre 2.64 a 2.84 Å. Las longitudes de enlace entre el fullereno y las moléculas del NO enlazadas son de 1.41 y 1.55 Å, mientras que la longitud de enlace N-O permanece invariable respecto al sistema con una sola molécula de NO. Las longitudes de enlace C-N y C-C no cambian en la estructura fullerénica.

Tabla 2. Comparación de los resultados de la adsorción una molécula de NO sobre diferentes sistemas. Longitud de enlace (l, Å), diferencia de energía HOMO-LUMO (H_Lgap, eV), momento dipolar (MD, Debye), potencial químico (μ, eV), función trabajo (φ, eV), momento magnético (μ_B) y energía de adsorción (E_{ads}, eV).

Sistema	l	H _L gap	MD	μ	φ	μ _B	E _{ads}	Ref
B ₂₄ N ₃₆ (g)	1.45 (B-N) 1.46 (N-N)	3.05	2.00	-4.88	1.61	1.0	-	[34]
B ₂₄ N ₃₆ -NO(g)	1.42-1.46 (B-N) 1.42-1.47 (N-N) 2.71 (C _{CNF} -N _{NO}) 1.16 (N-O)	2.09	2.24	-3.89	1.45	1.0	-0.10	[34]
B ₆ -NO(g)	1.69-1.71 (B-B) 1.26 (B-N)	1.36	1.82	-6.65	0.68	4.0	-3.04	[35]
CNF(g)	1.32-1.53 (C-N) 1.32-1.46 (C-C)	0.88	5.02	-4.95	0.44	1.0	-	[8]
CNF-NO(g)	1.32-1.53 (C-N) 1.32-1.47 (C-C) 1.54 (C _{CNF} -N _{NO}) 1.19 (N-O)	0.86	4.83	-5.41	0.43	-	-1.06	
B ₆ -NO(w)	1.65-1.75 (B-B) 1.75 (B-B)	2.29	2.56	-7.09	1.15	4.0	-4.04	[35]
CNF(w)	1.32-1.53 (C-N) 1.32-1.46 (C-C)	0.91	9.85	-4.98	0.45	1.0	-	
CNF-NO(w)	1.32-1.53 (C-N) 1.32-1.47 (C-C) 1.55 (C _{CNF} -N _{NO}) 1.19 (N-O)	0.78	6.33	-5.47	0.39	-	-0.35	

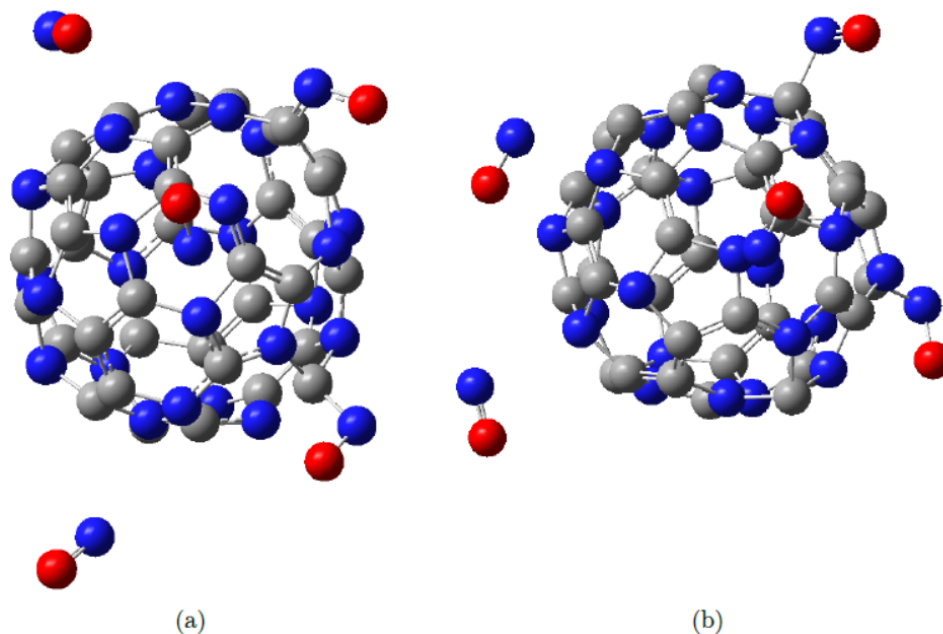


Figura 4. Sistema optimizado CNF-(NO)₅: (a) a partir de una distribución concentrada y (b) a partir de una distribución simétrica de moléculas de óxido nítrico (rojo: oxígeno, azul: nitrógeno, gris: carbono).

La distribución de carga mostrada en los mapas de potencial electrostático (MEPs) de la Figura 5, muestra que la transferencia electrónica se da, desde el fullereno hacia las moléculas del NO sin importar el medio, siendo una de las moléculas del NO, posicionada y enlazada sobre el H3C3N, donde se concentra la mayor carga negativa.

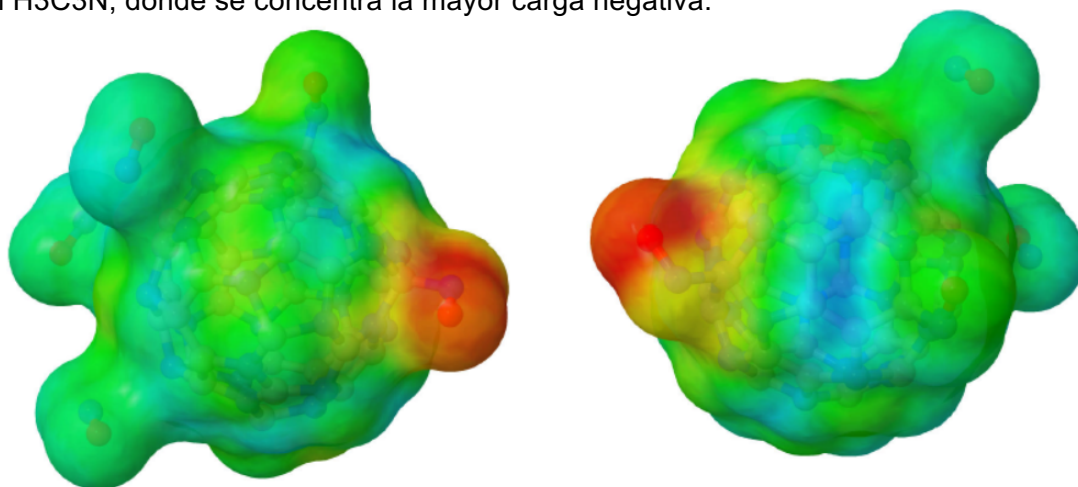


Figura 5. MEPs para el sistema CNF-(NO)₅ con distribución concentrada de moléculas de NO sobre la zona de mayor carga sobre el CNF: (a) fase gas (b) medio acuoso (rojo: carga negativa, azul: carga positiva).

La estabilidad del sistema $\text{CNF}-(\text{NO})_5$ se comprobó mediante el análisis vibracional, donde no se obtuvo ninguna frecuencia imaginaria. Además, Este sistema incrementa su polaridad con respecto al fullereno prístino, manteniendo un momento dipolar de 6.33 D en fase gas y de 15.51 D en medio acuoso, contrario a la disminución que se presentó en el sistema $\text{CNF}-\text{NO}$, esto confirma su solubilidad en medio polares [33]. La energía de adsorción aumenta más de dos veces en la fase gas (-2.38 eV) y hasta siete veces mayor en solución acuosa (7.43 eV), lo que indica que la adsorción de las moléculas del NO se ve favorecida. De igual forma, el sistema mantiene un comportamiento electrónico de semimetal y una baja reactividad, debido a un potencial químico que se mantiene alrededor de los -4.90 eV, de igual manera, posee un bajo valor de la función trabajo, lo que implica la posibilidad de crear dispositivos a partir de este tipo de sistema [32].

En la Tabla 3, se resumen los resultados de los descriptores cuánticos para la saturación con cinco moléculas de NO. Se observa debido a la disminución de la función trabajo tanto en fase gas como en solvatación H_2O , contribuye para la utilización como dispositivo electrónico, además, la energía de adsorción se incrementa de manera significativa con respecto a los sistemas con una sola molécula de NO, por lo que se confirma que se puede alcanzar un punto de saturación con un número mayor de moléculas de NO.

Tabla 3. Comparación de los resultados de la saturación con cinco moléculas de NO sobre el CNF. Longitud de enlace (l , Å), diferencia de energía HOMO-LUMO (HLgap, eV), momento dipolar (MD, Debye), potencial químico (μ , eV), función trabajo (ϕ , eV), momento magnético (μ_B) y energía de adsorción (E_{ads} , eV).

Sistema	l	HLgap	MD	μ	ϕ	μ_B	E_{ads}
$\text{CNF}-(\text{NO})_5(\text{g})$	1.30-1.54 (C-N) 1.32-1.47 (C-C) 1.41, 1.55 ($\text{C}_{\text{CNF}}-\text{N}_{\text{NO}}$) 1.19, 1.29 (N-O)	0.29	8.93	-4.87	0.15	2.0	-2.38
$\text{CNF}-(\text{NO})_5(\text{w})$	1.29-1.53 (C-N) 1.32-1.47 (C-C) 1.42, 1.55 ($\text{C}_{\text{CNF}}-\text{N}_{\text{NO}}$) 1.19, 1.30 (N-O)	0.41	15.51	-4.93	0.20	2.0	-2.63

VI. CONCLUSIONES

Hasta el momento, se demuestra que la adsorción de la molécula de NO sobre el fullereno C₃₆N₂₄, se ve favorecida debido a la disminución de la energía de cohesión, aunque no se enlazan todas las moléculas del NO sobre el fullereno, se observa que la adsorción se da en el rango de la quimisorción y, hasta el momento, esto confirma que es posible la adsorción de más moléculas de NO. Sin embargo, se requiere seguir saturando el sistema con más moléculas para determinar el punto de saturación, y de esta manera conocer la capacidad de almacenaje del fullereno del NO.

Los descriptores cuánticos analizados tanto en fase gas como en solvatación acuosa, tales como la brecha de energía HOMO-LUMO, el potencial químico y la función trabajo, muestran una buena viabilidad para el transporte de fármacos de este sistema. Además, al incrementar su polaridad confirma su solubilidad en medio polares, lo que favorece su aplicación en sistemas biológicos, ya que se ha demostrado la baja toxicidad de los sistemas carbono-boro-nitrógeno en sistemas biológicos [36].

VII. REFERENCIAS

- Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR (1990). Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* 347:354–358.
- Yee KA, Yi H, Lee S, Kang SK, Song JS, Seong S (2003). The electronic structure and stability of the heterofullerene: C(60-2x)(BN)_x. *Bull Kor Chem Soc* 24:494–498.
- Golberg D, Bando Y, Stéphan O, Kurashima K (1998). Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Appl Phys Lett* 73:2441–2443.
- Kawai J, Muramatsu Y, Kobayashi M, Higashi I, Adachi H (1993). Discrete-variational Hartree–Fock–slater calculations of B₃₆N₂ with comparison to C₆₀, *Jap. J Appl Phys* 10:72–77.
- Stephan O, Bando Y, Loiseau A, Willaime F, Shramchenko N, Tamiya T, Sato T (1998). Formation of small single-layer and nested BN cages under electron irradiation of nanotubes and bulk material. *Appl Phys A Mater Sci Process* 67:107–111.
- Golberg D, Bando Y, Stephan O, Kurashima K (1998). Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *App Phys Lett* 73:2441–2443.
- Oku T, Nishiwaki A, Narita I (2004) Formation and atomic structure of B₁₂N₁₂ nanocage clusters studied by mass spectrometry and cluster calculation. *Sci Technol Adv Mat* 5:635–638.
- Vergara Reyes HN, Chigo Anotá E, Castro M (2018). C₆₀-like boron carbide and carbon nitride fullerenes: stability and electronic properties obtained by DFT methods. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct* 26(1):52–60.

- McCann, S. M.; Rettori, V. (1996). *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 211, 7–15.
- McCann, S.; Kimura, M.; Karanth, S.; Yu, W.; Rettori, V. (1998). *Annals of the New York Academy of Sciences*, 840, 174–184.
- Chauhan, A. J.; Krishna, M.; Holgate, S. T. (1996). *Molecular medicine today* 1996, 2, 192–197.
- Tsunedo T (2014). *Density functional theory in quantum chemistry*. Springer, Japan
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, et al. (2013). *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian, Inc., Wallingford
- Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E. (2009). Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? *The Journal of chemical physics*, 131, 044108.
- Heyd, J.; Scuseria, G. E (2004). Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, 120, 7274–7280.
- Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. (1991). Gaussian-2 theory for molecular energies of first-and second-row compounds. *The Journal of Chemical physics*, 94, 7221–7230.
- Texca, F. B.; Chigo-Anota, E.; Carrillo, L. T.; Castro, M. (2017). A DFT study of the electronic and magnetic properties of C₃₆Si₂₄ fullerenes. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1103, 1–10.
- Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103, 1793–1874.
- Galvan M, Vela A, Gázquez JL (1988) Chemical reactivity in spin-polarized density functional theory. *J Phys Chem* 92:6470–6474
- Cortés Arriagada, D. (2013). Modeling the physisorption of bisphenol A on graphene and graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*, 1–12.
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1, 104–113.
- Bergveld, P.; Hendrikse, J.; Olthuis, W. (1998). *Measurement Science and Technology*, 9, 1801.
- Scrocco E, Tomasi J (1973) The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties. *Top Curr Chem* 42:95–170.
- Hodgkin, E. E.; Richards, W. G. (1987). Molecular similarity based on electrostatic potential and electric field. *International Journal of Quantum Chemistry* 1987, 32, 105–110.
- Caltaldo F, Graovac A, Milani P (2011). *The mathematics and topology fullerenes*. Springer, Dordrecht.
- Zhao J, Huang X, Shi R, Liu H, Su Y, Bruce King R (2015). B28: the smallest all-boron cage from an ab initio global search. *Nanoscale* 7:15086–15090.
- Brucker, E. A.; Olson, J. S.; Ikeda-Saito, M.; Phillips Jr, G. N. (1998). *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 30, 352–356.
- Chigo-Anota, E.; Escobedo-Morales, A.; Hernández-Cocoletzi, H.; y López, J. L. (2015). *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 74, 538–543.

- Nguyen, T. Q.; Escano, M. C. S.; Kasai, H. (2010). Nitric oxide adsorption effects on metal phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 10017–10021.
- Chigo-Anota, E.; Villanueva, M. S.; Valdez, S.; Castro, M. (2017). In silico studies of the magnetic octahedral B₆– cluster—nitric oxide and [B₆–NO]–O₂ interactions. *Structural Chemistry*, 28, 1757–1764.
- Tomberg, A. (2013). An introduction to computational chemistry using G09W and Avogadro software, 1–36.
- Lu, H.; Liu, Z.; Yan, X.; Li, D. (2016). Electron work function—a promising guiding parameter for material design. *Parent, Scientific reports*, 6, 24366.
- HaynesWM (2013) CRC handbook of chemistry and physics, 94th edn. CRC, Boca Raton
- Chigo-Anota, E.; Escobedo-Morales, A.; Hernández-Cocoletzi, H.; y López, J. L. (2015). *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 74, 538–543.
- [Chigo-Anota, E.; Villanueva, M. S.; Valdez, S.; Castro, M. (2017). *Structural Chemistry*, 28, 1757–1764.
- Xu, H., Wang, Q., Fan, G., & Chu, X. (2018). Theoretical study of boron nitride nanotubes as drug delivery vehicles of some anticancer drugs. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(7), 104.

EVALUACIÓN DE ESTILOS DE APRENDIZAJE EN ESTUDIANTES DE PREGRADO DE QUÍMICA BAJO EL MODELO EDUCATIVO POR COMPETENCIAS

Laura Fabiola Estrada Andrade

Maricela de Jesús Alor Chávez

I. RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue llevar a cabo un diseño metodológico descriptivo, correlacional de orden transversal a 63 estudiantes matriculados de primero a cuarto ciclo de la Licenciatura en Química, bajo el modelo educativo por competencias, de la UJAT. El instrumento de evaluación fue el establecido por Honey-Alonso (CHAEA), para estilos de aprendizaje. Se elaboró una base de datos, mismos que fueron analizados con el programa estadístico SPSS versión 21. Los resultados obtenidos denotaron el predominio en la población estudiantil de los estilos activo y pragmático en un 60 y 53.3%, respectivamente, seguido de los estilos, reflexivo (37.3%) y teórico (26.7%), con una preferencia muy baja, de acuerdo a los baremos de preferencia para estilos de aprendizaje. Se observó en la población estudiantil analizada, una falta de correlación entre la conceptualización teórica y la práctica, aspecto relevante en el plan de estudios de la licenciatura. Concluyendo que, los estudiantes son poco teóricos y reflexivos, demasiado activos y prácticos, por lo que se recomienda que los docentes desarrollen estrategias que faciliten en el estudiante la adquisición de conceptos teóricos que le permitan reflexionar, construir su propio conocimiento para la adquisición de competencias y habilidades que optimicen su proceso de enseñanza aprendizaje.

II. INTRODUCCIÓN

El proceso del aprendizaje dentro de las instituciones educativas está mediado por una diversidad de factores que participan en mayor o menor medida en los estudiantes. La labor de formar profesionales con competencias específicas de una disciplina se regula a través de la participación del docente, el éxito en esta labor se puede determinar por la capacidad de los egresados para aplicar y transferir el cúmulo de conocimientos y habilidades a problemas concretos de su profesión. Un elemento fundamental en la adquisición de los conocimientos corresponde a las vías por donde el estudiante capta y desarrolla el proceso de interpretación de los mismos; por otro lado, se torna trascendente la vía por donde se transmite la información que han de procesar para la construcción del conocimiento (Alonso 2006: 33).

Las investigaciones cognitivas han demostrado que las personas aprenden de diversas formas, lo cual conlleva a la reflexión de variables que influyen en la capacidad de aprender. Una de estas variables es el estilo de aprendizaje o tendencia a desarrollar unas preferencias globales en la elección de estrategias para aprender. Si bien es cierto, la comprensión del propio estilo por parte del estudiante es uno de los factores claves para desarrollar la capacidad de aprender a aprender, es por ello, que los estilos de aprendizaje, aunque son relativamente estables, pueden ser modificados, siendo una responsabilidad de los docentes ayudar a los estudiantes a descubrir su estilo y aprender a adaptarlo a las experiencias de cada situación (García 2004: 67).

En este sentido, los modelos establecidos por diversos pedagogos sobre los estilos de aprendizaje, han sido objeto de estudio de investigadores y docentes, ya que a través de estudios los han aplicado en el aula, obteniendo resultados bastante favorables en el desarrollo del proceso enseñanza-aprendizaje.

El concepto estilos de aprendizaje se refiere a esas estrategias preferidas por los estudiantes y que se relacionan con formas de recopilar, interpretar, organizar y pensar sobre la nueva información. Albuérne (2004), establece que *“son los rasgos cognitivos, afectivos y fisiológicos que determinarán la forma en que los estudiantes perciben, interaccionan y responden a un ambiente de aprendizaje o, de manera más sencilla, la descripción de las actitudes y comportamientos que determinan las forma preferida de aprendizaje del individuo”* (Ídem 2004).

El análisis de los estilos de aprendizaje ofrece indicadores, coadyuvantes en la interpretación de interacciones en la persona con su realidad. El concepto que los distintos autores tienen sobre estilos de aprendizaje no es común a todos y es definido de variadas formas. Keefe (1988), define a los estilos de aprendizaje, como *“los rasgos cognitivos, afectivos y fisiológicos, que sirven como indicadores relativamente estables, de cómo los discentes perciben, interaccionan y responden a sus ambientes de aprendizaje”* (Alonso, 2001). Kolb (1984), incluye el concepto de estilos de aprendizaje dentro de su modelo de aprendizaje por la experiencia y lo

describe como *"algunas capacidades de aprender, que se destacan por encima de otras, como resultado del aparato hereditario de las experiencias vitales propias, y de las exigencias del medio ambiente actual"* (Alonso, 1994). El estilo de aprendizaje consiste en definitiva en cómo nuestra mente procesa la información, cómo es influida por las percepciones de cada individuo, con el fin de alcanzar aprendizajes eficaces y significativos, por ello es necesario planificar actividades ajustadas a los estilos de aprendizaje de los participantes de manera que sean más receptivos cuando perciban que los objetivos del programa de formación responden a sus necesidades y expectativas.

Los estilos de aprendizaje, aunque son relativamente estables, pueden ser modificados, siendo una responsabilidad de los docentes coadyuvar a los estudiantes en el descubrimiento de su estilo y aprender a adaptarlo a las experiencias de cada situación.

Aunque las estrategias varían según lo que se quiera aprender, cada uno tiende a desarrollar ciertas preferencias o tendencias globales, tendencias que definen un estilo de aprendizaje. Son los rasgos cognitivos, afectivos y fisiológicos que sirven como indicadores relativamente estables de cómo los alumnos perciben interacciones y responden a sus ambientes de aprendizaje, es decir, tienen que ver con la forma en que los estudiantes estructuran los contenidos, forman y utilizan conceptos, interpretan la información, resuelven los problemas, seleccionan medios de representación (visual, auditivo, kinestésico), etc. Los rasgos afectivos se vinculan con las motivaciones y expectativas que influyen en el aprendizaje, mientras que los rasgos fisiológicos están relacionados con el género y ritmos biológicos, como puede ser el de sueño-vigilia, del estudiante (O'Connor 2003: 113).

El modelo de estilos de aprendizaje elaborado por Kolb supone que para aprender algo debemos trabajar o procesar la información que recibimos. Él hace mención que por un lado, podemos partir ya sea de una experiencia directa y concreta: alumno activo; o bien de una experiencia abstracta, que es la que tenemos cuando leemos acerca de algo o cuando alguien nos lo cuenta: alumno teórico. Cabe destacar que este modelo se inspira en diversas teorías psicológicas a saber de Lewin, en el papel destacado del medio ambiente en el aprendizaje, de Dewey, al concebir al aprendizaje como un proceso dialéctico que integra experiencia y conceptos, observación y acción, de Piaget, al asumir la descripción de las etapas del desarrollo cognitivo y el papel de la adaptación, de Bruner, al retomar los conceptos de logro, retención y transformación de la información (Bahamón, 2013: 117). Estas influencias teóricas permitieron fundamentar su concepción del aprendizaje experiencial, siendo los puntos clave de esta teoría que el aprendizaje debe ser concebido como un proceso, y no simplemente en términos de resultados, debe ser construido de modo continuo sobre la experiencia, que requiere la solución

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
de conflictos entre modos dialécticos de adaptarse a la realidad, de igual forma, debe ser holístico, global, de adaptación al mundo con transacciones entre la persona y el medio y finalmente debe dar creación de conocimiento.

Todas las experiencias que tengamos, concretas o abstractas, se transforman en conocimiento cuando las elaboramos ya sea pensando sobre ellas (alumno reflexivo) y/o, experimentando de forma activa la información recibida (alumno pragmático). La figura 1 denota, la secuencia cíclica del aprendizaje con base en de cuatro momentos:

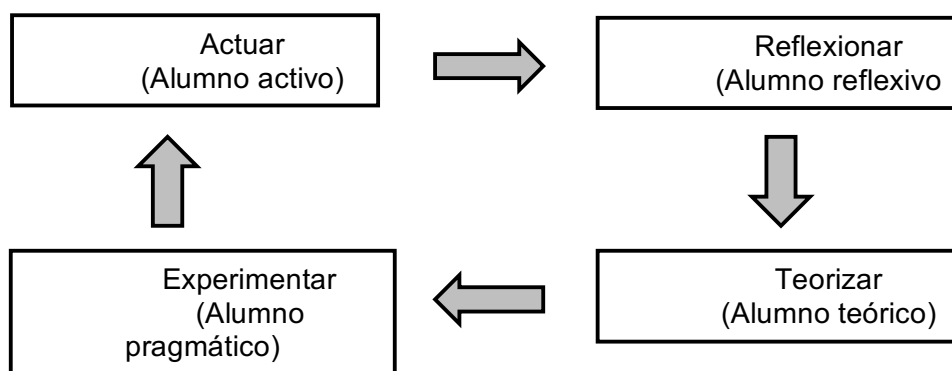


Figura 1. Fases de aprendizaje de acuerdo al modelo de Kolb. (Alonso, 2006)

El estudiante activo se involucra totalmente en experiencias nuevas, disfruta el presente y no presenta ningún tipo de planeación. Son alegres y entusiastas, sin embargo su entusiasmo y ligereza en la toma de decisiones los hace incapaces de pensar en las consecuencias de sus actos. Suelen ser estudiantes desinteresados, por lo que su estado anímico es de aburrimiento y desinterés a corto plazo por las cosas, no realizan planes a largo plazo, por lo que nunca concretan y logran metas y objetivos. Les gusta trabajar rodeados de gente, pero siendo el centro de la actividades (Ortiz& Canto 2013: 8). Por el contrario, el reflexivo, es observador, analítico y sumamente cuidadoso en la toma y repercusión de sus decisiones. Regularmente son estudiantes que pasan desapercibidos. El estudiante teórico piensa de forma secuencial y pausada, adaptando e integrando de manera lógica y coherente sus observaciones. Analiza, sintetiza la información y muestran incomodidad con ideas sin fundamentación y lógica clara. Finalmente, el pragmático prueba y comprueba ideas, teorías y técnicas nuevas. Suele apegarse a la realidad, toma decisiones y resuelve problemáticas de manera sencilla y efectiva (Ídem p. 9).

Un aprendizaje óptimo requiere del conocimiento de estas cuatro fases, por lo que será conveniente presentar nuestro programa de la asignatura, de manera que garanticemos actividades que abarquen las cuatro fases de la rueda de Kolb, facilitando el aprendizaje de

nuestros estudiantes, cualesquiera que sea su estilo preferido, de manera que puedan adquirir las competencias y habilidades propias de su disciplina.

Es por ello que en el presente estudio se llevó a cabo una evaluación de los estilos de aprendizaje de acuerdo al modelo teórico, establecido por Kolb, en estudiantes de pregrado de Química, bajo el modelo educativo por competencias de la D.A.C.B. de la UJAT, en el periodo febrero-junio 2019, de manera que los resultados obtenidos sirvan de plataforma para la implementación de técnicas pedagógicas que contribuyan en la mejora del proceso enseñanza-aprendizaje de los estudiantes.

III. OBJETIVOS Y METAS

Evaluar los estilos de aprendizaje en estudiantes de pregrado de Química bajo el modelo educativo por competencias, con base en el modelo teórico de Kolb, de manera que los resultados obtenidos, sirvan de plataforma en la implementación de técnicas pedagógicas que coadyuven de manera significativa en la adquisición y/o mejora de hábitos de estudio, que contribuyan al desarrollo e implementación de competencias genéricas y específicas, propias de su disciplina.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este estudio se empleó un diseño metodológico descriptivo, no experimental, correlacional, de corte transversal, bajo el modelo descrito por Kolb (Mosquera, 2017). Se aplicó el cuestionario estandarizado Honey-Alonso a 63 estudiantes matriculados de primero a cuarto ciclo de la Licenciatura en Química bajo el modelo educativo por competencias de la UJAT, en el periodo escolar febrero-junio 2019. Los cuestionarios fueron aplicados por ciclo (primero, segundo, tercero y cuarto), estipulando un lapso de 30 minutos para su resolución.

El proceso de la información se realizó a partir de la elaboración de una base de datos en Excel y se analizó estadísticamente empleando el programa SPSS versión 21. Finalmente, se determinó el estilo de aprendizaje de las muestras de acuerdo a la tabla 1 de preferencias de Honey-Alonso.

Tabla 1. Baremo general abreviado. Preferencia en estilos de aprendizaje (Alonso y col. 2012)

	10%	20%	40%	20%	10%
	<i>Preferencias</i>				
	Muy baja	Baja	Moderada	Alta	Muy alta

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

Activo	0-6	7-8	9-12	13-14	15-20
Teórico	0-10	11-13	14-17	18-19	20
Reflexivo	0-6	7-9	10-13	14-15	16-20
Pragmático	0-8	9-10	11-13	14-15	16-20

Nota: Preferencia muy alta: El 10% de las personas que han puntuado más alto. Preferencia alta: El 20% de las personas que han puntuado alto. Preferencia moderada: El 40% de las personas que han puntuado con nivel medio. Preferencia baja: El 20% de las personas que han puntuado bajo. Preferencia muy baja: El 10% de las personas que han puntuado más bajo

V. RESULTADOS

Se aplicó el instrumento de evaluación de estilos de aprendizaje a 63 estudiantes matriculados (37 hombres y 26 mujeres), de Química que cursan la Licenciatura bajo el modelo educativo por competencias en la DACB/UJAT, como se ilustra en la tabla 2. El cuestionario estuvo conformado por 80 preguntas, 20 ítems por cada estilo de aprendizaje (activo, reflexivo, teórico y pragmático), cuyas opciones de respuesta denotaban: más de acuerdo que en desacuerdo (+) o más en desacuerdo que de acuerdo (-), de igual forma presentaba cuatro columnas, en donde indicaba el tipo de estilo: I Activo, II Reflexivo, III Teórico y IV pragmático.

Tabla 2. Frecuencia de estudiantes de la Licenciatura en Química bajo el modelo por competencias, por ciclo escolar.

<i>Ciclo</i>	<i>Frecuencia</i>		<i>Total</i>	<i>%</i>
	Hombres	Mujeres		
Primero	2	3	5	8
Segundo	16	13	29	46
Tercero	2	2	4	6
Cuarto	17	8	25	40
			$\Sigma = 63$	100

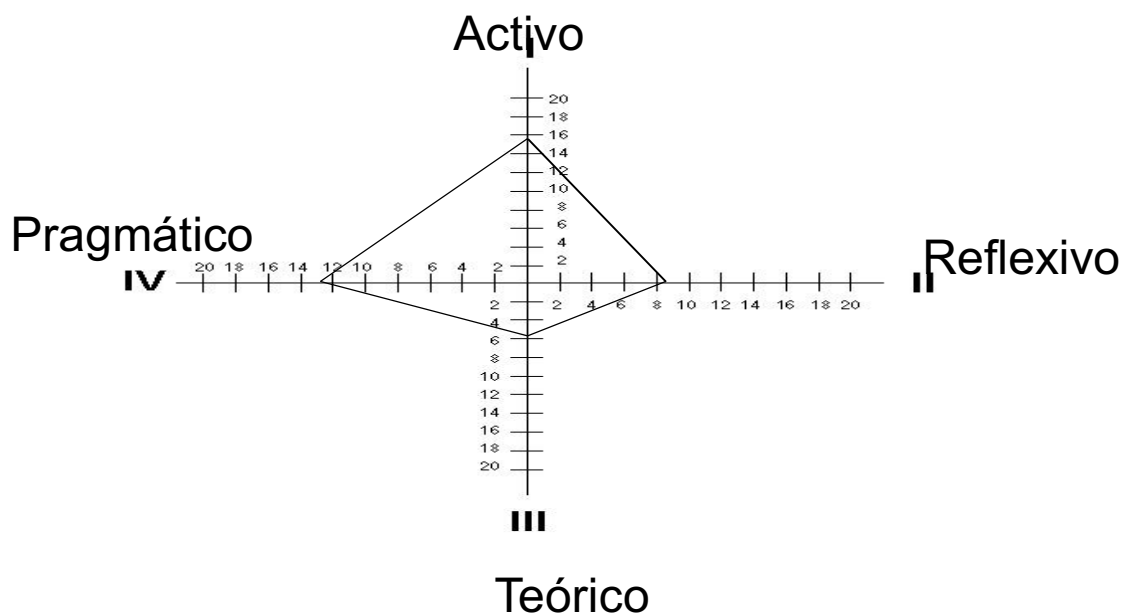
La evaluación de los resultados del Cuestionario Honey-Alonso, permitió precisar, el nivel de predominio de los estilos de aprendizaje según el modelo de Kolb. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de la puntuación promedio y la desviación estándar de cada una de las modalidades de estilo por ciclo escolar, con base en el número de estudiantes. Como se puede observar el estilo activo presentó un valor promedio de 15.22 puntos con una preferencia muy alta, en los cuatro ciclos analizados, siendo el teórico el que presentara una preferencia muy baja (10%), con un promedio de 4.0 puntos, en el total de la población estudiantil en estudio, de acuerdo a los baremos de preferencia referidos en la tabla 1.

Tabla 3. Puntuación promedio de cada estilo de aprendizaje de la población estudiantil por ciclo escolar

<i>Ciclo</i>	<i>Estilo</i>	<i>Número estudiantes</i>	<i>Puntuación promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Primero	Activo	2	15	2.78
	Reflexivo	1	10	2.22
	Teórico	1	9	2.11
	Pragmático	1	11	2.67
Segundo	Activo	13	14	2.78
	Reflexivo	3	9	2.62
	Teórico	4	8	3.71
	Pragmático	9	13	2.15
Tercero	Activo	1	15	2.78
	Reflexivo	1	11	3.22
	Teórico	--	--	--
	Pragmático	2	12	2.29

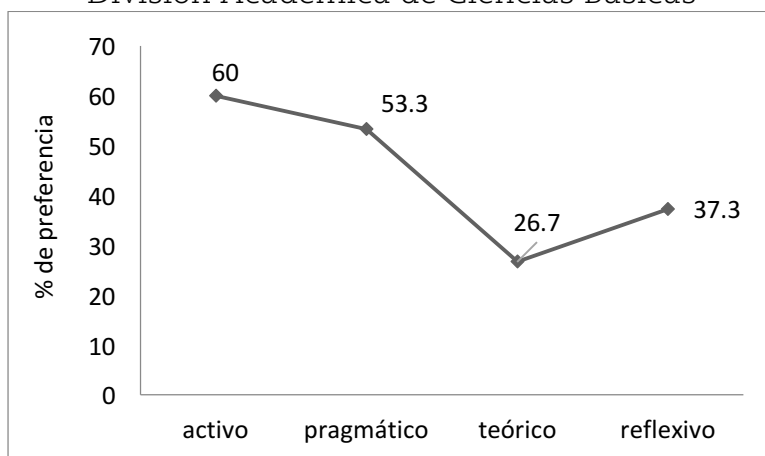
Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas				
Cuarto	Activo	10	15	2.38
	Reflexivo	2	10	2.20
	Teórico	5	6	3.71
	Pragmático	8	12	2.45

En la gráfica 1 se denota el perfil de estilo de aprendizaje en general de la población estudiantil analizada, indicativo de estudiantes activos, prácticos, poco reflexivos y teóricos, con un puntaje medio de:15.75, 10, 5.75 y 12.20, de manera respectiva.



Gráfica 1. Perfil del tipo de aprendizaje en los estudiantes de pregrado en Química

El estilo activo predominó en un 60% de los estudiantes analizados como se muestra en la gráfica 2, seguido del estilo pragmático (53.3%), que en la escala de Honey-Alonso corresponde a una preferencia moderada y en menor proporción se ubicaron los estilos reflexivo y teórico (37.3 y 26.7%), de manera respectiva, las cuales puntuaron en una preferencia baja.



Gráfica 2. Resultados de las preferencias de estilo de aprendizaje en los estudiantes de pregrado en Química por competencias

VI. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el presente estudio fueron los esperados, ante el predominio de los estilos activo y pragmático en la mayoría de la población estudiantil analizada, hecho que coincide con el perfil de ingreso planteado en el plan de estudios, que debe poseer un estudiante con deseos de cursar la licenciatura en Química, en donde éste debe ser creativo, activo, emprendedor, seguro de sus ideas y proyectos, con la finalidad de adquirir competencias y habilidades propias de la disciplina. Sin embargo, algo preocupante en la investigación fue el porcentaje tan bajo presentado por el estilo teórico (26.7%) en los cuatro grupos analizados. Si bien es cierto, la licenciatura en química por competencias es una carrera diseñada para que el estudiante sea capaz de construir su propio conocimiento a partir de la adquisición y puesta en marcha de competencias genéricas y específicas soportadas por aspectos teórico-metodológicos, por lo que el estudiante aparte de proactivo debe ser metodológico, lógico, y objetivo, conforme lo refieren las cuatro fases del modelo de Kolb (Alonso, 2006).

El estilo reflexivo de igual forma presentó un bajo porcentaje (37.3%) en los estudiantes analizados, por lo que se tendrá que trabajar con ellos en la ejercitación de su capacidad de observación y análisis de hechos, situaciones que se desarrollen en su entorno. Al ser una licenciatura bajo el modelo por competencias será necesario que el docente trabaje en la parte de investigación, en donde ellos sean capaces de recopilar información para el desarrollo de trabajos y/o investigaciones que le permitan optimizar su capacidad de síntesis y análisis, que permitan su participación en grupos de discusión o ponencias frente a grupo.

Es importante destacar que la participación activa del docente en el aula es fundamental para lograr potencializar los diferentes estilos de aprendizaje en el estudiante, así lo refiere Alonso (1994), ya que éste, deberá aplicar en el aula, diversas técnicas didácticas y pedagógicas que coadyuven en el diseño de técnicas y actividades propias de cada una de las asignaturas que conforman el plan de estudios por competencias de la licenciatura en Química a manera de optimizar el proceso educativo en el estudiante.

VII. CONCLUSIONES

Se observó que en los estudiantes de pregrado en Química bajo el modelo educativo por competencias, predominaron los estilos de aprendizaje activo y pragmático, ambos de preferencia moderada de acuerdo a la escala Honey-Alonso. El estilo Reflexivo y teórico calificaron en nivel bajo, lo cual genera preocupación debido a que el plan de estudios de la Licenciatura en Química por competencias está diseñado para que el estudiante a partir de aspectos teórico metodológicos sea capaz de construir su propio conocimiento en la adquisición de competencias y habilidades que le permitan optimizar su proceso de enseñanza aprendizaje fuera y dentro del aula. En este sentido el cuestionario de Honey-Alonso para estilos de aprendizaje resulta una herramienta pedagógica fundamental que debe emplear el docente en su trabajo diario, ya que proporciona aspectos relevantes en las técnicas y hábitos de estudio en el estudiante, por lo que es menester de los docentes el diseño de metodologías, mecanismos y estrategias que coadyuven en el proceso enseñanza-aprendizaje en el aula, por lo que en los últimos años el interés por el estudio de los estilos de aprendizaje entre alumnos universitarios ha ido creciendo, de acuerdo a investigaciones enunciadas por (Alonso y cols., 2012; Mosquera, 2017).

Se recomienda el modelo de Kolb, como una metodología en el ámbito de la investigación educativa, ya que permite establecer para cada unidad docente el patrón de referencias de sus estilos de predominantes de aprendizaje, pudiendo completarse en futuros estudios con un análisis longitudinal que determina la influencia que la edad puede desarrollar en las preferencias de los mismos estudiantes.

Se considera que cualquier metodología no puede estar cerrada a posibles innovaciones sino que cualquier variante que intervenga en el aprendizaje puede alterar la dinámica y evolución del mismo acto didáctico, proporcionando así un sinfín de posibilidades.

VIII. REFERENCIAS

- Albuérne, F. (2004). Estilos de aprendizaje y desarrollo: perspectiva evolutiva. En *Infancia y aprendizaje*. Journal for the study of education and development N° 67, p.19-34
- Alonso, C., Gallego, D., Honey P. (1994). Los estilos de aprendizaje. Procedimientos de diagnóstico y mejora. Bilbao: Mensajero; p. 55.
- Alonso, C. (2006). Estilos de Aprendizaje: Presente y Futuro. II Congreso de Estilos de aprendizaje. Universidad de Concepción. Concepción Chile, 4-6 enero 2006, p.33-42
- Alonso, C. (2001). Análisis y Diagnóstico de los Estilos de Aprendizaje de los Universitarios. Madrid: Universidad Complutense.
- Alonso, C., Gallego, P. Honey, (2012). Los estilos de aprendizaje Procedimientos de diagnóstico y mejora (Octava ed.). Bilbao: Mensajero. Recuperado el 12 de junio 2019 de: https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=2837536&pid=S0718-006201500040000300005&lng=es
- Bahamón, H. (2013). Cartilla Docente. El aprendizaje individual permanente: ¿Cómo lograr el desarrollo de esta capacidad de los estudiantes? Cartilla docente, publicaciones del CREA Universidad ICESI. P. 117. Recuperado el 26 de junio 2019 de: <http://studylib.es/doc/1731345/aprendizaje-individual-permanente.pdf>. Cuestionario Honey-Alonso de Estilos de Aprendizaje. Recuperado el 15 de junio 2019 de: <http://www.estilosdeaprendizaje.es/menuprinc2.htm>
- García E, Pascual F. (2004). Estilos de aprendizaje y cognitivos. En: Puente A. Estilos de aprendizaje y enseñanza. Madrid: CEPE, S.A. p. 66-74. Keefe, J. (2008). Aprendiendo Perfiles de Aprendizaje: manual de examinador. Documento que puede ayudarnos a entender mejor todo lo relacionado con el aprendizaje. Recuperado el 22 junio de 2019 de: <http://www.jlque.es/instrumentos.htm>.
- O'Connor, J., Seymour, J. (2003). Introducción a la PNL, Ed. Urano, México, p.111-114. Ortiz, A. y Canto, P. Estilos de aprendizaje y rendimiento académico en estudiantes de Ingeniería en México, Revista Estilos de Aprendizaje: 11(11), 1-12 (2013)
- Mosquera, I. (2017). Estilos de aprendizaje: clasificación sensorial y propuesta de Kolb. Educación | UNIR. Recuperado el 18 de junio 2019 de: <https://www.unir.net/educacion/revista/noticias/estilos-de-aprendizaje-clasificacion-sensorial-y-ropuesta-de-kolb/549201749973/>.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO IMPURIFICADO CON Eu^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

Marisela Alejandra Hernández Carrillo¹.

José Gilberto Torres Torres².

Cristino Ricardez Jiménez².

German. Pérez-Hernández³.

I. RESUMEN

El ZnO es un material semiconductor con un rendimiento de fotodegradación prominente que el ZnO sin impurificar. Las propiedades estructurales, ópticas, químicas, eléctricas y magnéticas del ZnO pueden ser modificados mediante la adición del material impurificante. La impurificación con tierras raras ha recibido mucha atención debido a la fotodegradación de contaminantes orgánicos. En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de ZnO y ZnO impurificado con Eu^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} en porcentajes de 1, 3 y 5 % por el método de hidrolisis forzada. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas la técnica de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) y análisis elemental (EDS). En todos los materiales sintetizados se obtuvo una estructura hexagonal tipo wurtzita con un tamaño promedio de grano de 10.5 y 53 nm. El análisis EDS corroboró la presencia del material impurificante en la síntesis de las nanopartículas de ZnO.

II. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es una consecuencia generada por el ser humano y que ha aumentado con respecto al crecimiento de la población. Las plantas industriales generan aproximadamente de 300-400 millones de toneladas de contaminantes anualmente. Esta cifra incluye contaminantes como pesticidas, fertilizantes, lodos tóxicos, productos farmacéuticos,

División Académica de Ciencias Básicas
cosméticos, pinturas y detergentes por mencionar algunos (Morasae Samadi, Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible photocatalysis, 2016)]. Para la fabricación de estos productos se utilizan surfactantes como el dodecilbencensulfonato de sodio siendo una molécula empleada en las industrias debido a sus excelentes propiedades de detergencia, se caracteriza por tener un grupo hidrofóbico e hidrofílico altamente soluble en agua. El Dodecilbencensulfonato sódico como se muestra en la Figura 1. Es un surfactante de tipo aniónico que presenta una estructura recalcitrante con un peso molecular de 348.48 mol^{-1} . La estructura molecular está formada por un anillo de benceno acoplado con una cadena alifática y un grupo sulfónico. El anillo de benceno y la cadena alifática proporcionan el comportamiento hidrófobo, mientras que el grupo sulfónico proporciona el comportamiento hidrófilo siendo una molécula modelo de contaminantes complejos (A.N., 2016).

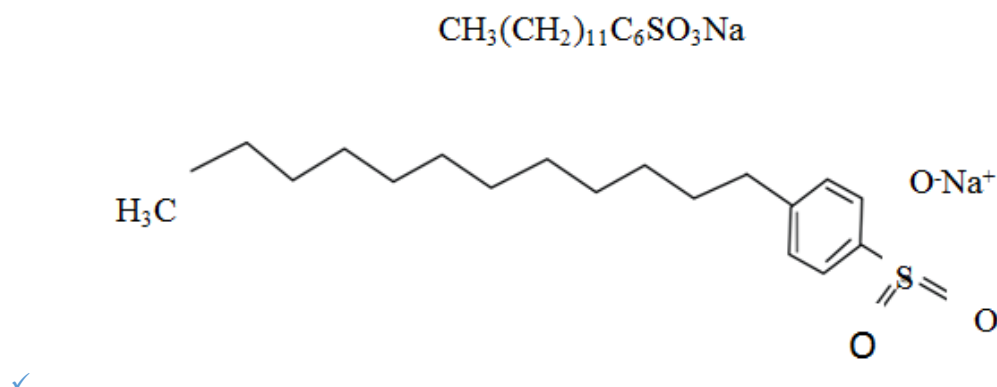


Figura. 1 Estructura molecular de SDBS

Debido a las características de la molécula no biodegradable puede permanecer durante largos periodos de tiempo, permitiendo la producción de nutrientes principalmente nitrógeno y fósforo y por consiguiente el crecimiento excesivo de algas. Esto conlleva a un problema de eutrofización provocando que el agua se torne turbia siendo este un color verde que impide el paso de la luz que permite el proceso natural de la fotosíntesis por el cual se produce oxígeno. La falta de oxígeno provoca la muerte de la vida acuática (Utkan Özdemir, 2011). Además de ser un problema ambiental y afectar a la salud del ser humano también afecta a la economía (Morgane Le Moal, 2019) (Alain Ménesguen, 2018), (Ping Zhang, 2018). Para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por surfactantes se emplean métodos físicos de precipitación, adsorción, floculación; métodos químicos de oxidación utilizando oxígeno, ozono NaOCl o H_2O_2 , como oxidante y métodos biológicos mediante la degradación aeróbica y anaeróbica. Estos métodos son de alto costo de operación y se requiere mucho tiempo de reacción y generan residuos sólidos considerándose un nuevo contaminante (Daghrir, 2016). Es por ello que recientemente se han empleado nuevas tecnologías para la descontaminación de aguas

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

residuales tales como la fotocatalisis, es un proceso avanzados de oxidación (PAO) que inicia cuando el material semiconductor absorbe fotones, una energía igual o superior a la brecha de banda, promoviendo la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo así un par electrón-hueco que reacciona con las moléculas de agua y oxígeno. Generando grupos OH y O₂ que son potentes oxidantes que degradan moléculas orgánicas (Ana L. Giraldo-Aguirre, 2015). Esta técnica emplea materiales semiconductores como el ZnO, material que continúa siendo un campo de estudio para aplicaciones tecnológicas en celdas solares, sensores, dispositivos electrónicos, fotocatalizadores, etc. (M. Salem, 2018) (Morasae Samadi, Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, 2016). Estas aplicaciones de ZnO se deben a su bajo costo, disponibilidad, fácil preparación, alta eficiencia cuántica, a la banda de energía, recombinación de portadores de carga, transparencia óptica, alta área de superficie, actividad electroquímica, facilidad de transferencia de electrones durante las reacciones fotocatalíticas. En la literatura, se han descrito diferentes técnicas para sintetizar ZnO tales como el método sovotermal (Yan-Xiang Wang, 2011; Mei-Liang Zhou, 2013) y las reacciones hidrotérmicas (Shuaishuai Ma, 2011), la radiación de micro onda, la combinación de ultrasonidos y microondas (Sin Tee Tana, 2016; J. Arul Marya, 2016) y el método sol-gel (U.P.S. Gahlaut, 2016; H. Aydina, 2016). Sin embargo, estos métodos dan como resultado ZnO en dimensiones nanométricas, pero se asocian con tratamientos a alta temperatura, largos tiempos de preparación, uso de equipos sofisticados, solventes tóxicos. Es por ello que existe la necesidad de buscar otras alternativas para la obtención de nanoestructuras ZnO (Udayabhanu, 2016). En el presente trabajo de investigación se sintetizó fotocatalizadores basados en ZnO por la técnica de hidrólisis forzada antes descrita para la degradación de dodecilsulfonato sódico (M.A. Hernández-Carrillo, 2018).

III. OBJETIVOS Y METAS

Impurificar y caracterizar fotocatalizadores de ZnO para la degradación de contaminantes en aguas residuales a nivel laboratorio.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Las nanopartículas de ZnO y ZnO impurificado con Eu^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} en porcentajes de 1,3 y 5 % se realizó aplicando el método de hidrólisis forzada partiendo ZnAc_2 ($\text{Zn}(\text{OOC-CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99%, Sigma–Aldrich) usando NaOH (99%, J. T. Baker), Etanol (99.5%, J. T. Baker) como solvente y H_2O desionizada ($18\text{M}\Omega\text{ cm}$). como agente de nucleación. La caracterización estructural se realizó utilizando un difractómetro de rayos X de la marca Brucker AXS, modelo D2 phaser. Se empleó radiación de Cu $K\alpha$ con longitud de onda $\lambda=1.5406\text{ \AA}$. Con $2\theta=20\text{--}80^\circ$. La banda de energía se determinó mediante los espectros de adsorción obtenidos de un UV-VIS SHIMADZU UV-2600.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

✓ 5.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción obtenidos en el análisis de difracción de rayos X observados en la Figura 2a. corresponden a una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con planos característicos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202). No hay señales que indiquen la formación de otra fase cristalina, se le puede atribuir a la cantidad de impureza agregada, el aumento en la intensidad de los picos de difracción observados en el plano (101) se debe a una mejor cristalinidad al impurificar el ZnO, en la Figura. 2b, se puede notar un ligero desplazamiento a la izquierda de los planos con respecto al ZnO lo que posiblemente indica la sustitución de Zn^{2+} con los iones impurificados en la red cristalina, esto se ve relacionado con el tamaño de los radios iónicos del ion Eu^{3+} (0.94 Å), Gd^{3+} (0.93 Å), Sm^{3+} (1.098 Å), es mayor que el radio del ion Zn^{2+} (0.74 Å) lo que provoca una ligera expansión en el volumen de la celda unitaria (Miaoling Huang, 2019) (Yanqing Zong, 2014). El tamaño promedio de grano fue determinado usando la ecuación de Scherrer, para el plano (101) encontrando valores de 12.9 nm para el ZnO, ZnO: Eu de 11.9-13.8 nm, ZnO: Gd de 10.5-16 nm y ZnO: Sm con valores de 12.8-53 nm. La disminución en el tamaño de partícula favorece a las vacancias de oxígeno sobre la superficie, las vacancias de oxígeno pueden interactuar con el oxígeno absorbido sobre la superficie de ZnO para atrapar los fotoelectrones dando lugar a la formación simultánea de los grupos OH Y O_2 mejorando la actividad fotocatalítica.

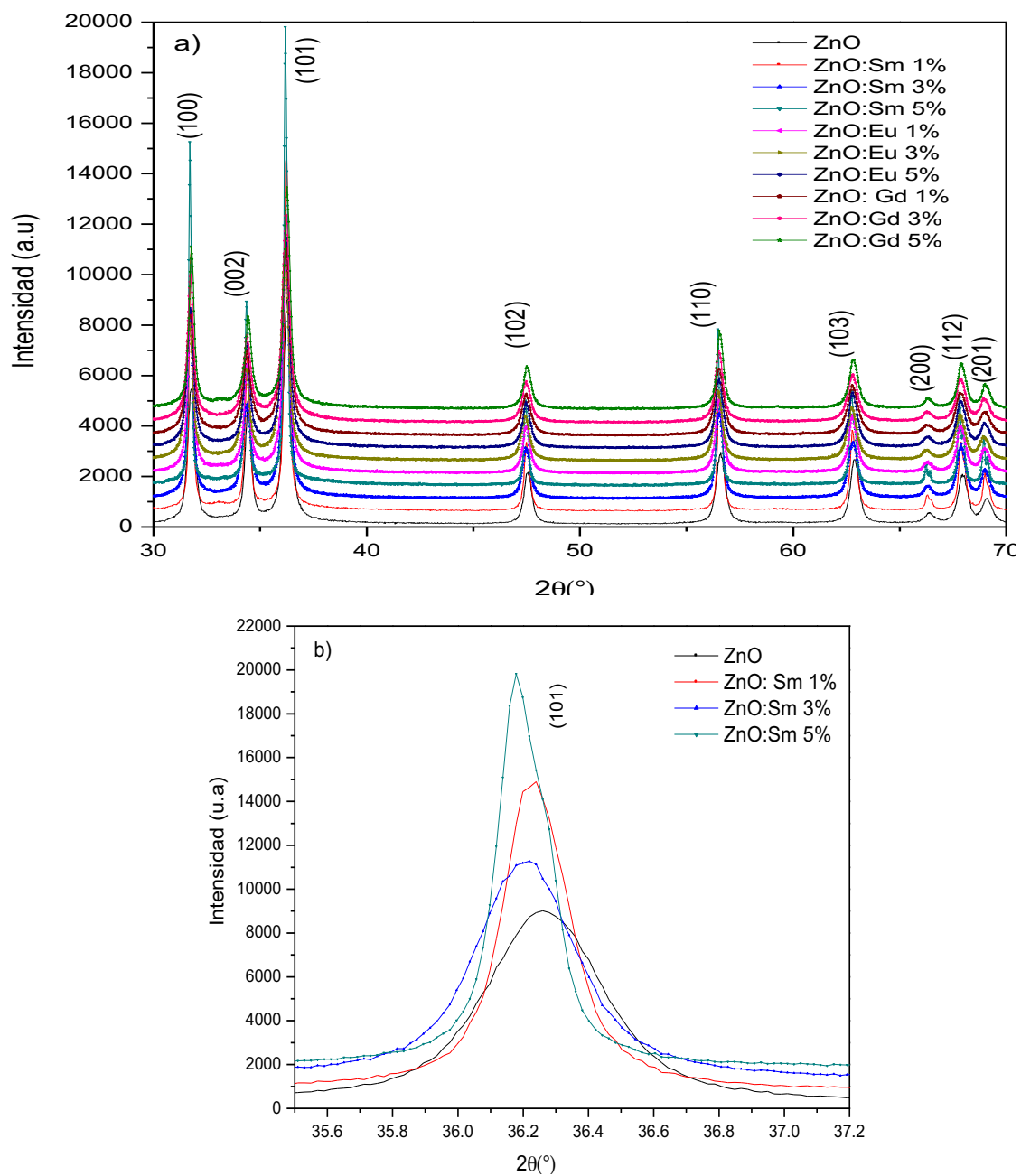


Figura 2. a) difracción de rayos X de ZnO y ZnO: Sm, Eu, Gd 1,3 y 5%, b) ZnO y ZnO:Sm 1,3 y 5%

✓ **5.2. Propiedades ópticas**

Para determinar los valores de intervalo de banda de los catalizadores de ZnO y ZnO:Sm 1,3,5% se realizaron mediciones de absorbancia en equipo UV-vis se analizó en la región de 200-800 nm utilizando BaSo₄ como blanco. En la Figura 3. Los valores de la banda prohibida de ZnO Y ZnO impurificado con Eu, Gd y Sm en porcentajes de 1,3 y 5 % estaban en el rango de 3.12-3.22 eV. Se notó un ligero aumento con el incremento y la concentración del material impurificante. Este aumento se le puede atribuir a la disminución en el tamaño de cristal y a defectos estructurales como las vacancias de oxígeno que provocan cambios en los niveles de Fermi hacia la banda de conducción (Petronela Pascariu, 2019).

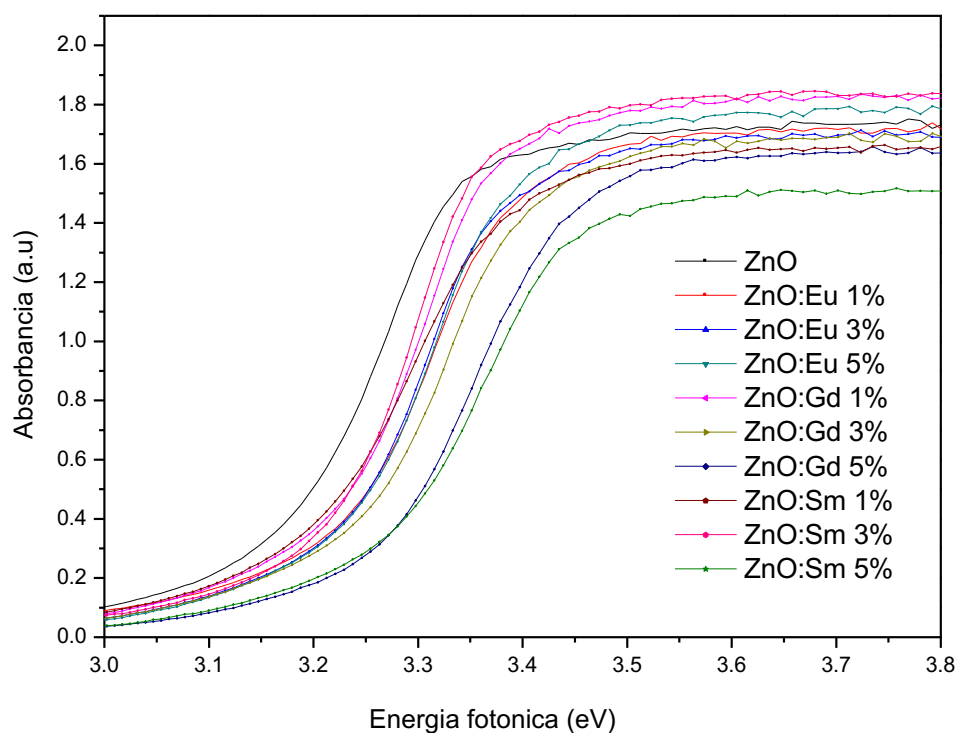


Fig 3. a) Absorbancia de ZnO y ZnO: Sm, Eu, Gd 1,3 y 5%,

✓ **5.3. Análisis elemental EDS**

Para determinar la presencia de los iones impurificantes en las nanopartículas de ZnO se realizó un análisis elemental de la superficie de las muestras. En la Figura 3 se muestra el espectro de EDS típico que confirma la presencia de elementos de zinc, oxígeno y Sm en la formación de nanopartículas de óxido de zinc impurificado.

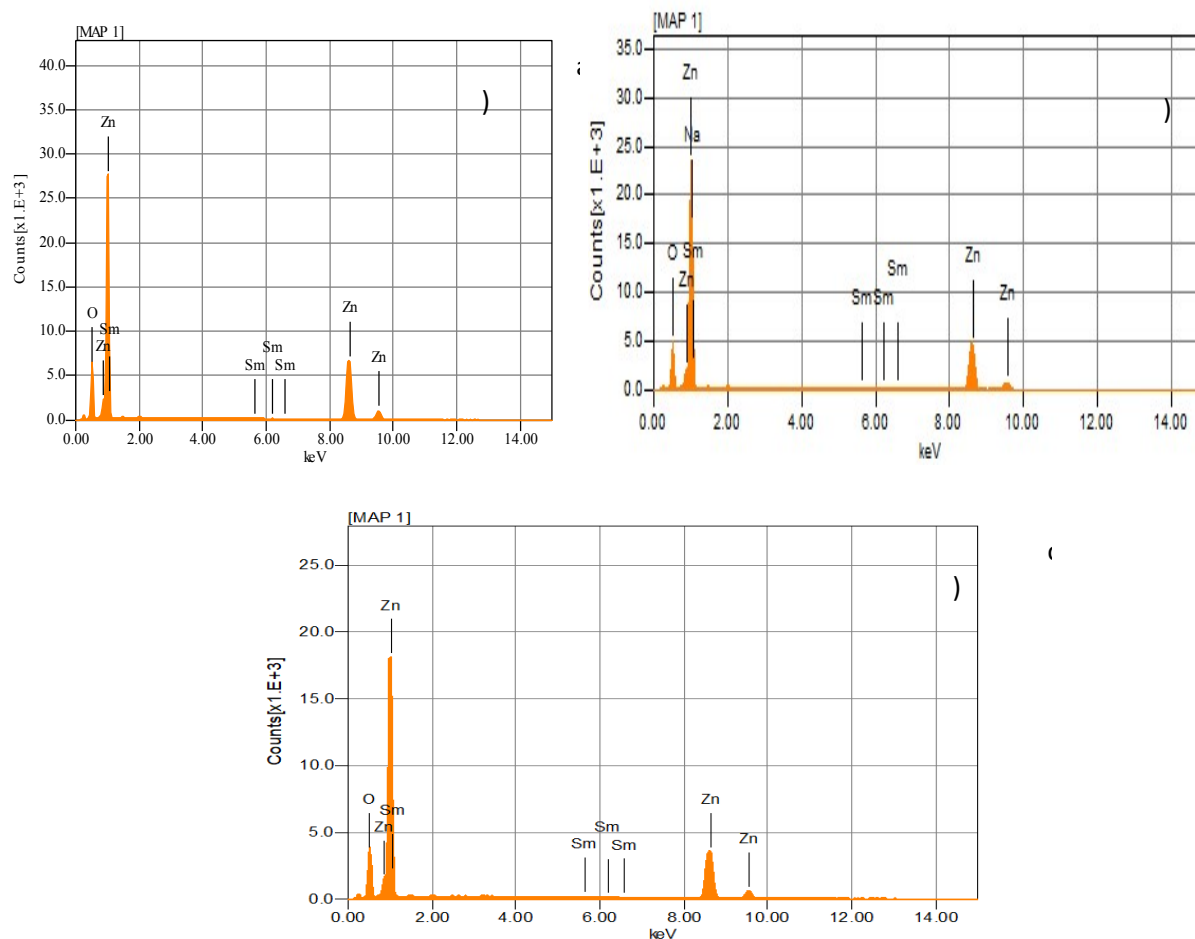


Figura 4. Análisis EDS de a) ZnO:Sm 1%, ZnO:Sm 3%, ZnO:Sm 5%.

VI. CONCLUSIÓN

Las nanopartículas de ZnO y ZnO: Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺ al 1,3 y 5 % se sintetizaron por el método de hidrólisis forzada, se obtuvieron tamaños de nanopartículas entre 10.5-53 nm. La disminución en el tamaño de partícula favorece a las vacancias de oxígeno sobre la superficie, las vacancias de oxígeno pueden interactuar con el oxígeno absorbido sobre la superficie de ZnO para atrapar los fotoelectrones dando lugar a la formación simultánea de los grupos OH y O₂ lo cual mejora actividad fotocatalítica de los materiales. Los análisis de difracción de rayos X revelaron que al impurificar el ZnO mantiene la estructura hexagonal tipo wurtzita. Los valores de la banda prohibida se determinaron utilizando los espectros de absorbancia, estos valores se encontraron en el rango de 3.12-3.22 eV. Como ya ha sido demostrado en otros trabajos, la degradación fotocatalítica no solo depende del valor de banda prohibida sino de la aglomeración de las nanopartículas en la superficie lo que hace que estos materiales sean candidatos idóneos para reacciones de degradación por fotocatalisis y que son dañinas al medio ambiente.

IX. REFERENCIAS

- A.N., G. (2016). Application of Taguchi Method for Electron-photon Degradation of SDBS Anionic Surfactant. *Global Nest*, 79-88.
- Alain Ménesguen, G. L. (2018). Modelling the marine eutrophication: A review. *Science of the Total Environment*, 339-354.
- Ana L. Giraldo-Aguirre, E. D.-E.-A.-G.-P. (2015). TiO₂ photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: Evaluation of matrix components, experimental parameters degradation pathways and identification of organics by-products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 95-103.
- Brigitte Vinçon-Leite a. (2019). Modelling eutrophication in lake ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 2985-3001.
- Daghrir, K. J. (2016). Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment process. *Environmental Science and Pollution Research*, 3195-3216.
- H. Aydina, C. A.-G. (2016). Refractive index dispersion properties of Cr-doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. *Optik*, 127, 1879-1883.
- Hadi Ahmari, S. Z. (2018). Experimental investigation of new photocatalytic continuous coaxial cylinder reactor for elimination of linear alkylbenzene sulfonic acid from waste water using nanotechnology. *Journal of molecular*, 165-171.
- J. Arul Marya, J. J. (2016). Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial properties of Ce-Cu dual doped ZnO nanostructures. *Optik*, 127, 2360-2365.
- M. Salem, S. A. (2018). Photoelectrochemical and optical properties tuning of graphene-ZnO nanocomposites. *Journal of Alloys and compounds*, 982-987.
- M.A. Hernández-Carrillo, R. T.-R.-M.-M.-B.-F.-P.-D.-H. (2018). Eu-modified ZnO nanoparticles for applications in photocatalysis. *Catalysis today*.

- Mei-Liang Zhou, Y.-X. T.-M. (2013). Plant Hairy Roots for Remediation of Aqueous Pollutants. *Plant Molecular Biology Reporter*, 31, 1-8.
- Miaoling Huang, S. W. (2019). Intense red electroluminescence from ZnO: Sm³⁺/Tb³⁺ LED by efficient energy transfer from Tb³⁺ to Sm³⁺. *Journal of Luminescence*, 243-247.
- Morasae Samadi, M. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible photocatalysis. *Thin Solid Films*, 2-19.
- Morasae Samadi, M. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2-19.
- Morgane Le Moal, C. G.-O. (2019). Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Science of the Total Environment*, 1-11.
- Petronela Pascariu, C. C. (2019). Novel rare earth (RE-La, Er, Sm) metal doped ZnO photocatalysts for degradation of Congo-Red dye: Synthesis, characterization and kinetic. *Journal of Environmental Management*, 225-234.
- Ping Zhang, Y. L. (2018). Sorption and desorption characteristics of anionic surfactants to soil sediments. *Chemosphere*, 1183-1192.
- Shuaishuai Ma, R. L. (2011). Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 730-740.
- Sin Tee Tana, C. H. (2016). Microwave-assisted hydrolysis preparation of highly crystalline ZnO nanorod array for room temperature photoluminescence-based CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 304-312.
- U.P.S. Gahlaut, V. K. (2016). Highly luminescent ultra small Cu doped ZnO nanostructures grown by ultrasonicated sol-gel route. *Optik*, 127, 4292-4295.
- Udayabhanu, G. N. (2016). Green, non chemical route for the synthesis of ZnO superstructures, Evaluation of its applications towards Photocatalysis, Photoluminescence and Bio-sensing. *Crista Growth Desing.*, 2-40.
- Utkan Özdemir, B. Ö. (2011). Modeling adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) onto polyaniline (PANI) by using multi linear regression and artificial neural networks. *Chemical Engineering Journal*, 183-190.
- Victor Y. Zenou, S. B. (2018). Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO₂ anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis. *Materials Characterization*, 287-296.
- Yanqing Zong, Z. (2014). Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 10375-10382.
- Yan-Xiang Wang, J. S. (2011). A CTAB-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders. *Ceramics International*, 37, 3431-3436.

LOS DIAGRAMAS ECOLÓGICOS EN EL ANÁLISIS DE LA SUSTENTABILIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS: APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN VERDE DE ARIL,METILCETONAS

Carlos Ernesto Lobato García^{1*}

Alam Yair Hidalgo de los Santos¹

Nancy Romero Ceronio¹

Luis Fernando Roa de la Fuente¹

Abraham Gómez Rivera¹

I. RESUMEN

Se presenta la construcción de diagramas ecológicos como elementos de apoyo para visualizar de manera más clara las medidas preventivas y correctivas necesarias para el buen desarrollo de un proceso de síntesis. Tomando como reacción modelo la oxidación de aril,metilcetonas a ácidos carboxílicos, empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante, la construcción de los diagramas de flujo corroboró que: condiciones drásticas de reacción (como lo es el calentamiento a reflujo) no favorecen una aproximación a la química verde.

II. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de procesos sintéticos ecológicamente más amigables en un contexto de química verde, representa actualmente un paradigma importante para considerar nuevas propuestas para la obtención de compuestos orgánicos.

Las premisas generales de la química verde como son: uso alternativo de fuentes de energía, minimización de procesos de separación, empleo de sustancias poco contaminantes y de fácil degradación, entre otras directrices, marcan la tendencia experimental actual (Osorio, R.

¹ DACB-UJAT

* e-mail: carlos.lobato@ujat.mx

& Di Salvo, A, 2008), sin embargo es todavía difícil conseguir el cumplimiento de todos los postulados y sucede entonces que se han propuesto más bien aproximaciones, más o menos cercanas, a un proceso sintético idealmente ecoamigable (Morales-Galicia, M. *et al*, 2011).

Por otro lado, para que exista un manejo ambientalmente adecuado de las sustancias químicas, se requiere: conocer su peligrosidad y la posibilidad de riesgos implicados en su manipulación, establecer con antelación medidas preventivas y correctivas ante la posibilidad de accidentes en su manejo y, considerar mecanismos eficientes de comunicación de estos aspectos de manipulación y cuidados, necesarios para la correcta utilización de las sustancias químicas (Yarto, M. *et al*, 2004).

Aplicando lo anterior a un proceso sintético, se tiene que la construcción de diagramas de flujo (conocidos como diagramas ecológicos) constituye una manera esquemática útil y de fácil aplicación para representar la serie de pasos involucrados en el proceso, incluyendo además las consideraciones necesarias para la manipulación de los reactivos y productos así como la disposición de los residuos generados (Loayza Pérez, 2005).

Con lo anterior, se llevó a cabo la construcción de diagramas ecológicos en una serie de oxidaciones de aril,metilketonas para la obtención de ácidos carboxílicos, empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante (Hidalgo-de los Santos, 2018). El esquema general de este proceso se presenta en la figura 1.

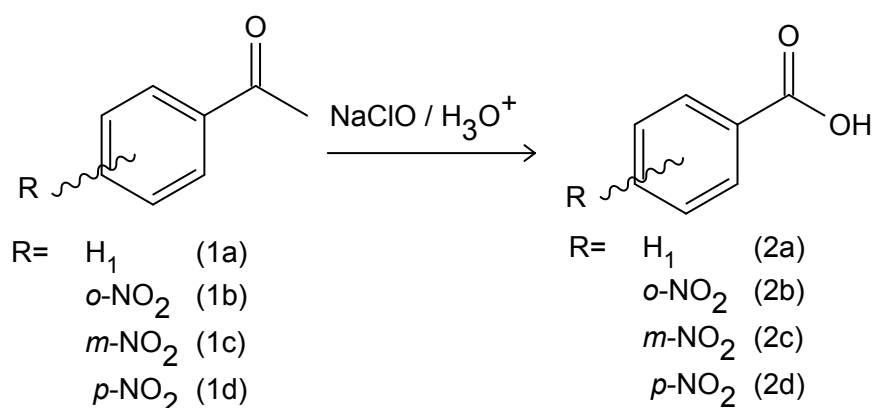


Figura 1. Esquema general para la oxidación de aril,metilketonas (modificado de Hidalgo-de los Santos, 2018).

III. OBJETIVOS Y METAS

III.1. Objetivos

III.1.1. Objetivo general

- Contribuir al enfoque verde desarrollado por el Cuerpo Académico “Química Orgánica” de la UJAT aprovechando la utilidad de los diagramas ecológicos en el análisis de las secuencias sintéticas realizadas.

III.1.2. Objetivo específico

- Aplicar la estrategia de construcción de diagramas ecológicos sobre la reacción de oxidación de aril,metilcetonas.

III.2. Meta

- Obtener los diagramas ecológicos de cuatro reacciones de oxidación de aril,metilcetonas para la obtención de ácidos carboxílicos, empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1. Procedimiento para la oxidación de aril,metilcetonas

La reacción de oxidación de aril,metilcetonas con hipoclorito de sodio para la obtención de ácidos carboxílicos fue realizada previamente por este grupo de trabajo (Hidalgo-de los Santos, 2018). En términos generales, se efectuaron variaciones a los procedimientos sintéticos modificando las proporciones estequiométricas entre los diferentes sustratos (compuestos **1a-d**) y el agente oxidante (NaClO); además, se probaron diferentes fuentes de energía (convencionales y no convencionales), todo ello con la finalidad de optimizar el rendimiento para cada uno de los ácidos carboxílicos (compuestos **2a-d**) los cuales fueron caracterizados fisicoquímica y espectroscópicamente. Una vez optimizada cada una de las reacciones de oxidación, se procedió a ponderar su valor en la ecoescala de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura (Van Haken, K. *et al*, 2006).

IV.2. Procedimiento para la construcción de los diagramas ecológicos

A partir de los datos obtenidos para la optimización de las reacciones de oxidación de los compuestos **1a-d**, se procedió a la construcción de diagramas ecológicos, elaborando esquemas mediante la representación de los pasos seguidos en la síntesis y considerando los aspectos relativos a seguridad y manipulación de los reactivos (Castro-Calleja, M.T. & Torres-Pérez, D., 2011). Para cada uno de los pasos descritos, se utilizó un código de colores para representar esquemáticamente el grado de aproximación a un proceso ecoamigable, tomando como referencia el color rojo (RGB: 237, 28, 37) como el más alejado de la química verde y el color verde (RGB: 79, 174, 50) como el más representativo de este paradigma, pasando por amarillo

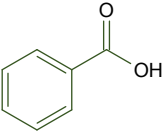
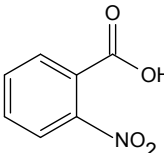
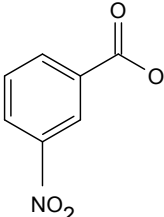
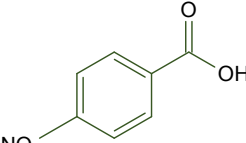
Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
(RGB:255,237,0) este espectro de colores marca el grado de aproximación a un enfoque de química verde (Vargas-Rodríguez, Y. *et al*, 2016).

V. RESULTADOS

V.1. Oxidación de aril,metilcetonas

La optimización de la oxidación de los compuestos **1a-d** se presenta en la tabla 1 y la tabla 2 muestra la caracterización por RMN de ^1H de los compuestos **2a-d**.

Tabla 1. Resumen de la oxidación de los compuestos **1a-d** a los ácidos carboxílicos **2a-d** por hipoclorito de sodio.^a

Compuesto obtenido	Condiciones de reacción	Rendimiento / Apariencia (p.f.)	Valor en ecoescala
2a 	2.0 eq de NaClO Solvente:agua/etanol Agitación a temperatura ambiente por 50 minutos Acidulación con HCl 5% Recristalización	98% Sólido blanco (123°C)	82
2b 	2.0 eq de NaClO Solvente:agua/etanol Agitación a temperatura ambiente por 50 minutos Acidulación con HCl 5% Recristalización	97% Sólido amarillo (145°C)	82
2c 	2.0 eq de NaClO Solvente:agua/etanol Agitación a reflujo por 30 minutos Acidulación con HCl 5% Recristalización	80% Sólido blanco (140°C)	73
2d 	2.0 eq de NaClO Solvente:agua/etanol Agitación a temperatura ambiente por 30 minutos Acidulación con HCl 5% Recristalización	68% Sólido amarillo (234°C)	67

a) Construcción propia a partir de los datos de Hidalgo-de los Santos, 2018

Tabla 2. Resumen de la caracterización por RMN de ^1H de los compuestos **2a-d**.^a

Compuesto	Señales en RMN de ^1H ^b
2a	8.02 (2H, t, J=6 Hz), 8.15 (1H, t, J=6 Hz), 8.68 (2H, t, J= 6 Hz), 12.09 (1H, ancha)
2b	7.19 (2H, s), 7.63 (1H, m), 7.82 (1H, m), 10.9 (1H, ancha)
2c	7.66 (1H, t, J= 6 Hz), 8.41 (2H, q, J= 6), 8.89 (1H, s), 11.5 81H, broad)
2d	8.47 (4H, m), 11.10 (1H, ancha)

a) Construcción propia a partir de los datos de Hidalgo-de los Santos, 2018

b) Experimentos de RMN de ^1H (600 MHz): Equipo Bruker Advance-600. Disolvente CDCl_3 . Desplazamientos químicos en ppm y referidos a TMS. Multiplicidad: t=triplete, s=singulete, m=múltiple, q=cuarteto.

- V.2) Diagramas ecológicos para la oxidación de aril,metilcetonas

Dadas las similitudes en los procedimientos, se construyeron dos diagramas ecológicos: uno para representar los procedimientos de oxidación para la obtención de los compuestos **2a** y **2b** (figura 2) y otro para representar los procedimientos para la obtención de los compuestos **2c** y **2d** (figura 3).

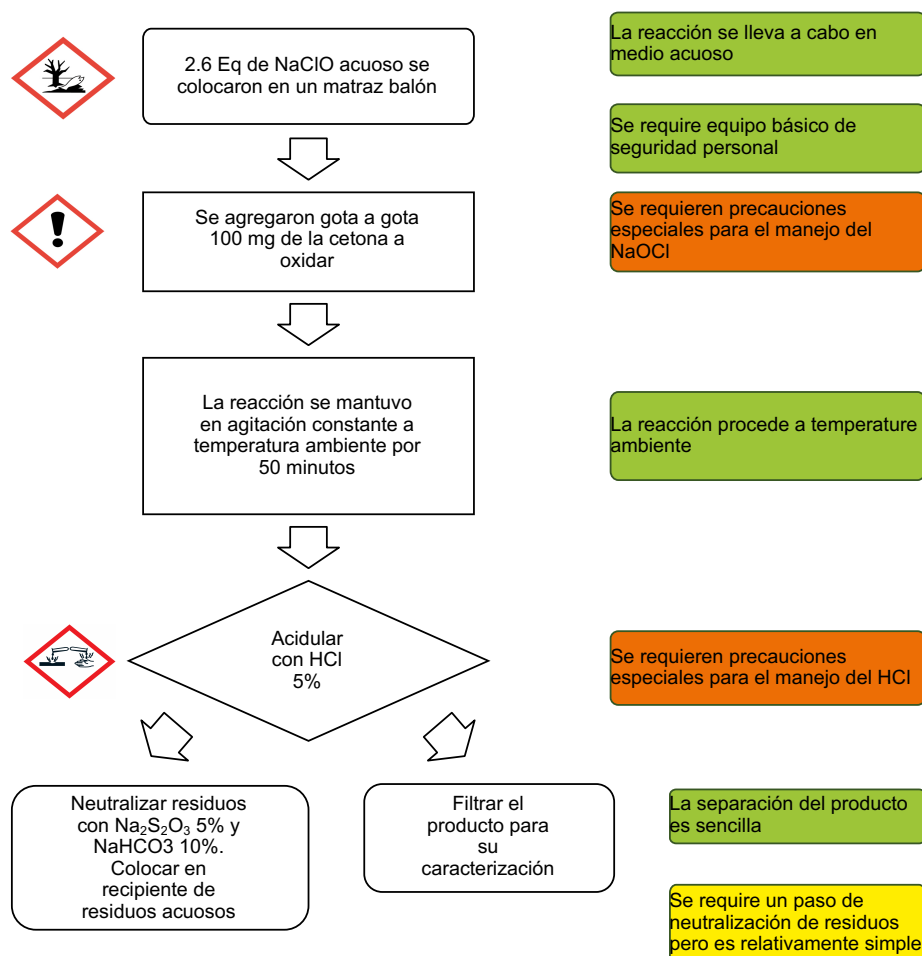


Figura 1. Diagrama ecológico para la síntesis de los compuestos **2a-b**

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

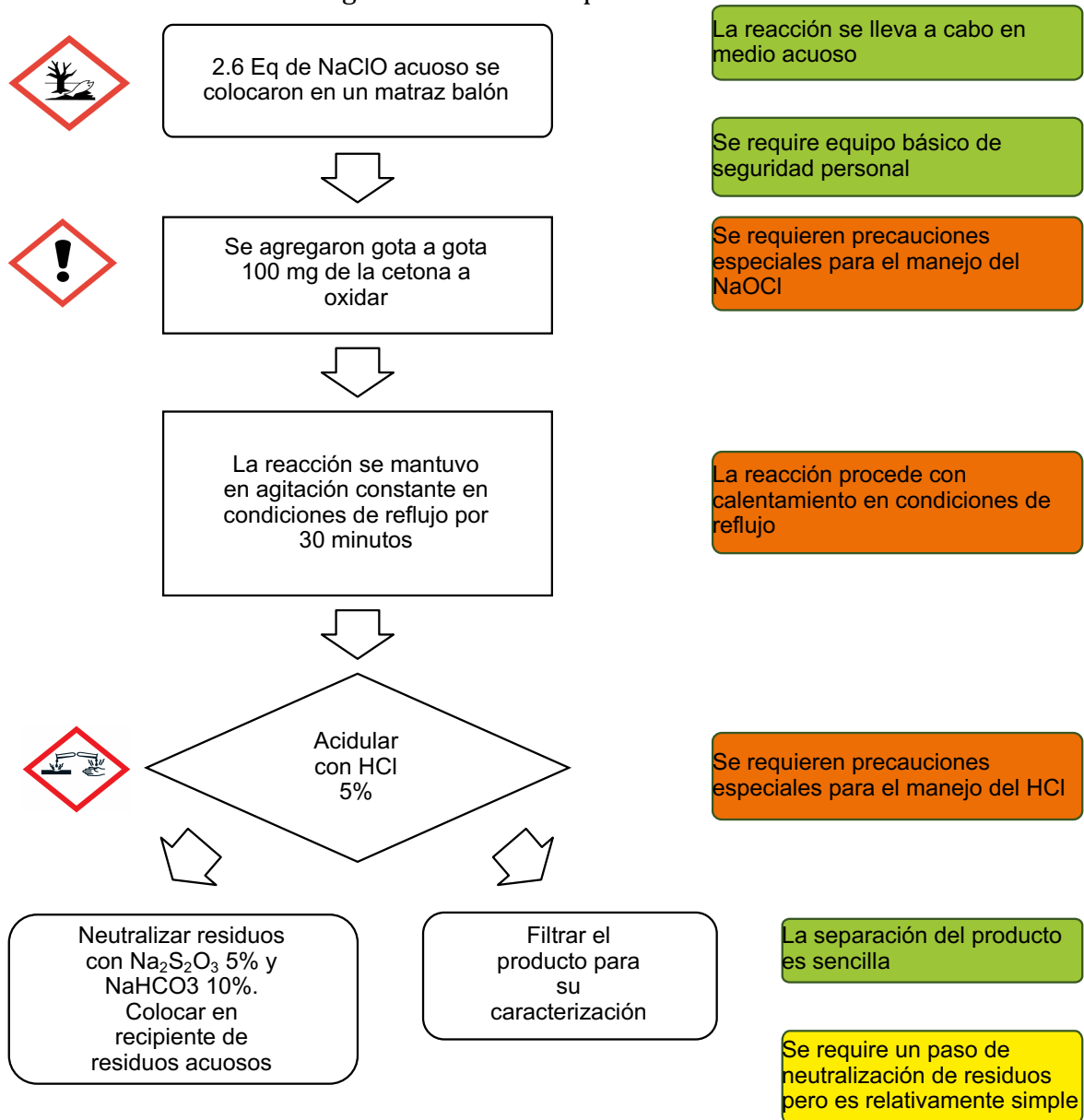


Figura 2. Diagrama ecológico para la síntesis de los compuestos **2c-d**

VI. DISCUSIÓN

La oxidación de aril,metilcetonas **1a-d** procedió con buenos rendimientos para la obtención de los ácidos carboxílicos **4a-d**, tal y como se observa en la tabla 1. Los productos fueron caracterizados fisicoquímica y espectroscópicamente y los datos obtenidos coinciden con lo reportado en la literatura y para las estructuras esperadas, como se consigna en las tablas 1 y 2 (Hidalgo-de los Santos, 2018). La construcción de los diagramas ecológicos se simplificó en virtud de que los procedimientos empleados para las cetonas **1a** y **1b** fueron similares en cuanto a que ambos se realizaron a temperatura ambiente (figura 1), mientras que los procedimientos de oxidación de las cetonas **1c** y **1d** se realizaron con calentamiento en condiciones de reflujo (figura 2).

En el diseño de los dos diagramas ecológicos se colocó la secuencia de pasos empleada, indicando mediante rombos de seguridad (Mora-Barrantes *et al*, 2012) las precauciones especiales a seguir en pasos específicos. Así por ejemplo, el manejo del hipoclorito de sodio requirió el rombo de seguridad que indica su toxicidad al medio ambiente (específicamente los sistemas acuáticos) y el uso del ácido clorhídrico llevó marcado su carácter corrosivo. De manera general se incluyó también el rombo de precauciones para el uso de equipo básico de seguridad (como son: uso de campana, bata de laboratorio y lentes de seguridad).

Este diagrama de pasos con las indicaciones de seguridad se complementó con la columna de comentarios que se colocó en el lado izquierdo del diagrama, en donde se realizaron las anotaciones correspondientes al grado de aproximación al paradigma de química verde del proceso.

El uso del código de colores de rojo-amarillo-verde permitió una visualización más clara de esta aproximación. Aspectos positivos y que dirigieron las reacciones hacia la química verde son el hecho de que se llevaron a cabo en sistemas acuosos y que los procesos de purificación fueron sencillos (filtración directa). Una alerta intermedia estuvo dada por el hecho de que fue necesario el tratamiento posterior de los residuos generados y alertas más severas estuvieron referidas a las precauciones en el manejo de reactivos específicos.

Sin embargo, la diferencia fundamental entre ambos diagramas estuvo dada por el hecho de que los procedimientos de oxidación de **1a-b** se realizaron a temperatura ambiente, lo cual

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
representa una mejor aproximación a la química verde que aquellos procesos que requieren calentamiento (Pájaro-Castro et al, 2011); caso contrario ocurrió en la oxidación de **1c-d** en donde las condiciones de reflujo llevaron a colocar en el respectivo diagrama ecológico una anotación en color rojo.

Es pertinente señalar que la construcción de los diagramas ecológicos es consistente con los valores de ecoescala que se determinaron previamente a este trabajo y que se muestran en la tabla 1. De acuerdo con los valores de ecoescala, los procedimientos de oxidación para **1a** y **1b** pueden considerarse como excelentes en un contexto de química verde (> 75 puntos de ecoescala), mientras que los procedimientos de oxidación para **1c** y **1d** son apenas aceptables, pues se ubican en el rango de 50 a 75 puntos de ecoescala.

VII. CONCLUSIONES

Se realizó la construcción de los diagramas ecológicos para la oxidación de aril, metilcetonas para la obtención de ácidos carboxílicos empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante. Estas reacciones habían sido optimizadas previamente por este grupo de trabajo y a partir de las reacciones optimizadas se procedió a diseñar el diagrama de flujo correspondiente, con las anotaciones de seguridad y las valoraciones pertinentes, empleando un código de colores para expresar el grado de aproximación a la química verde de los procedimientos empleados. Mediante el uso de este tipo de diagramas se apoya visualmente el conocimiento necesario en las medidas preventivas y correctivas que deben realizarse alrededor de un proceso de síntesis orgánica y se tiene un complemento visual adecuado y consistente con otras valoraciones como lo es la ecoescala, para valorar qué tanto se está aplicando a la química verde en el desarrollo de procesos ecoamigables.

VIII) REFERENCIAS

- Castro-Calleja, M. T. y Torres-Pérez, D. (2001). Introducción del enfoque ecológico en los laboratorios de química analítica básica. *Rev. Cubana de Química*, 23 (3), 24-33.
- Hidalgo de los Santos, A. (2018). Estudio de la oxidación de arilcetonas mediante química verde. México: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas. Tesis de Licenciatura en Química.
- Loayza Pérez, J. E. (2005). Gestión de Residuos en los laboratorios de química. *Revista de la Sociedad Química de Perú*, 73 (4), 259-266.
- Mora Barrantes, J. C., Piedra Marín, G., Benavides Ramírez, D., Ruepert Ruepert C. (2012). Clasificación de reactivos químicos en los laboratorios de la Universidad Nacional. *Tecnología en Marcha*, 25(3), 50-57.
- Morales Galicia, M. L., Martínez, J. O., Reyes-Sánchez, L. B., Martín Hernández, O., Arroyo Razo, G. A., Obaya Valdivia, A., Miranda Ruvalcaba, R. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? *Educ. Quím.*, 22(3), 240-248.
- Osorio, R. y Di Salvo, A. (2008). Química verde: Un nuevo enfoque para las actividades experimentales de química. *Multiciencias*, 8, 11-17.
- Van Haken, K. J., Strekowski, L., Patiny, L. (2006). EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. *Beilst. J. Chem.*, 2(1), 3-9.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya Valdivia, A., Lima Vargas, S., Hernández Escamilla, A., Miranda Ruvalcaba, R., Vargas Rodríguez, G. I. (2016). El diagrama de flujo como semáforo de seguridad ecológica de los experimentos de laboratorio. *Educ. Quím.*, 27, 30-36.
- Yarto, M., Gavilán, A., Martínez, M. A. (2004). La química verde en México. *Gaceta Ecológica*, 72, 35-44.

OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL PROPANO UTILIZANDO $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Y RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Gissell Alejandra Reguero Márquez

Durvel de la Cruz Romero

Manuel Octavio Fuentes Torres

Héctor Martínez García

Nayi Cristel Castillo Gallegos

I. RESUMEN

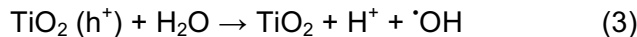
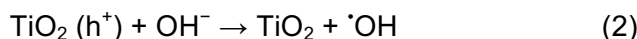
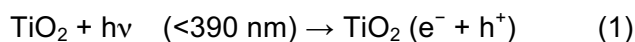
Se realizó la síntesis y el estudio de materiales semiconductores $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para la oxidación fotocatalítica del propano. El TiO_2 , se sintetizó utilizando el método sol-gel [1] y la síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación de la melamina [2]. Estos materiales se mezclan y tratan térmicamente para obtener la formación de heterouniones de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ al 1, 3, 5, 10 y 20 % en peso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Los materiales fueron caracterizados por técnicas como, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Uv-Vis, fisisorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB). Finalmente, se evaluó su actividad fotocatalítica para la oxidación del propano utilizando un cromatógrafo Clarus 500 Perkin Elmer con detector TCD, se colectaron muestras de 2 μl durante 4 horas de reacción. Los resultados mostraron que los materiales con mayor actividad fotocatalítica son los que contienen 5 y 10% en peso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y sintetizados con radiación ($\text{TiO}_2\text{-gC}_3\text{N}_4$ 5% Con/Rad), estos materiales alcanzaron el 100% de fotodegradación del propano en una proporción de 3 y 4 veces más rápido en comparación con los materiales $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ con porcentajes extremos (1, 2 y 20% en peso) de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

II. INTRODUCCIÓN

Dentro de la fotocatálisis heterogénea se han realizado diversas investigaciones en las últimas décadas y se han logrado avances notables en este tema, pero todavía hay algunos problemas

que deben aclararse para explotar todo el potencial de este proceso [3]. Las limitaciones de los procesos fotocatalíticos en diseños a gran escala se asocian principalmente con una baja eficiencia de iluminación (limitaciones de transferencia de fotones) en un contacto limitado entre el catalizador activado y los contaminantes/reactivos (limitaciones de transferencia de masa) [3–6].

Para el caso de la degradación en fase gaseosa de los contaminantes por TiO_2 ocurre principalmente a través de la descomposición oxidativa por el radical $\text{OH}^\cdot$, que puede generarse a partir del agua bajo irradiación ultravioleta (UV) (<390 nm) en presencia de TiO_2 , como se muestra en las ecuaciones (1-3) [7,8].



En las reacciones fotocatalíticas anteriores, se puede lograr una alta eficiencia de reacción; sin embargo, la dependencia de las reacciones sobre la humedad relativa sigue siendo alta [9,10]. En este trabajo, la molécula en estudio se encuentra diluida; el propano en aire hasta una humedad relativa (vapor de agua) elevada 97% para realizar una fotocatalisis efectiva y lograr una alta eficiencia de reacción.

Por otro lado, las nanoestructuras basadas en $\text{TiO}_2\text{-gC}_3\text{N}_4$ están emergiendo como candidatos ideales para una variedad de aplicaciones fotocatalíticas energéticas y ambientales [11], tales como la degradación de contaminantes y reducción de dióxido de carbono, hasta la fecha la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 sigue siendo limitada debido a la alta tasa de recombinación de los pares electrones-huecos fotogenerados. Por lo que, en este trabajo de investigación se realizó la síntesis de fotocatalizadores compuestos de $\text{TiO}_2\text{-gC}_3\text{N}_4$ para analizar los resultados en la degradación de propano.

III. OBJETIVOS Y METAS

Objetivo

- Desarrollar un material compuesto de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, estudiando el efecto de los parámetros del proceso en las propiedades del material, para la degradación de propano mediante fotocátalisis.

Metas

- Sintetizar el material $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediante la policondensación de la melamina.
- Sintetizar los materiales compuestos de TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediante método de impregnación de alcoholes.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados mediante la degradación del propano.

IV.-MATERIALES Y MÉTODOS

- Síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Se sintetiza $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación de la melamina en un sistema cerrado para evitar la sublimación de la melamina.

Se agregan 10 g de polvo de melamina en un crisol con cubierta, y se calienta a 400, 450, 500, 550 y 600 °C en una mufla durante 2 h respectivamente a una velocidad de calentamiento de 9 °Cmin⁻¹.

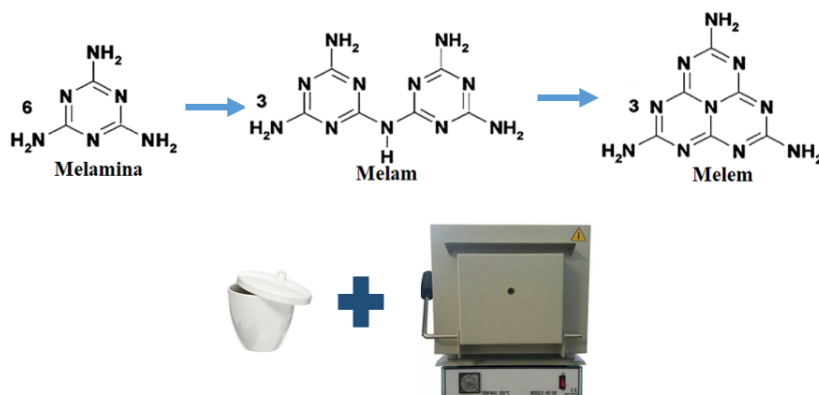
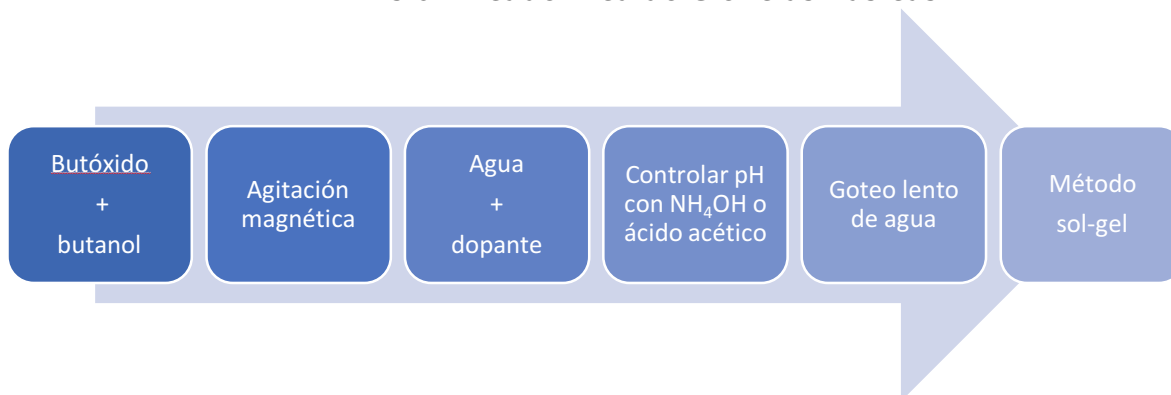


Figura 1. Diagrama de síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

- Síntesis de TiO_2 por el método sol-gel



- Síntesis de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Para sintetizar el nanocompósito de dióxido de titanio / nitruro de carbono ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$). Se sintetizaron catalizadores de 1, 3, 5, 10 y 20 % en peso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1 g de cada catalizador). Para sintetizar los catalizadores se suspendieron TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por separado en 50 mL de etanol y se colocaron en baño ultrasónico (40 kHz por 15 min), transcurridos 15 min la suspensión de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se vierte en la suspensión de TiO_2 y se aplica en ultrasonido por 25 min. Después se coloca dentro de un sistema de fotorreacción bajo radiación visible (muestra etiquetada como Con/Rad) de una lámpara de halogenuros metálicos de 250 W y agitación continua por 4 h, en el caso de las muestras sin radiación solo se agitó en una parrilla. Finalmente, la solución resultante fue secada en una parrilla a 80 °C por 12 h.

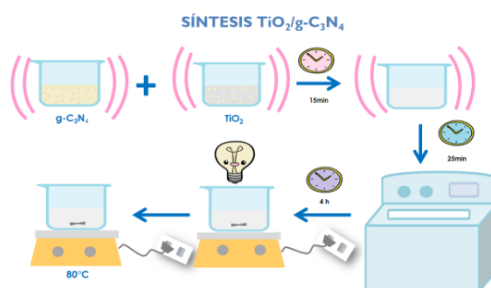


Figura 2. Diagrama de síntesis de $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

V. RESULTADOS

Se obtuvieron resultados significativos para esta investigación, con técnicas de caracterización realizadas a los catalizadores, las cuales se describen a continuación. Además de los resultados de la evaluación fotocatalítica del propano.

- Microscopía Electrónica de Transmisión (SEM)

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

Análisis superficial de materiales, proporcionando información morfológica y topográfica del material analizado. Con él se pueden observar los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen por lo que sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro (Figura 3). También se pueden producir emisión de rayos x, cuando se desprenden electrones de niveles internos de la muestra por interacción de electrones primarios que sirven para hacer un análisis químico de la composición elemental de la muestra mediante espectroscopía por energía dispersada (EDS) (Figura 4).

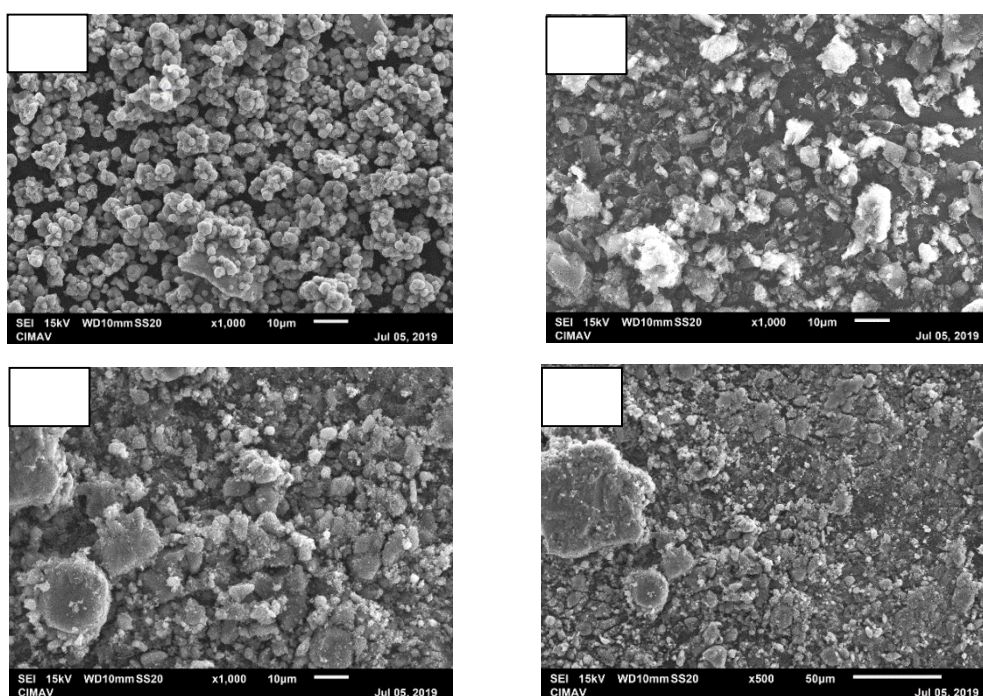


Figura 3. Imágenes de microscopía SEM a) TiO_2 , b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, c) $\text{TiO}_2/\text{gC}_3\text{N}_4$ 5% y d) $\text{TiO}_2/\text{gC}_3\text{N}_4$ 5% Con/Rad
* Con/Rad: con radiación.

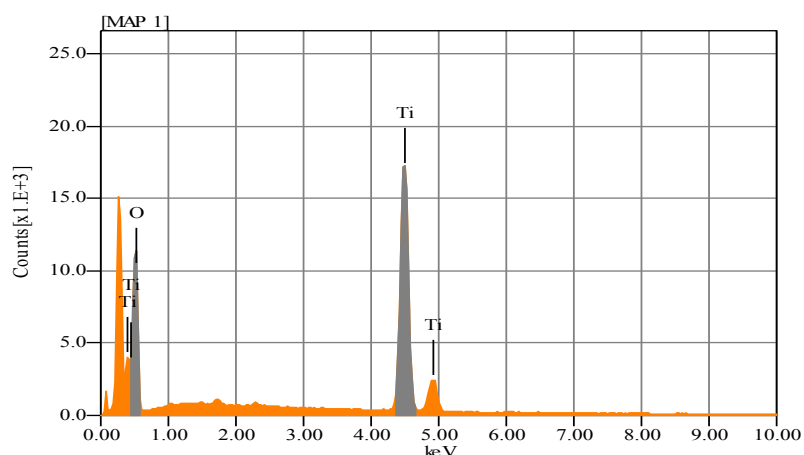


Figura 4.- Análisis EDS a) TiO_2 , b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, c) $\text{TiO}_2/\text{gC}_3\text{N}_4$ 5% y d) $\text{TiO}_2/\text{gC}_3\text{N}_4$ 5% Con/Rad*
*Con/Rad: con radiación.

- Difracción de Rayos X (DRX)

Se obtuvieron difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados, la finalidad fue conocer la estructura cristalina que se alcanzó después del tratamiento térmico. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Figura 5.

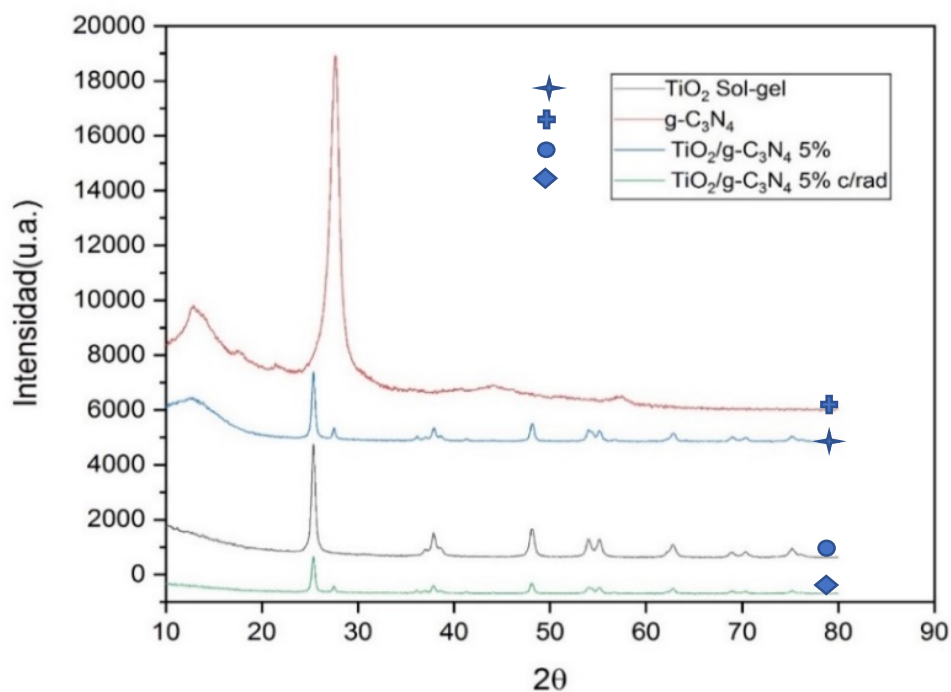


Figura 5. Gráfica comparativa de los patrones de difracción de rayos X.

- Espectrofotometría UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y 800 nm, y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En la espectroscopía UV-Vis, una especie química (en general una molécula, aunque puede tratarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo) absorbe UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental a uno excitado. Con esta información obtener datos de band gap (tabla 1) para conocer su actividad como fotocatalizador.

Tabla 1.- Análisis por espectrofotometría Uv-Vis de los materiales

Catalizador	Longitud de onda (nm)	Electrón-volt (eV)
TiO₂ sol-gel	395	3.14
g-C₃N₄	420	2.95
TiO₂-gC₃N₄ 1% S/Rad	397	3.12
TiO₂-gC₃N₄ 1% Con/Rad	397	3.12
TiO₂-gC₃N₄ 3% S/Rad	397	3.12
TiO₂-gC₃N₄ 3% Con/Rad	397	3.12
TiO₂-gC₃N₄ 5% S/Rad	410	3.02
TiO₂-gC₃N₄ 5% Con/Rad	410	3.02
TiO₂-gC₃N₄ 10% S/Rad	405	3.06
TiO₂-gC₃N₄ 10% Con/Rad	400	3.10
TiO₂-gC₃N₄ 20% S/Rad	410	3.02
TiO₂-gC₃N₄ 20% Con/Rad	415	2.99

- Fisisorción de nitrógeno (BET)

La adsorción de N₂ a 77 K representa la técnica más usada para determinar la superficie del área del catalizador, y para caracterizar su textura porosa. Los datos obtenidos de área superficial mediante el método BET, la distribución de poro, diámetro de poro y volumen de poro (Tabla 2), ayudara para conocer que tipo de superficie va a interaccionar con las moléculas a degradar (propano).

Tabla 2.- Análisis superficial de los catalizadores

Nombre del Catalizador	Área superficial	Distribución de radio de poro	Diámetro de poro	Volumen de poro
	(m ² /g)	(nm)	(nm)	(cc/g)
TiO₂ sol-gel	58.28	5.89	11.78	0.18
g-C₃N₄	132.60	5.11	10.22	0.34
TiO₂-gC₃N₄ 1% S/Rad	65.15	6.72	13.44	0.23
TiO₂-gC₃N₄ 1% Con/Rad	62.10	6.82	13.64	0.22
TiO₂-gC₃N₄ 3% S/Rad	66.63	6.25	12.49	0.22
TiO₂-gC₃N₄ 3% Con/Rad	63.04	6.42	12.84	0.21
TiO₂-gC₃N₄ 5% S/Rad	51.31	14.32	28.64	0.38
TiO₂-gC₃N₄ 5% Con/Rad	50.07	14.69	29.38	0.38
TiO₂-gC₃N₄ 10% S/Rad	51.03	6.83	13.66	0.18
TiO₂-gC₃N₄ 10% Con/Rad	58.23	6.17	12.34	0.19
TiO₂-gC₃N₄ 20% S/Rad	66.02	7.84	15.69	0.27
TiO₂-gC₃N₄ 20% Con/Rad	66.70	7.55	15.10	0.26

- Evaluación fotocatalítica

Se llevó a cabo la evaluación fotocatalítica del propano, agregando 200 mg de catalizador y utilizando una lámpara en la región UV<360 nm. Se evaluó la actividad fotocatalítica para la oxidación del propano utilizando un cromatógrafo Clarus 500 Perkin Elmer con detector TCD, se colectaron muestras de 2 µl durante 4 horas de reacción. De la cual se obtuvieron datos que se concentraron en la gráfica para una mejor discusión de los resultados.

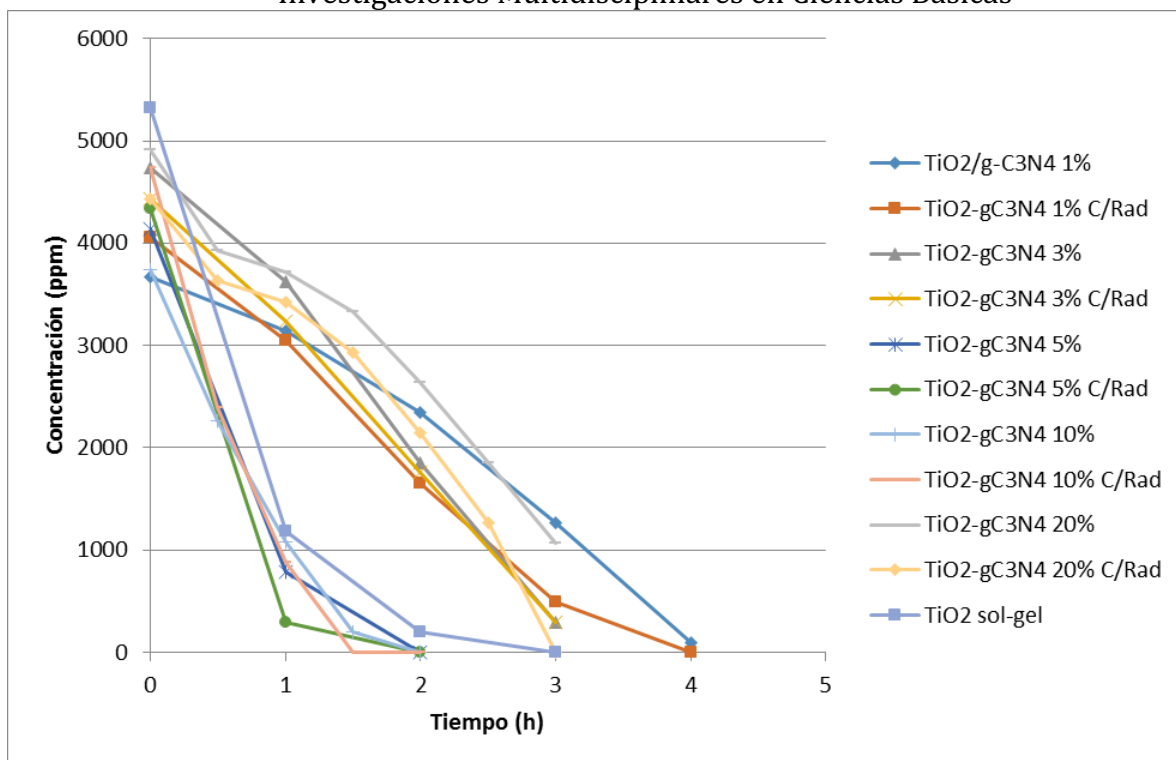


Figura 6. Evaluación de la oxidación fotocatalítica del propano
* Con/Rad: con radiación.

VI. DISCUSIÓN

De los resultados de los 10 materiales sintetizados, caracterizados y evaluados fotocatalíticamente, se observa que no existe una modificación significativa al valor de Band gap; se mantiene el valor promedio de la fase anatasa del TiO_2 cuando se combina con 5% peso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y este se adiciona con radiación; sin embargo, este mismo material es el que mantiene o logra una menor área específica como resultado de la estabilidad estructural del TiO_2 . Por otro lado, la actividad fotocatalítica se ve favorecida con valores moderados (5%) de $\text{g-C}_3\text{N}_4$; no así para los valores extremos (1 y 20 % en peso) y sin radiación. Según algunos autores [12], es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad en fase gaseosa sea sostenible. Según esta idea, si el gas tratado (en este caso el propano) está exento de agua, el catalizador utiliza su agua superficial para generar los radicales $\text{OH}^\bullet$ (especie considerada directamente responsable del ataque a la materia orgánica) hasta que, una vez agotada ésta, la reactividad desaparece. En solución acuosa, la producción de radicales hidroxilos está favorecida debido a la abundancia de grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 . Sin embargo, en fase gas los sustratos orgánicos pueden captar por sí mismos los huecos fotogenerados, ya que el número de moléculas de agua adsorbidas sobre el catalizador es mucho menor. Aunque en presencia de vapor de agua siempre existirán grupos $\text{OH}^\bullet$ en la superficie de

TiO₂, y su contribución a la fotooxidación no será despreciable, la adsorción de los compuestos orgánicos en fase gas es un prerequisite fundamental para la obtención de un eficiente proceso de detoxificación.

VII. CONCLUSIONES

Se sintetizó el TiO₂ con diferentes porcentajes de en peso de g-C₃N₄. El mejor Band-Gap se obtuvo para el material TiO₂-gC₃N₄ 20% Con/Rad (2.99 eV) cuando se compara con TiO₂ sol-gel (3.14 eV); sin embargo el que material con mayor actividad fue TiO₂-gC₃N₄ 5% Con/Rad atribuido a que este último se logró una mayor superficie específica disponible para el fenómeno fotocatalítico.

La evaluación fotocatalítica de los catalizadores TiO₂/g-C₃N₄ y TiO₂ puro permite validar que hay un efecto positivo en el acoplamiento de TiO₂ y g-C₃N₄ para el desempeño de estos materiales en la degradación de contaminantes en fase gas del propano.

VIII. REFERENCIAS

- Pillai, S., & Hehir, S. (2017). Sol-Gel materials for energy. *Environment and electronic applications*.
- Yu, S., Webster, R., Zhou, Y., & Yan, X. (2017). Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with hexagonal CuS nanoplates as a novel composite photocatalyst under solar light irradiation for H₂ production. *Catalyst Science and technology*, 7, 2050-2056.
- Van, G. T., Mul, G., Moulijn, J., & Stankiewicz, A. (2007). A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical and engineering process*, 781-789.
- Gorges, R., Meyer, S., & Kreisel, G. (2004). Photocatalysis in microreactors. *Photochemical and photobiological*, 95-99.
- Chen, D., Li, F., & Ray, A. (2001). External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *Catalysis today*, 475-485.
- Corbel, S., Becheikh, N., Roques-Carmes, T., & Zahraa, O. (2014). Mass transfer effect measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. *Chemical and engineering and research design*, 657-662.
- Wu, C.-H., & Yu, C.-H. (2009). Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, 1179-1183.
- Khataee, A., Pons, M., & Zahraa, O. (2009). Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activate by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 451-457.

- Tsoukleris, D., Maggos, T., Vassilakos, C., & Falaras, P. (2007). Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. *Catalysis Today*, 96-101.
- Liu, T.-x., Li, F.-b., & Li, X.-Z. (2008). TiO₂ hydrosols with high activity for photocatalytic degradation of formaldehyde in a gaseous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 347-355.
- Kesarla, M., Fuentez Tores, M., Alcudia Ramos, M., Ortiz Chi, F., Espinosa González, C., Aleman, M., & Godavarthi, S. (2019). Synthesis of g-C₃N₄/N-doped CeO₂ composite for photocatalytic degradation of an herbicide. *Journal of materials research and technology*, 1628-1635.
- Alberici, R., & Jardim, W. (1997). Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B*, 55-68.

CATALIZADORES SOPORTADOS (CO/SBA-15 Y CO-RU/SBA-15) MODIFICADOS CON K PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Julieta Magdalena Soto Vázquez¹

Hermicenda Pérez Vidal¹

María Antonia Lunagómez Rocha¹

Trino Armando Zepeda Partida²

José Guadalupe Pacheco Sosa¹

I. RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolla la síntesis y caracterización de catalizadores base Co y Ru soportados en un material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 modificado con K para su uso en la obtención de hidrocarburos líquidos de cadena larga mediante la Síntesis de Fischer-Tropsch (STF). La síntesis del soporte SBA-15 se llevó a cabo mediante el método sol-gel, se añadió in-situ el K para su modificación en las concentraciones de 3, 6 y 9 % en peso. Los metales fueron introducidos por impregnación a volumen de poro en concentraciones de 20 % en peso para Co y 1% en peso para Ru. La caracterización de catalizadores se realizó mediante las técnicas Fisisorción de Nitrógeno, DRX, MEB, MET y AAE. Los materiales presentaron textura y estructura acorde a lo reportado en la literatura. El catalizador Co₂₀-Ru₁/SBA-15K₃ presentó mayor conversión a CO, mayor selectividad a C₅₊, y menor selectividad a CH₄.

¹DACB-UJAT.

²CNyN-UNAM.

II. INTRODUCCIÓN

Debido al extenso uso de los combustibles de origen fósil (petróleo, gas natural y carbón mineral), ahora se tiene a nivel global un serio problema ambiental; la producción, transporte y uso de estos combustibles generan grandes cantidades de gases (CO , CO_2 , NO_x y SO_2) que son emitidos a la atmosfera, causando daños y fenómenos ambientales como el efecto invernadero, la contaminación generada por el ozono troposférico (O_3) provocando que aumente la temperatura, alterando las condiciones climáticas del planeta y la lluvia ácida (HNO_3 , H_2SO_4) la cual provoca daños a los ecosistemas (Fierro, Terreros, Granados, Ojeda, & Pérez, 2003). Unos de los sectores más complicados y de mayor uso es el sector de transporte, con lo que se enfrenta la posibilidad de un colapso en los combustibles líquidos por falta y/o encarecimiento del petróleo y como se menciona anteriormente la contaminación derivada del uso de estos. Unos de los sectores más complicados y de mayor uso es el sector de transporte, con lo que se enfrenta la posibilidad de un colapso en los combustibles líquidos por encarecimiento del petróleo y como se menciona anteriormente la contaminación derivada del uso de estos.

Por lo expuesto anteriormente, se requiere de la búsqueda y desarrollo de nuevas tecnologías hacia la optimización de los procesos ya existentes, con la finalidad de tener procesos más eficientes que conduzcan a la producción de combustibles y disminuir abruptamente la contaminación que producen. En este sentido, la tecnología Fisher-Tropsch se ha vuelto de interés por numerosos grupos de investigación, inclusive a nivel industrial. La Síntesis Fisher-Tropsch (SFT) es un proceso catalítico en el que se hace reaccionar un gas de síntesis (mezcla de CO y H_2) en presencia de un catalizador para obtener una amplia gama de hidrocarburos o productos químicos. Los productos de hidrocarburos Fischer-Tropsch son combustibles de alta calidad libres de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos, que pueden cumplir fácilmente con los requisitos de regulación ambiental. En la SFT, al igual que en otros procesos catalíticos, el catalizador es una parte fundamental y en conjunto con las condiciones de operación (presión, temperatura y relación molar de $\text{CO}:\text{H}_2$) dependerá el rendimiento y la formación de productos con características específicas o deseadas (Zhang, Kang, & Wang, 2010). El control de selectividad es uno de los desafíos clave en la investigación sobre la SFT, no es sencillo obtener una fracción de hidrocarburos de un peso molecular determinado, sino un intervalo de hidrocarburos del metano a ceras con diferentes pesos moleculares, el proceso se puede ajustar para obtener una mayor selectividad hacia ciertos hidrocarburos de interés, mientras se reduce la distribución del punto de ebullición (Bartolini et al., 2015; Coronel-García et al., 2015).

El objetivo de este estudio consistió en desarrollar un catalizador con alta actividad y selectividad hacia la formación de compuestos más pesados utilizando Co y Ru soportados en SBA-15 modificada con K al 3, 6 y 9% p/p, para permitir el control de ciertas propiedades estructurales de los sólidos con el propósito de focalizar la producción hacia determinados hidrocarburos y, la adición de K al soporte junto con los activos metálicos combinados fue con la finalidad de mejorar la actividad, selectividad del proceso, mejorar la estabilidad, la dispersión del metal activo y generar más sitios activos al aportar basicidad a la superficie ácida del soporte para la hidrogenación del carbono influenciando el incremento en la probabilidad de crecimiento de la cadena de los hidrocarburos. El soporte SBA-15 es un material altamente atractivo para el desarrollo de prototipos catalíticos para la SFT por su alta área superficial, alta estabilidad térmica, una estructura porosa con alto ordenamiento hexagonal que favorecen la dispersión, el tamaño de partícula, la reducción y la actividad del metal utilizado.

III. OBJETIVOS Y METAS

3.1 Objetivo general

Desarrollar catalizadores base Co y Ru soportados en un material mesoporoso ordenado de sílice tipo SBA-15 pura y modificada con K para la obtención de hidrocarburos de alto peso molecular a través de la Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT).

3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el soporte mesoporoso ordenado tipo SBA-15 pura y SBA-15 modificado con Potasio en diferentes concentraciones (3,6,9% p/p) por el método sol-gel.
2. Preparar catalizadores a base de Co (20 %) y Co-Ru (1%) soportados en SBA-15 pura y modificada con las diferentes concentraciones de K por el método de impregnación a volumen de poro.
3. Caracterizar los materiales para conocer sus propiedades texturales, estructurales y morfológicas por diferentes técnicas (DRXs, Fisisorción de N₂, MEB-EDS, MET, AAE y FTIR).
4. Evaluar la actividad y la selectividad de los catalizadores obtenidos en el proceso de síntesis de Fisher-Tropsch (SFT).

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizó SBA-15 pura y SBA-15 modificada con K como se indica a continuación.

4.1. Síntesis del material mesoporo SBA-15

Para sintetizar la SBA-15 se preparó de acuerdo con el método descrito en la bibliografía (Zhao, Sun, Li, Stucky, & Barbara, 2000) con algunas modificaciones. Los cálculos se basaron para obtener 10 g de soporte. Se disolvió a temperatura ambiente en un frasco de propileno 40 g de Pluronic 123 ($C_3H_6O.C_2H_4O$, Aldrich), 450 mL de agua destilada y 300 mL de solución de HNO_3 0.5 M (70%, Meyer), con agitación, disueltos homogéneamente, la disolución se calentó a baño maría en una parrilla (Thermo Scientific) con agitación y control de la temperatura manteniéndose a 35 °C y 800 rpm, transcurrido 4 horas se agregó Tetraetil Ortosilicato (TEOS) ($C_8H_{20}O_4Si$, Aldrich 98%) como fuente de silicio, agitando a 900 rpm durante un minuto, posteriormente se dejó a 600 rpm durante 24 horas, Posteriormente la disolución se pasó a un hidrotratamiento en una estufa a 80 °C durante 72 horas. Finalmente, el sólido obtenido se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro. Se secó a 80 °C en una estufa por 24 horas, se calcinó a 500 °C durante 6 horas (con una rampa de 2 °C/min) en una mufla (Barnstead Thermolyne Turbe).

4.2. Síntesis del material mesoporo SBA-15 modificado con K

La revisión literaria reporta que la incorporación del metal alcalino potasio en la estructura del soporte SBA-15 por el método de impregnación no es factible, al parecer el entorno hidrofóbico de las paredes de la SBA-15 no permite la entrada de las sales acuosas en los canales haciendo que la sal cristalice por fuera de ellos tapándolos y disminuyera el área específica del soporte (Cano, García Blanco, Lener, Marchetti, & Sapag, 2017a). Por lo que se decide incorporar el catión alcalino al soporte en el gel de síntesis (vía in-situ) y la posterior calcinación conjunta, con el objetivo que los iones alcalinos generen sitios básicos y se encuentren en contacto o a muy corta distancia de los sitios activos de las especies metálicas alojadas dentro de los canales de la SBA-15.

Para incorporar el catión alcalino en el gel de síntesis se realizaron tres nuevas preparaciones de SBA-15 de acuerdo con la metodología del apartado 4.1 agregando la sal precursora de KNO_3 en las concentraciones de 3, 6 y 9 p/p de K. La sal precursora se agrega a la disolución posteriormente un minuto después de que ser agregado el TEOS, la cantidad necesaria de la sal precursora a agregar se obtuvo luego de realizar los cálculos pertinentes para K.

Para SBA-15K3: Se agregaron 0.775 g de KNO_3 al gel de síntesis.

Para SBA-15K6: Se agregaron 1.551 g de KNO_3 al gel de síntesis.

Para SBA-15K9: Se agregaron 2.327 g de KNO_3 gel de síntesis.

Para obtener el sólido en esta síntesis de acuerdo con la bibliografía el proceso de filtración y lavado producen que el K se eluya completamente del soporte debido a las elevadas solubilidades de las sales de los metales alcalinos, éstas son disueltas y arrastradas con las aguas de lavado. En consecuencia, se decidió realizar una nueva modificación en la ruta de la síntesis eliminándose la totalidad del agua remanente del gel de síntesis por evaporación a 80 °C y en vacío utilizando un rotavapor de la marca Buchi serie R II, obteniéndose así los 10 g de SBA-15 modificado con K (Tabla 1).

Tabla 1. Identificación y porcentajes contenidos de K en los soportes SBA-15.

Código de Identificación	% KNO_3
SBA-15K3	3
SBA-15K6	6
SBA-15K9	9

4.3. Síntesis de los precursores vía impregnación

Obtenido los soportes SBA-15 y SBA-15 dopados con K se procedió a incorporar en dichos soportes los metales que catalizaran la SFT, los metales propuestos se incorporaron mediante la técnica de impregnación a volumen de poro en porcentajes de 20% en peso para el metal Co y 1% en peso para el metal Ru. Las sales precursoras para la preparación de los catalizadores fueron; nitrato de cobalto II ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y cloruro de rutenio ($RuCl_3 \cdot H_2O$) previamente secadas para eliminar algún porcentaje de humedad. Se preparó una solución de la sal precursora en 6 mL de alcohol anhidro de acuerdo con las cantidades calculadas para obtener un 20% en peso de Co y 1% para Ru, las soluciones se colocaron en agitación hasta obtener la completa disolución de las sales en el alcohol.

Se pesó 1 g de SBA-15 pura y dopada con K, a las cuales se les impregnó la solución gota a gota sobre el soporte, mezclando homogéneamente. Se dejó secar a temperatura ambiente. Este procedimiento se realizó para todos los soportes. Los sistemas catalíticos obtenidos se identifican de la siguiente forma (Tabla 2).

Tabla 2. Nomenclatura y porcentajes de los sistemas catalíticos.

Soporte	Sistema Catalítico
---------	--------------------

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas

SBA-15	Co20/SBA-15
	Co20-Ru1/SBA-15
Soporte modificado con K	
SBA-15K3	Co20/SBA-15K3
	Co20-Ru1/SBA-15K3
SBA-15K6	Co20/SBA-15K6
	Co20-Ru1/SBA-15K6
SBA-15K9	Co20/SBA-15K9
	Co20-Ru1/SBA-15K9

4.4. Calcinación

Una vez que los prototipos catalíticos estuvieron secos, se realizó la calcinación de los mismos, lo cual consiste en la descomposición de las sales precursoras para convertirlas en óxidos metálicos. Se utilizó una mufla marca Tube Furnace mod. 21100 con las siguientes condiciones; 400°C a una rampa de 2°C/min durante 2 horas a flujo de aire.

V. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAE), Fisisorción de Nitrógeno N₂, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET) y la evaluación catalítica.

5.1. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAE)

Obtenidos los soportes SBA-15 modificados con K se llevó a cabo la cuantificación del metal alcalino en cada uno, el análisis se realizó en el equipo Atomic Absorption Spectrometer Analyst modelo 700 AA. Se reportan los valores de las muestras más representativas en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentración de K en los soportes y catalizadores.

Muestra	% K Teórico	% K AAE
SBA-15K3	3	2.94
SBA-15K6	6	4.76
SBA-15K9	9	4.24
Co20-Ru1/SBA-15K3	3	2.84
Co20/SBA-15K6	6	6.16
Co20/SBA-15K9	9	4.90

5.2. Fisisorción de Nitrógeno (N₂)

Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (**Figura 1**) de las muestras sintetizadas presentan el mismo tipo de isoterma: tipo IV y un lazo de histéresis tipo H1 características de los materiales mesoporosos con distribución estrecha de poros cilíndricos (Muttakin, Mitra, Thu, Ito, & Saha, 2018).

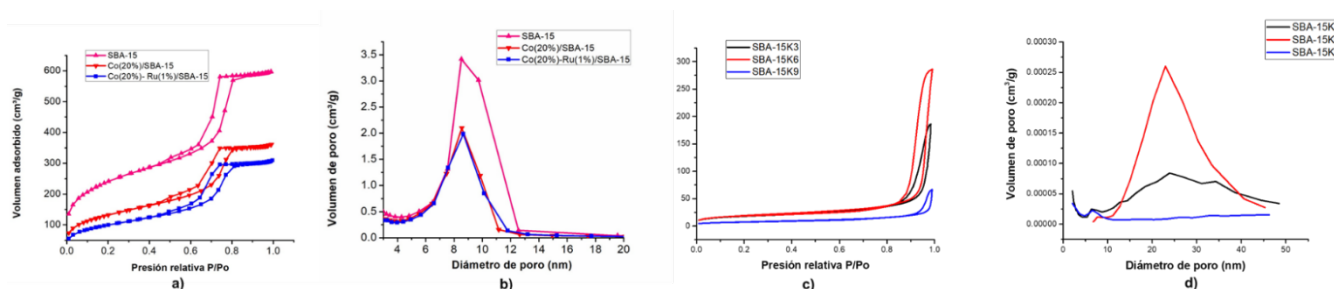


Figura 1. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de a) SBA-15 y catalizadores soportados sin modificar y c) SBA-15 modificada con K, distribución del diámetro de poro de b) SBA-15 y catalizadores soportados sin modificar y d) SBA-15 modificada con K.

Tabla 4. Propiedades texturales de las muestras.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SBA-15	866	0.832	8.5
Co20/SBA-15	438	0.445	8.4
Co20-Ru1/SBA-15	427	0.446	8.4

Soportes modificados con K			
SBA-15K3	66	0.120	23
SBA-15K6	69	0.183	24
SBA-15K9	23	0.023	6

Los resultados correspondientes a las propiedades texturales de los materiales mesoporosos estudiados, tales como el área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (D_p) se presenta en la Tabla 4.

Podemos observar que el área específica (S_{BET}) del soporte SBA-15 es elevada (866 m^2/g), esta área disminuye debido al taponamiento de los poros por los metales Co y Ru sobre el soporte durante el proceso de impregnación, para los soportes sintetizados y dopados con K presentaron un área superficial de entre los 23 y 66 m^2/g , siendo el soporte SBA-15K9 el de menor valor debido a que contiene el mayor porcentaje de K y el soporte de SBA-15K6 el de mayor valor entre ellos. Comparando estos valores con el área superficial promedio del soporte SBA-15 sin modificar, hubo una pérdida considerable del área al introducir los iones de K en los canales de los soportes, hay una disminución en el volumen de poro y un aumento del diámetro de poro debido a la inserción de los iones de K y por las altas cargas de este.

5.3. Difracción de Rayos X (DRXs)

Se analizó la estructura cristalina de los catalizadores soportados Co20/SBA-15 y Co20-Ru1/SBA-15 modificados con K y sin modificar (**Figura 2**), en los difractogramas se observan picos de la fase óxido de cobalto (Co_3O_4), la fase Co_3O_4 muestra 4 picos a 2θ : 37° , 43° , 60° y 60.5° (JCPDS: 03-065-3103 y 00-043-1003) como única fase cristalina. No se observa la presencia de Ru posiblemente debido a la alta dispersión del mismo y que no es detectada por el equipo lo que concuerda con otros autores (Lima, Rodríguez, & Fernandes, 2011).

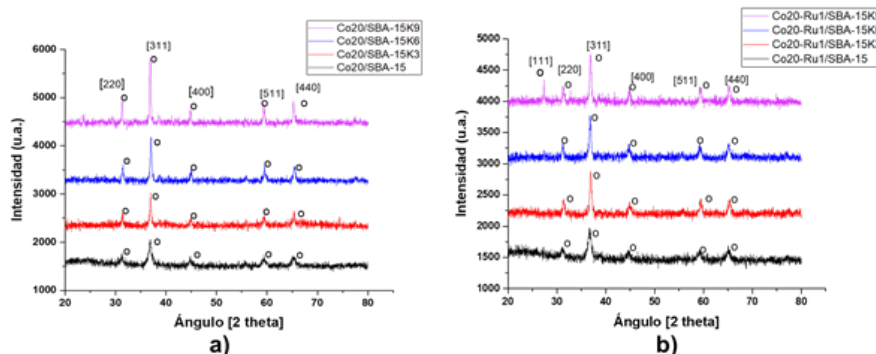


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores soportados a) Co20/SBA-15 y

5.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis en el microscopio electrónico de barrido se realizó con la finalidad de obtener información morfológica sobre el área superficial, las formas y tamaños de partículas del material SBA-15 sin modificar y SBA-15 modificado con K, corroborando si hubo alteración en su estructura y morfología tras su modificación. El catalizador Co20/SBA-15 obtenido por el método de impregnación (**Figura 3**) se observa que al soportar el metal Co la distribución de partículas no es uniforme y presenta una morfología irregular, originada por la inclusión de Co en la estructura, independientemente de esto, se pueden observar las formas características de las partículas de SBA-15 parecida a pequeñas donas y bastones como se ha reportado previamente en la literatura (Arellano et al., 2008).

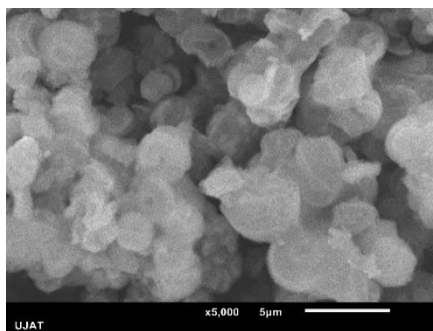


Figura 3. Micrografía MEB del catalizador Co20/SBA-15.

Los soportes modificados con las diferentes concentraciones de K (**Figura 4**), muestran pequeñas partículas menores al soporte SBA-15 sin modificar y de formas irregulares, lo cual puede estar asociado a la inclusión del K en la estructura de la SBA-15, aún se aprecia la forma de pequeñas donas y bastones característicos del material SBA-15, no se logra apreciar en la superficie del soporte el K.

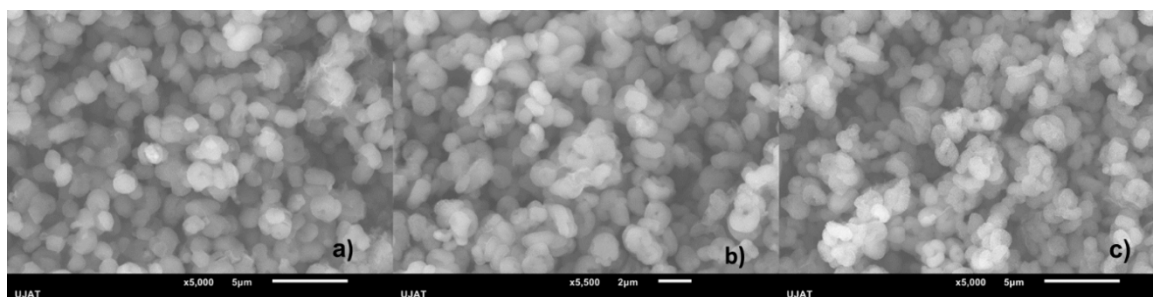


Figura 4. Micrografías de los soportes: a) SBA-15K3. b) SBA-15K6 y c) SBA-15K9.

5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET)

Para complementar el análisis realizado por MEB convencional, en este estudio se obtuvieron micrografías de MET en alta resolución, con el haz ubicado en forma vertical a los canales, se pueden observar al catalizador Co/SBA-15 (**Figura 5a**) presentan linealidad y uniformidad en los canales, se aprecia el arreglo hexagonal característico del material mesoporo SBA-15, para el catalizador Co20/SBA-15K3 (**Figura 5b**) se confirma que la estructura se logra mantener tras la adición del K al soporte, se aprecia que la longitud de los canales es de largo alcance, pero no se logra apreciar la uniformidad y linealidad en los canales, correspondiente a la estructura SBA-15 a causa de inclusión de los iones K, podemos observar partículas de Co disperso sobre la superficie (Cano, Garcia Blanco, Lener, Marchetti, & Sapag, 2017b; Pirez, Morin, Manayil, Lee, & Wilson, 2018).

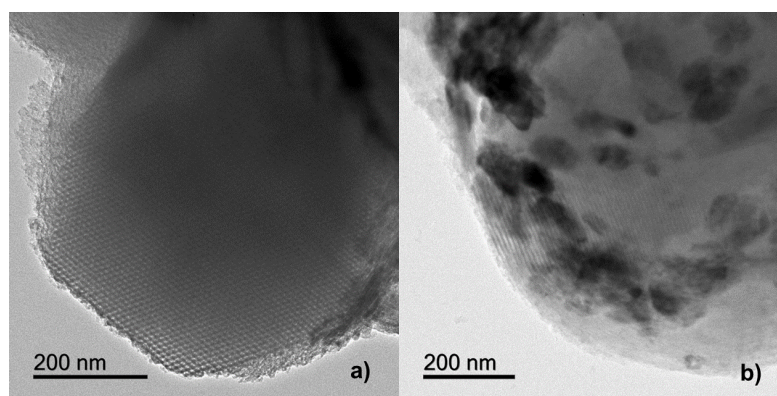


Figura 5. Microscopía TEM de **a)** Co/SBA-15 y **b)** Co/SBA-15K3.

5.6. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)

Con el uso de la espectroscopía infrarroja, analizamos los cambios estructurales de la SBA-15 (**Figura 6**) al incorporar el K en la red en el intervalo de $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Se observan las principales bandas típicas del material silíceo: 451 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 800 cm^{-1} $u_s(\text{Si-O-Si})$, 960 cm^{-1} $\delta_{\text{OH}}(\text{Si-OH})$ y 1080 cm^{-1} $u_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. Tres de estas bandas corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio en balancín, flexión y estiramiento (Qu, Bu, Qin, Wang, & Fu, 2012), son observadas igual en los soportes modificados con K con un ligero desplazamiento a longitudes más alta, la banda 980 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos silanoles superficiales se presenta en el soporte SBA-15 y se reduce en los soportes modificados con K, en esta región aparece también la banda de estiramiento simétrico y asimétrico de la unidad Si-O-M cuando se logra que el metal M se incorpore en la red silícea, suele situarse a números de onda ligeramente inferiores a los silanoles superficiales.

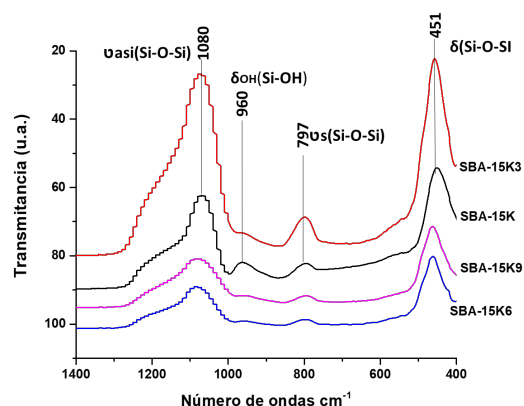


Figura 6. IR de los soportes SBA-15 sin modificar y modificados con K.

En la **Figura 7** se muestran los espectros de absorción de IR en la región de 1400-400 encontradas en los soportes después de las impregnaciones a volumen de poro de los metales activo Co y Ru, se observa que en todos los materiales tras la impregnación se conservan las bandas características de la SBA-15 así como nuevas bandas a diferentes longitudes de ondas, esto se acredita a la inserción de los metales en la red de sílice, en los catalizadores de Co₂O y Co₂O-Ru1 sobre SBA-15K9 las bandas disminuyen.

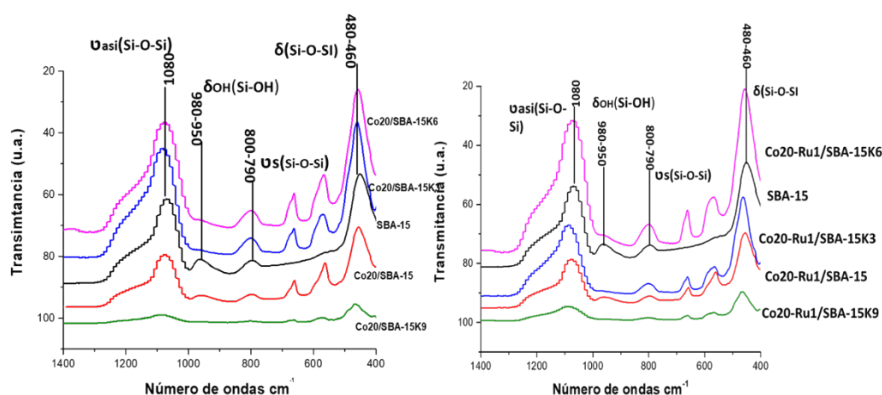


Figura 7. IR de los catalizadores Co, Co-Ru/SBA-15 modificada con K y sin modificar.

5.7. Actividad catalítica

La reacción de SFT se llevó a cabo a 220 °C y 2 MPa de presión en un reactor de microflujo con una relación molar H₂/CO 2:1, se tomaron 0.4 g de catalizador y se redujeron previamente in-situ a 400 °C por 2 horas con una rampa de 10 °C/min en 60 mL/min de H₂. El análisis de cromatografía de gases en línea se realizó durante la reacción para determinar la actividad y selectividad (fracción molar) hacia los hidrocarburos C₁ (metano) y C₅₊. La selectividad se tomó a 60 horas de reacción, ya que los catalizadores alcanzaron la estabilidad en la conversión. Con

base en los resultados de las caracterizaciones se eligen los catalizadores modificados con K en las concentraciones de 3 y 6% p/p, ya que presentan mejores propiedades estructurales. En la Figura 8 se muestra el comportamiento de los catalizadores durante la reacción. Como se puede observar para los catalizadores base Co al avanzar el tiempo de reacción la conversión de CO se mantuvo constante en el rango de 30 a 35 % de conversión hasta las 30 h para luego ser el catalizador Co/SBA-15K6 aumentara su conversión hasta 42%. En contraste para los catalizadores de Co₂₀-Ru₁/SBA-15 y Co₂₀-Ru₁/SBA-15K6, presentaron desactivación a las primeras hora de la reacción para luego mantener un comportamiento constante a partir de las 20 h de reacción, el catalizador Co₂₀-Ru₁/SBA-15K3 se mantuvo una comportamiento lineal en la conversión hasta el final. Este comportamiento es similar reportado en la bibliografía (Cano et al., 2017a; Jahangiri, Bennett, Mahjoubi, Wilson, & Gu, 2014).

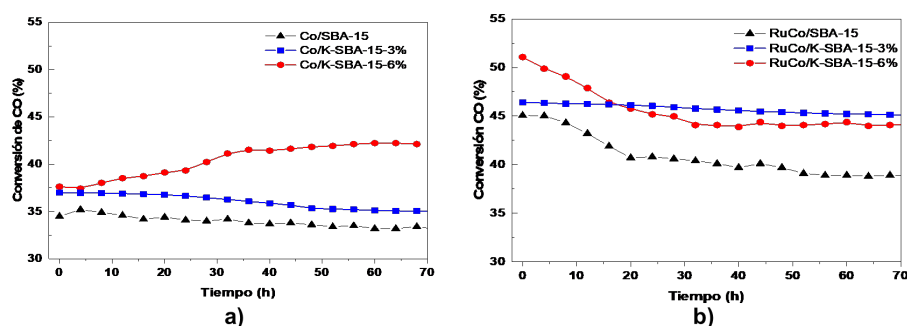


Figura 8. Actividad catalítica de los catalizadores base a) Co/SBA-15 y b) Co-Ru/SBA-15 modificada con K y sin modificar.

En la Tabla 5 se presenta la selectividad de producto de los catalizadores, los catalizadores modificados con K dieron mayor conversión de CO, seguido del catalizador Co₂₀-Ru₁/SBA-15, la presencia del Ru influye mucho en su comportamiento. Los catalizadores modificados con K dieron mayor selectividad a C₅+

Tabla 5. Actividad catalítica y selectividad de productos en la SFT.

Catalizador	Conversión CO (%)	Selectividad de Producto (mol%)					
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ ⁺
Co ₂₀ /SBA-15	33.2	7.8	9.3	13.5	59.9	7.4	2.1
Co ₂₀ /SBA-15K3	35.1	5.5	8.2	11.2	64.8	8.1	2.2
Co ₂₀ /SBA-15K6	42.3	5.2	6.8	9.9	66.1	9.1	2.9
Co ₂₀ -Ru ₁ /SBA-15	38.6	3.8	6.7	10.1	63.7	12.2	3.5
Co ₂₀ -Ru ₁ /SBA-15K3	45.4	2.2	3.9	8.6	66.2	14.5	4.6
Co ₂₀ -Ru ₁ /SBA-15K6	44.6	0.9	2.9	5.4	62.8	23.2	4.8

VI. DISCUSIÓN

El área específica de la SBA-15 modificada con K en concentraciones de 3, 6 y 9 % de K comparado con el SBA-15 es menor, la baja área superficial que presenta es a consecuencia del posicionamiento en la red de sílice y la saturación de los poros por el K. Por MEB y MET se observó que a pesar de las concentraciones elevadas de K aún se conserva la estructura del material SBA-15 y las formas características de las partículas (esferas, donas y bastones), con cierta irregularidad y se observa una disminución en el tamaño de partículas de los soportes SBA-15 modificados (Qu et al., 2012), se observa en el soporte SBA-15 una pérdida del área superficial específica debido al posicionamiento de los metales activo Co y Ru sobre la superficie del soporte durante el proceso de impregnación (Martínez, López, Márquez, & Díaz, 2003).

Los resultados de DRX muestran en los catalizadores base Co y Ru la presencia de la fase Co_3O_4 debido a que estos catalizadores solo se sometieron al proceso de oxidación, este óxido metálico se forma durante la calcinación en presencia de aire y de la sal precursora de Co impregnadas, el observar la fase Co_3O_4 en los difractogramas indica una aglomeración de cristales con tamaños mayores a 14 nm. La ausencia de picos de Ru se debe a la baja concentración del metal, se encuentra totalmente disperso sobre el soporte y su tamaño de partícula es menor a 4 nm para ser detectado por el equipo (Cai & Li, 2008). La caracterización por IR indica las bandas de absorción características (Si-O-Si), $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, $\nu(\text{Si-OH})$ y $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ correspondientes a una sílice mesoporosa, se da un ligero desplazamiento a una mayor carga de K, la banda asignada a los grupos silanoles desaparece, lo que puede asociarse a la inserción del K en la red; sustituyendo los OH (Si-OH) en el grupo silanol. La impregnación de los metales Co y Ru en los soportes originan nuevas bandas que están asociado a la sustitución de átomos de O_2 en la red de sílice.

En la reacción catalítica los catalizadores modificados con K dieron mayor rendimiento de conversión de CO, siendo el catalizador Co20-Ru1/SBA-15K3 el principal con 45.4% y el menor conversión Co20/SBA-15 con 33.2%, se puede corroborar que la influencia del K influye en la actividad y selectividad del catalizador, el metal alcalino genera los sitios activos para la hidrogenación del carbono al aportar basicidad a la superficie acida del soporte, influenciando el incremento en la probabilidad de crecimiento de la cadena de los hidrocarburos, igualmente los catalizadores que contienen Ru aún sin modificar dieron conversiones de CO altas a diferencia del catalizador Co20/SBA-15 modificado y sin modificar, esto es debido a que el Ru influye en la reducibilidad de las partículas de Co y esta documentado la SFT es una reacción sensible a la estructura, lo que indica que la fase activa, el tamaño de partícula influye en la actividad y selectividad de la reacción (Bartolini et al., 2015; Ishida et al., 2013; Liu, Wang, Xu, & Hensen, 2017). Todos los catalizadores producen hidrocarburos preferentemente en el rango C_5+ y no se

observó un crecimiento descontrolado de la cadena. Esta selectividad lograda sobre el crecimiento de cadena puede ser atribuida al control que se ha ejercido sobre el tamaño de cristal de las especies activas en este caso de Co (14 nm). La existencia de una selectividad de forma impuesta por los poros del soporte no puede ser completamente descartada (Chen et al., 2018).

VII. CONCLUSIONES

El K puede mejorar la selectividad de C₅+ (hidrocarburos de mayor peso molecular), disminuye la capacidad de hidrogenación y la selectividad a CH₄, por lo tanto, acelera la probabilidad de crecimiento de la cadena y la selectividad de las olefinas, posiblemente como resultado del aumento de la basicidad en la superficie del catalizador. Se puede concluir que cuanto mayor sea la cantidad y la fuerza de los sitios básicos mayor será la velocidad de disociación de las moléculas de CO y por ende la actividad de los catalizadores.

X. REFERENCIAS

- Arellano, N., Zurita, M. J. P., Sazo, V., Urbina, C., Navarro, D., & López, C. M. (2008). Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela. *Doctor*, (January), 1–10.
- Bartolini, M., Molina, J., Alvarez, J., Goldwasser, M., Pereira Almas, P., & Zurita, M. J. P. (2015). Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer-Tropsch reaction. *Journal of Power Sources*, 285, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.081>
- Cai, Q., & Li, J. (2008). Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*, 9(10), 2003–2006. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.03.035>
- Cano, L. A., Garcia Blanco, A. A., Lener, G., Marchetti, S. G., & Sapag, K. (2017a). Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts. *Catalysis Today*, 282, 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>
- Cano, L. A., Garcia Blanco, A. A., Lener, G., Marchetti, S. G., & Sapag, K. (2017b). Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts. *Catalysis Today*, 282, 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>
- Chen, W., Lin, T., Dai, Y., An, Y., Yu, F., Zhong, L., ... Sun, Y. (2018). Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, 311, 8–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.019>
- Coronel-García, M. A., Reyes De La Torre, A. I., Melo-Banda, J. A., Martínez-Salazar, A. L., Silva Rodrigo, R., Díaz Zavala, N. P., ... Domínguez, J. M. (2015). Study of Co, Ru/SBA-15 type materials for Fischer-Tropsch synthesis in fixed bed tubular reactor: I. Effect of the high Ru content on the catalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(48), 17264–17271. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.061>

- Fierro, J. L. ., Terreros, P., Granados, M. ., Ojeda, M., & Pérez, F. (2003). La síntesis de hidrocarburos Fischer-Tropsch. Retos y Perspectivas. *Anales de La Real Sociedad Española de Química. Segunda Época*.
- Ishida, T., Yanagihara, T., Liu, X., Ohashi, H., Hamasaki, A., Honma, T., ... Tokunaga, M. (2013). Synthesis of higher alcohols by Fischer-Tropsch synthesis over alkali metal-modified cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 458, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.042>
- Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K., & Gu, S. (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science and Technology*, 4(8), 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/c4cy00327f>
- Liu, J. X., Wang, P., Xu, W., & Hensen, E. J. M. (2017). Particle Size and Crystal Phase Effects in Fischer-Tropsch Catalysts. *Engineering*, 3(4), 467–476. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.04.012>
- Martínez, A., López, C., Márquez, F., & Díaz, I. (2003). Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis*, 220(2), 486–499. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00289-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00289-6)
- Muttakin, M., Mitra, S., Thu, K., Ito, K., & Saha, B. B. (2018). Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, 795–805. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107>
- Pirez, C., Morin, J. C., Manayil, J. C., Lee, A. F., & Wilson, K. (2018). Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271(February), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.043>
- Qu, Z., Bu, Y., Qin, Y., Wang, Y., & Fu, Q. (2012). The effects of alkali metal on structure of manganese oxide supported on SBA-15 for application in the toluene catalytic oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 209, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.138>
- Rodríguez, J. J., Lima, L. A., Lima, W. S., Rodríguez, M. G. F., & Fernandes, F. A. N. (2011). Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 5(3), 149–157. <https://doi.org/10.5419/bjpg2011-0015>
- Zhang, Q., Kang, J., & Wang, Y. (2010). Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem*, 2(9), 1030–1058. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000071>
- Zhao, D., Sun, J., Li, Q., Stucky, G. D., & Barbara, S. (2000). Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Mesoporous materials are of great interest to the materials community because their pore structures as well as catalytic , adsorbed , conductive and magnetic ordered large mesoporous silica. *Chemistry of Materials*, 12(2), 275–279. <https://doi.org/10.1021/cm9911363>

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE ÓXIDOS MIXTOS PO₄/WO₃/TiO₂-AL₂O₃-ZRO² PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

Raúl May León¹

José Gilberto Torres Torres¹

Adib Abiu Silahua Pavón¹

Dora María Frías Márquez²

Filiberto Ortiz Chi¹

I. RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolla la síntesis y caracterización de catalizadores de óxidos mixtos modificados con tungsteno y fósforo como catalizadores heterogéneos. La síntesis del soporte se llevó a cabo mediante el método sol-gel, posteriormente por la técnica de impregnación vía húmeda. Los materiales fueron impregnados con tungsteno al 2, 3 y 5 % en peso respectivamente, finalmente repetimos el mismo procedimiento para impregnar fósforo 15 % en peso. Las muestras fueron sometidas a un proceso de calcinación a 500°C para originar los óxidos mixtos correspondientes, que junto el material impregnante, les confieren de propiedades ácidas y básicas al catalizador. La siguiente etapa consistió en la caracterización de las muestras frescas e impregnadas y calcinadas con la finalidad de comprender y conocer sus propiedades

¹DACB-UJAT.

²DAIA-UJAT

División Académica de Ciencias Básicas
físicoquímicas. Los sólidos se caracterizaron por diferentes técnicas tales como: DRX, Fisisorción de N₂, TPD-CO₂, y FTIR(Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2010).

II. INTRODUCCIÓN

Debido al extenso uso de los combustibles de origen fósil (petróleo, gas natural y carbón mineral), ahora se tiene a nivel global un serio problema ambiental; la producción, transporte y uso de estos combustibles generan grandes cantidades de gases (CO, CO₂, NO_x y SO₂) que son emitidos a la atmósfera, causando daños y fenómenos ambientales como; el efecto invernadero, la contaminación generada por el ozono troposférico (O₃) provocando que aumente la temperatura, alterando las condiciones climáticas del planeta y la lluvia ácida (HNO₃, H₂SO₄) la cual provoca daños a los ecosistemas (Fierro, Terreros, Granados, Ojeda, & Pérez, 2003). Unos de los sectores más complicados y de mayor uso es el sector de transporte, con lo que se enfrenta la posibilidad de un colapso en los combustibles líquidos por falta y/o encarecimiento del petróleo y como se menciona anteriormente la contaminación derivada del uso de estos.

Es momento de buscar alternativas (catalizadores) que ayuden a diversificar los procesos para la obtención de combustibles en fuentes de energía, que sean renovables y que generen un menor impacto en el ambiente. La catálisis heterogénea tiene las ventajas de simplificar el proceso de purificación del biodiesel, reutilizar el catalizador y la posibilidad de llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación y esterificación (Cabello, Rincón, & Zepeda, 2016).

En nuestro estudio se propuso la obtención de catalizadores heterogéneos a base de un óxido mixto de Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂ modificados con tungsteno y fósforo y propiedades físicoquímicas para posibles aplicaciones catalíticas en la obtención de biodiesel.

III. OBJETIVOS Y METAS

3.1. Objetivo general

Obtener y caracterizar catalizadores de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ modificados con tungsteno y fósforo con posible aplicación catalítica para la obtención de biodiesel.

3.2. Objetivos específicos

- Obtener por el método sol-gel los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.
- Insertar tungsteno a diferentes porcentajes y fósforo por el método de impregnación.
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales sintetizados por: DRX, Fisisorción de N_2 , TPD- CO_2 y FTIR.
- Determinar el efecto de la incorporación de tungsteno y fósforo sobre las propiedades fisicoquímicas de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Síntesis del soporte por el método sol-gel

Para la síntesis del material, se pesaron las cantidades de sales inorgánicas dependiendo del balance realizado para cada relación molar entre los divalentes. Primeramente, se prepararon las siguientes soluciones:

- Solución A: esta solución contiene las cantidades necesarias de ácido acético y agua destilada. La adición de esta solución es dosificada automáticamente para mantener el PH constante a 3 y así favorecer el proceso.
- Solución B: contiene Trisecbutoxido de aluminio, Butoxido de titanio, Butoxido de Zirconio, butanol y agua, para resultar en la relación molar deseada.

Una vez preparadas las soluciones, se montó el sistema (Figura 2) y se ajustó la velocidad de goteo de la solución A para un tiempo aproximadamente de 2 hrs. La solución B fue dosificada de manera automática para mantener las condiciones óptimas. La adición de la solución A en B se realizó a temperatura ambiente y manteniendo siempre la suspensión en agitación constante.

Finalizado el goteo de la solución A, se mantuvo la suspensión en agitación constante por tiempo de aproximadamente 24 hrs para lograr el añejamiento. Se siguió el proceso mediante un secado de líquidos, utilizando un rotavapor hasta secar completamente. Para eliminar las trazas de agua y butanol aun presentes, después del primer secado, el material se secó en una estufa

División Académica de Ciencias Básicas
a 80°C durante 24 hrs. Y por último el material se trituró y calcinó a 500°C durante 12 horas y una rampa de calentamiento de 2°C por minuto, con la finalidad de eliminar las impurezas del material, tanto orgánicas como inorgánicas. Para finalizar se almacenó y se etiquetó el producto obtenido.

4.2. Impregnación de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 con W a 2, 3 y 5% en peso

El sólido obtenido en la síntesis sol-gel fue impregnado con una solución de Metatungstanato de Amonio hidratado a distintos porcentajes. A continuación se describe el método de impregnación del material.

El proceso de impregnación se realizó en tres etapas:

- En la primera etapa preparar tres soluciones de W al (2, 3 y 5) % en peso respectivamente. Para permitir el contacto de Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 con cada solución de W por un cierto periodo de tiempo.
- La segunda etapa fue la de secado de la solución mediante un rotavapor para remover el líquido que permanece en el interior de los poros.
- La tercera etapa fue la activación de los catalizadores impregnados con W, fue necesario someterlos a un proceso de calcinación en presencia de aire para lograr la calcinación.

Este procedimiento también se usó para impregnar ácido fosfórico (H_3PO_4) a una cantidad de muestra de cada uno de los materiales con tungsteno, con la finalidad de modificar las propiedades de estos catalizadores, generar nuevos, evaluarlos mediante diferentes técnicas de caracterización, además de ver su posible funcionalidad en la reacción de transesterificación para la obtención de biocombustible (biodiesel).

V. RESULTADOS

5.1. Fisisorción de Nitrógeno (N_2)

En las isothermas obtenidas que se muestran en la figura 1 se observa que todos los materiales son de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, esto es característico de sólidos mesoporosos, además que presentan un comportamiento particular en la adsorción-desorción del adsorbato conocida como lazo de histéresis, tiene histéresis de tipo H_2 esto es atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran ser resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (ink-bottle pores) (Adsorción, 2012) (Samain et al., 2014).

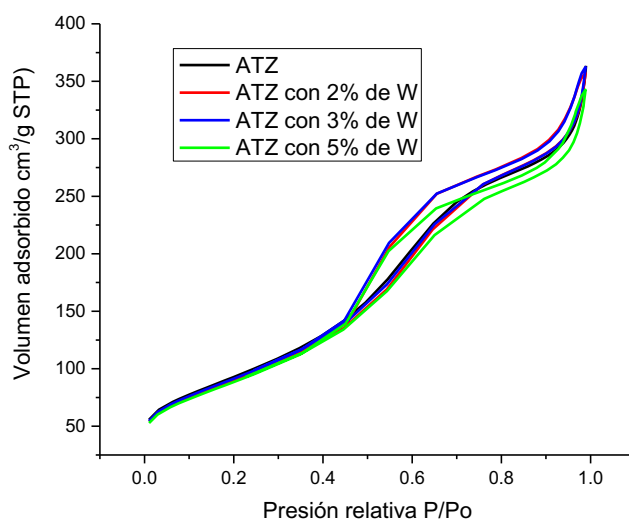


Figura 1. Isothermas de Adsorción-Desorción del soporte y catalizadores que contienen tungsteno, calcinados a 500 °C.

En la figura 2 se presentan las isoterma de los catalizadores impregnados con fósforo, las cuales son de tipo II: debido a las bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la curvatura de la isoterma es pronunciada. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición

que se cumple en este tipo de sistemas. Por otro lado, también tenemos una isoterma de tipo III, ésta se obtiene con el catalizador ATZ con 5% de W + P. Es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. (Lopez, 2004).

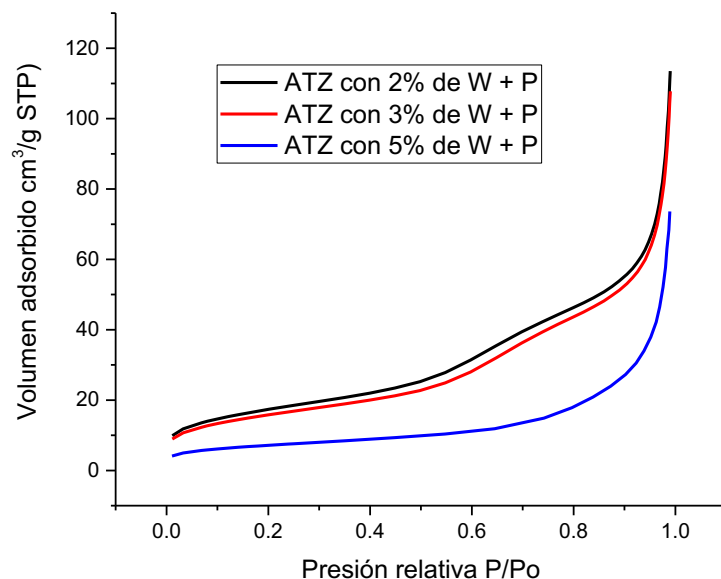


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores que contienen fósforo impregnado.

En la Figura 3 se muestra la distribución de poros del soporte y catalizadores, se observa un comportamiento unimodal, esto quiere decir que solo existe un pico que representa el promedio de poros que se encuentra entre los 25 y 75 Å.

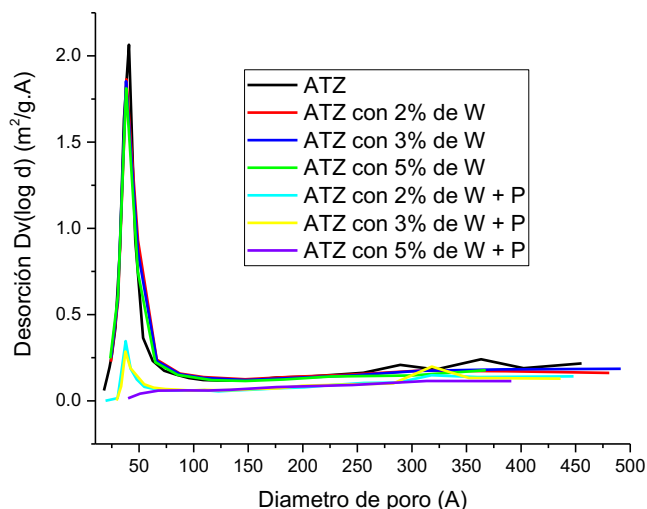


Figura 3. Distribución de poros del soporte y todos los catalizadores calcinados a 500°C

En la tabla 1 se observa que no hubo un cambio drástico en el área superficial de los catalizadores que contienen tungsteno con respecto al soporte, esto provocado por una buena dispersión del metal en la red cristalina del soporte teniendo áreas similares en todos los casos, sin embargo, los catalizadores que contienen además de tungsteno, fósforo, en ellos sí es notable la disminución de área y como se mencionó anteriormente, ellos presentaron isothermas diferentes y es probable que en sus poros se alojó el agente impregnante provocando que se taparan y con ello mostrar un cambio muy variado con respecto al soporte (Samain et al., 2014).

Tabla 1. Resultados obtenidos del Área específica, diámetro de poro y volumen de poro del soporte y catalizadores obtenidos por el método BET.

Material	Área BET (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
ATZ	337	4.6	0.53
ATZ con 2% de W	325	4.8	0.54
ATZ con 3% de W	331	4.8	0.54
ATZ con 5% de W	321	4.6	0.50
ATZ con 2% de W + P	63	7.7	0.13
ATZ con 3% de W + P	57	8.1	0.12
ATZ con 5% de W + P	25	13.2	0.08

En el caso del diámetro de poro y volumen de poro se observa que de igual manera no existe un cambio notable al depositar el metal (tungsteno) sobre la superficie del soporte; esto demuestra que el método de impregnación vía húmeda es eficaz en la dispersión del metal en el soporte. Pero en los catalizadores finales, es decir, con fósforo impregnado, aquí sí hay variantes notables como lo es el diámetro de poro el cual fue aumentando, contrario al volumen de poro, el cual fue disminuyendo de forma notable (Pabón, Borja, Javier, & Ramírez, 2013).

5.2. Difracción de rayos X (DRXs)

En la figura 4 se observan los difractogramas de los materiales estudiados en este proyecto de investigación; los resultados muestran una mezcla de fases además de la estructura gamma alúmina presentes en el soporte y catalizadores.

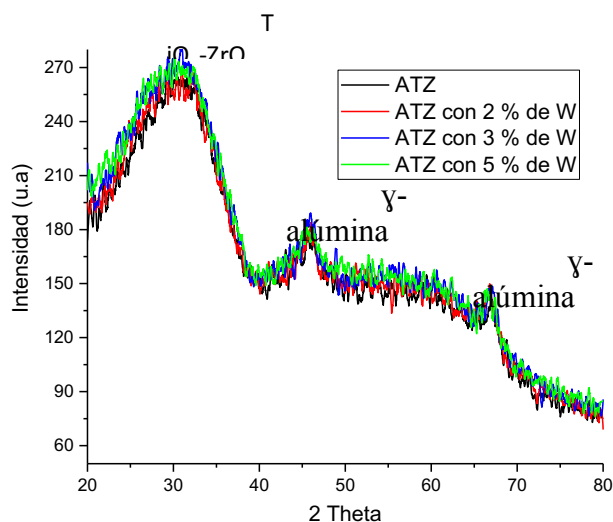


Figura 4. Difractogramas del soporte y catalizadores que contienen tungsteno

La Figura 5 presenta los difractogramas de rayos X del soporte ATZ y de los óxidos mixtos provenientes de ella (ATZ con W al 2, 3 y 5% en peso) + 15% en peso de P.

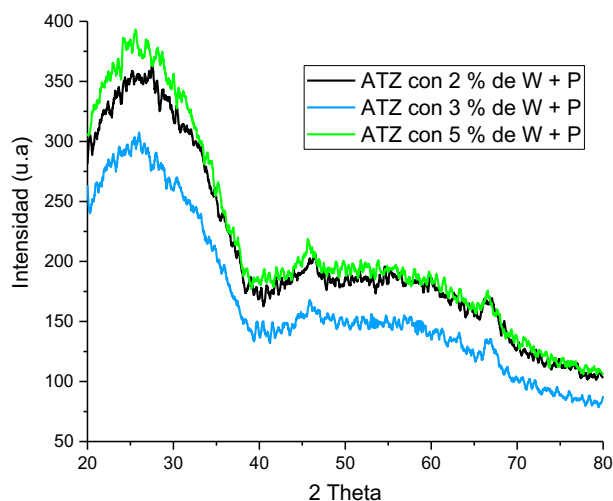


Figura 5. Difractogramas de los catalizadores que contienen fósforo impregnado

En los difractogramas de DRX de los materiales calcinados a 500°C se encuentra que solo hay una reflexión amplia y de baja intensidad en entre los ángulos de 25 y 35 2θ en todos los difractogramas; este pico de difracción puede ser asignado a la pequeña tetragonal ZrO_2 en polvo ultra fino y a la mezcla de fases $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. También se observa un pico de baja intensidad en el ángulo 46 y otro en el 67 2θ esto se debe al traslape de los óxidos ya que son materiales amorfos mesoporosos, y a la señal de la estructura gamma alúmina.

Aparentemente la adición de tungsteno y fósforo no mostró ningún cambio significativo en los patrones de difracción, ya que ambos se encuentran en fase amorfa sin mostrar un patrón característico, por lo que podemos deducir que tungsteno impregnado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ posee una alta dispersión en su superficie; esto se corrobora en con el análisis de fisisorción donde vimos que mantuvo una alta área superficial. Contrario al impregnar fósforo con el cual se estacionó en los poros del soporte e hizo que el área disminuyera significativamente (Zou & Lin, 2004) (Acids, 1989) (Liu, Zhou, Huang, Cheng, & Yuan, 2014) (Pabón Gelves, Elizabeth; Borja Ordóñez, Sandra Milena; Ordóñez Loza, 2013).

5.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)

En el siguiente apartado se muestran los resultados de la técnica, la cual muestra los espectros de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas analizadas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales correspondientes al soporte y al soporte impregnado con tungsteno al 2, 3 y 5% en peso.

En los espectros obtenidos que se muestran en la figura 6 se observa que los análisis de infrarrojo (FT-IR) realizados en la región de 450 a 4000 cm^{-1} confirman la presencia de diferentes grupos funcionales. (Enríquez, Serrano, Alamilla, & Lajas, 2010). La calcinación de los óxidos permite analizar las bandas en toda la zona del espectro. Los espectros tomados indican la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilo que pueden ser observados en la región a partir de los 3350 cm^{-1} , asignados a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en los sólidos. (Pérez-Hernández, Mendoza-Anaya, Fernández, & Gómez-Cortés, 2008). Los grupos hidroxilo (-OH) se deben principalmente a la presencia de agua fisisorbida, agua estructural, alcoholes y también a grupos OH superficiales.

Puede ser observada una banda ancha e intensa centrada a 1622 cm^{-1} , correspondientes a la materia orgánica retenida en el sólido a bajas temperaturas de calcinación, encontrando alrededor de los 1340 y 2895 cm^{-1} flexiones y estiramientos pertenecientes a C-H, generalmente atribuidos a los disolventes ocluidos en el sólido. Pequeños hombros encontrados alrededor de los 1400 y 2300 cm^{-1} son característicos de estiramientos C-O-C y C-O, que identifican la posible formación de un éter durante la síntesis del sol-gel y al alcohol, respectivamente.

Estas señales disminuyen conforme aumenta la temperatura de calcinación y algunas de ellas se conservan hasta los 400°C , reflejando con ello la importancia de la atmósfera de calcinación en este tipo de materiales (aire), la cual ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido. (Kaluža, Šurca-Vuk, Orel, Dražič, & Pelicon, 2001). Por el contrario, se puede observar que las bandas situadas a 516 y 641 cm^{-1} , atribuyen al circonio hidroxilado $[\text{Zrx}(\text{OH})_y]$, se intensifican y cambian ligeramente de posición después de los 400°C , originando señales que se localizan alrededor de los 500 , 580 y 754 cm^{-1} y que caracterizan al óxido de circonio cristalino (Figuras 9, 10 y 11). (Enríquez et al., 2010) estas bandas se obtienen a partir de los 500°C , confirmando con esto que el óxido de circonio cristalino se obtiene a partir de los 400°C , coincidiendo con los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X, el cual nos indicó que el tamaño de cristal era muy pequeño por lo cual no se calculó.

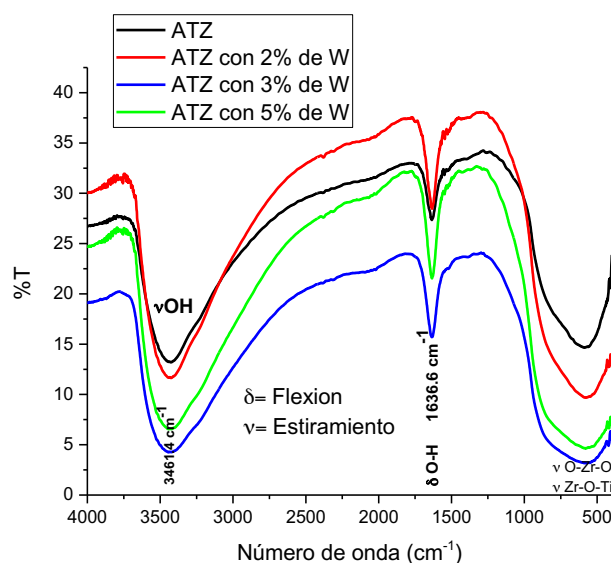


Figura 6. Espectros infrarrojos del soporte y catalizadores que contienen tungsteno

En la figura 7 se analizan las bandas correspondientes al catalizador impregnado con un 15% en peso de fósforo, con la cual corroboramos la presencia de fosfatos en el material ubicándose alrededor de $1000 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$, esta banda cambia o varía su posición en este rango. Este efecto se debe al orden del carácter simultáneo e iónico del enlace entre las especies del metal y el fosfato. (Enríquez et al., 2010) (Ordonsky, Sushkevich, Schouten, Van Der Schaaf, & Nijhuis, 2013).

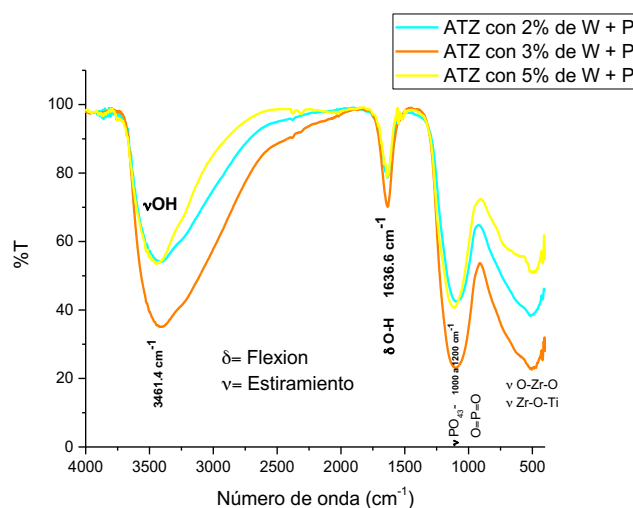


Figura 7. Espectros infrarrojos de los catalizadores que contienen fósforo impregnado

5.5 Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD- CO_2)

La quimisorción es una etapa esencial en los procesos catalíticos; este análisis fue utilizado para caracterizar centros básicos de los catalizadores. Se llevó a cabo para determinar la eficiencia relativa del catalizador en la promoción de una reacción en particular, para estudiar el envenenamiento de catalizadores y para controlar la degradación de la actividad catalítica con el tiempo de uso. Con este tipo de análisis en particular TPD-CO₂ se obtiene información sobre la fortaleza básica, la basicidad superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos.(Díez, Apesteguía, & Di Cosimo, 2000).

A partir del análisis de la técnica de desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂), los materiales mostraron una distribución de sitios básicos de distinta fuerza; dichas fuerzas se clasificaron en muy débil asociadas interacciones entre grupos hidroxilos (80-250°C), sitios asociados a especies de metal-oxígeno para débiles (250-380°C) y medias (380-450°C) y sitios fuertes asociados a iones de baja coordinación (450-500°C). Esta clasificación es de acuerdo a la utilizada por Azzouz y colaboradores (Azzouz et al., 2006).

La Tabla 2 muestra la distribución de fuerza de los sitios básicos de los óxidos mixtos y catalizadores y se puede observar el efecto que tiene la incorporación del W. Se analiza que con una proporción de 3% en peso de W, la densidad de sitios básicos es muy similar a la del óxido mixto; es decir, se conservó la densidad arriba de 1 $\mu\text{mol g}^{-1}$; es posible apreciar que en los catalizadores que contienen fósforo aumentó la densidad de sitios básicos hasta 3.26 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Tabla 2. Distribución de fuerza y densidad de sitios básicos.

Muestra	Distribución de fuerza de sitios básicos (Área %)				Capacidad de adsorción ($\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$)	Densidad de sitios básicos ($\mu\text{molCO}_2 \text{ m}^{-2}$)
	Muy Débil (80-250)	Débil (250-380)	Medio (380-450)	Fuerte (450-550)		
ATZ	48	38	6	8	411	1.22
ATZ- 2%W	56	24	8	12	309	0.95
ATZ- 3%W	56	31		13	371	1.12
ATZ- 5%W	58	20	8	14	267	0.83
ATZ- 2%W+P	60	19		21	206	3.26
ATZ- 3%W+P	63	21		16	171	2.97
ATZ- 5%W+P	24	48		28	220	0.72

En la figura 8 vemos los patrones de TPD de CO₂ para el óxido mixto y los catalizadores que contienen tungsteno mostraron señales de desorción aproximadamente a de 225 °C. para los catalizadores que tienen impregnado fósforo las señales se analizan a 165 °C. En ambos

casos estas señales de desorción corresponden probablemente a CO_2 adsorbido sobre los grupos -OH ubicados en la superficie del material. ATZ con 2% de W + 15% de P, presentó una densidad de sitios básicos de $3.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ y distribución de fuerza de sitios básicos de 60% correspondiente a sitios muy débiles, 19% de sitios débiles y 21% de sitios fuertes. En cuanto a ATZ con 3% de W + 15% de P, bajó un 9% su densidad de sitios básicos de $3.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $2.97 \mu\text{mol g}^{-1}$ y presentó una distribución del 63% correspondiente a sitios muy débiles, 21% de sitios débiles y 28% de sitios fuertes básicos. Para el caso ATZ con 5% de W + 15% de P, bajó un 78% su densidad de sitios básicos de $3.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $0.72 \mu\text{mol g}^{-1}$ y presentó una distribución del 24% correspondiente a sitios muy débiles, 48% de sitios débiles y 28 % de sitios fuertes básicos, ver figura 9.

La formación de sitios básicos muy débiles se vio favorecida con un porcentaje mayor de tungsteno, más aún en los catalizadores que contienen fósforo. Esto podría ser debido principalmente a las especies oxidadas de tungsteno sobre la superficie del óxido. Todo lo anterior deja ver que el óxido mixto presenta una capacidad de albergar al tungsteno y fósforo en la matriz del óxido mixto, es decir, dentro de la red cristalina. Esta capacidad es dependiente del tipo de interacciones que forma el tungsteno y fósforo con el óxido mixto y se ve favorecida cuando los materiales son preparados en condiciones ácidas. Al contrario, cuando los materiales son preparados en condiciones alcalinas, la capacidad de albergar al W en la red cristalina disminuye y éste en cierta medida se mantiene sobre la superficie del óxido mixto. Esto concuerda con las observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido donde se observó baja dispersión en los catalizadores que contienen solo tungsteno sobre la superficie, por el contrario, en los materiales con fósforo, se observa más dispersión.

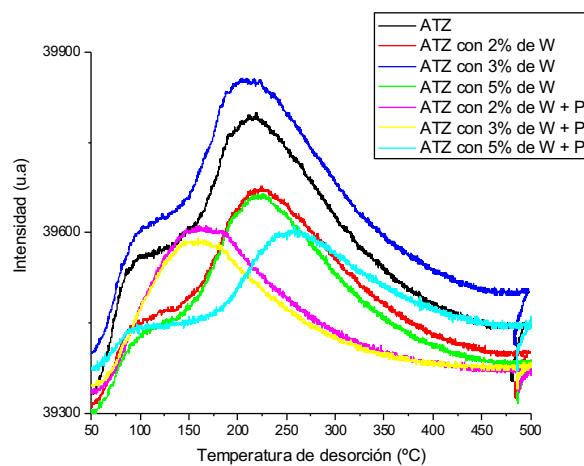


Figura 8. Perfil de TPD de CO₂ del soporte y catalizadores

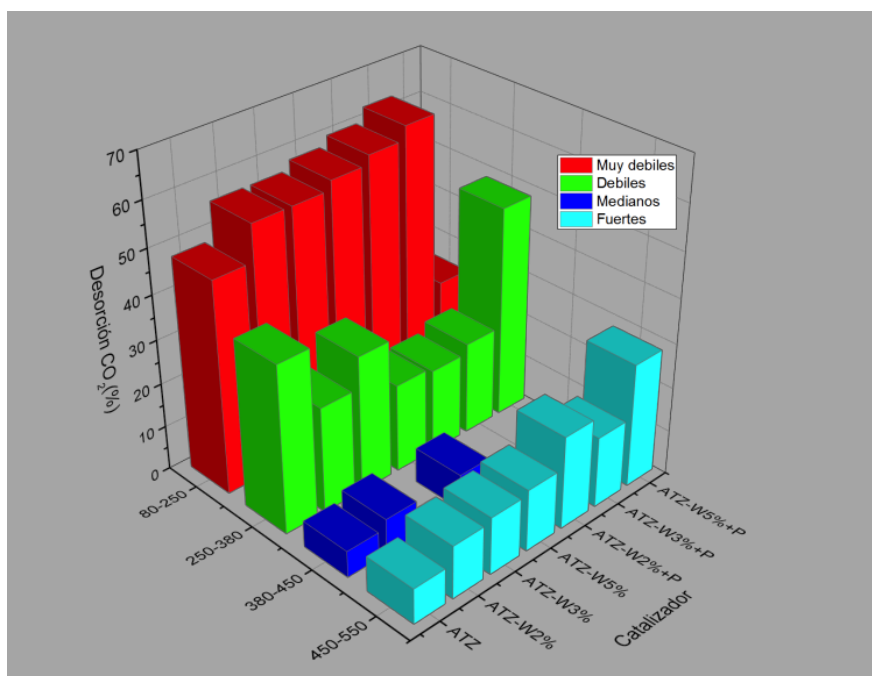


Figura 9. Distribución de fuerzas de sitios básicos del soporte y catalizadores

VI. DISCUSIÓN

El área específica del soporte modificada con W en concentraciones de 2, 3 y 5 % comparado con las áreas de los catalizadores que contienen P, fueron mayor, similares a la del soporte puro, la alta área superficial que presenta es a consecuencia de la buena dispersión del metal sobre la superficie del soporte.

Los resultados de DRX mostraron señales correspondientes a la fase gamma alúmina y una mezcla de fases correspondiente a la titania-zirconia. Por FTIR se observó las bandas correspondientes al fósforo en forma de fosfatos, además de una serie de señales correspondientes a grupos hidroxilos y por último TPD-CO₂ mostró que los catalizadores poseen diferentes sitios básicos clasificados de acuerdo a la literatura, con los cuales vemos la practicidad de estos catalizadores para posibles usos en la obtención de biodiesel

VII. CONCLUSIONES

El W puede mejorar la propiedad de los catalizadores, además junto con el fósforo generar acidez, por lo tanto, acelera la probabilidad de crecimiento de la cadena y la selectividad de las olefinas, posiblemente como resultado del aumento de la basicidad en la superficie del catalizador. Se puede concluir que cuanto mayor sea la cantidad y la fuerza de los sitios básicos mayor será la velocidad de disociación de las moléculas de CO y por ende la actividad de los catalizadores.

VII. REFERENCIAS

- Acids, S. (1989). Definition and Classification of Solid Acids and Bases. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 51(C), 1–3. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61044-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61044-7)
- Adsorción, T. (2012). Isotermas de adsorción-desorción . Porosidad. In *Adsorción, T. (2012). Isotermas de adsorción-desorción . Porosidad. Retrieved from http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf* (pp. 1–17). Retrieved from <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>
- Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A. V., Sajin, T., Monette, F., ... Hausler, R. (2006). Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD measurements. *Thermochimica Acta*, 449(1–2), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.07.019>
- Cabello, C., Rincón, S., & Zepeda, A. (2016). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel. *Afinidad*, 74(March), 51–59. Retrieved from <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320756>
- Díez, V. K., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2000). Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. *Catalysis Today*, 63(1), 53–62. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00445-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00445-4)

- Enríquez, J. M. H., Serrano, L. A. G., Alamilla, R. G., & Lajas, L. A. C. (2010). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO_2 con fase monoclinica. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 22(2), 1–9.
- Fierro, J. L. ., Terreros, P., Granados, M. ., Ojeda, M., & Pérez, F. (2003). La síntesis de hidrocarburos Fischer-Tropsch. Retos y Perspectivas. *Anales de La Real Sociedad Española de Química. Segunda Época*.
- Kaluža, L., Šurca-Vuk, A., Orel, B., Dražič, G., & Pelicon, P. (2001). Structural and IR spectroscopic analysis of sol-gel processed $CuFeMnO_4$ spinel and $CuFeMnO_4$ /silica films for solar absorbers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20(1), 61–83. <https://doi.org/10.1023/A:1008728717617>
- Liu, C., Zhou, Z., Huang, Y., Cheng, Z., & Yuan, W. (2014). Support effects on thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al $_2$ O $_3$ and Co-Mo-Ni/TiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$ catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(4), 383–391. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60038-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60038-0)
- Lopez, R. H. (2004). Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. In *Adsorción en Sólidos Mesoporosos: Vol. Capítulo 3* (pp. 19–51).
- Ordonsky, V. V., Sushkevich, V. L., Schouten, J. C., Van Der Schaaf, J., & Nijhuis, T. A. (2013). Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. *Journal of Catalysis*, 300, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.028>
- Pabón, E., Borja, S., Javier, O., & Ramírez, A. (2013). Síntesis Y Caracterización De Óxidos Mixtos De Sílice-Titania Preparados Por Método Sol-Gel Prepared By Sol – Gel Method and Hydrothermal Treatment. *Revista EIA*, 10(19), 123–132.
- Pabón Gelves, Elizabeth; Borja Ordóñez, Sandra Milena; Ordóñez Loza, J. R. V. (2013). Síntesis Y Caracterización De Óxidos Mixtos De Sílice-Titania Preparados Por. *Revista EIA*, 10(1794–1237), 123–132.
- Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Fernández, M. E., & Gómez-Cortés, A. (2008). Synthesis of mixed ZrO_2 - TiO_2 oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO $_x$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1–2), 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.008>
- Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. (2010). RENEWABLES 2010: GLOBAL STATUS REPORT Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. In *Nuclear Safety* (Vol. 43). Retrieved from [http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR_2010_full_revised Sept2010.pdf](http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR_2010_full_revised_Sept2010.pdf)
- Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D. M., Seo, D. K., Javier García-García, F., & Häussermann, U. (2014). Structural analysis of highly porous γ -Al $_2$ O $_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 217, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004>
- Zou, H., & Lin, Y. S. (2004). Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO_2 - ZrO_2 oxides. *Applied Catalysis A: General*, 265(1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.015>

PROPIEDADES ANTIBACTERIALES Y FOTOCATÁLITICAS DE POLVOS DE $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$ SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

Limny Esther Pérez Jiménez^{1*}

Erik Ramírez Morales²

Lizeth Rojas Blanco²

Cristino Ricárdez Jiménez¹

I. RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis del nanocomposito de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$ preparado por el proceso sol-gel; los polvos fueron tratados térmicamente a 500 °C y caracterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados muestran la presencia de ZnTiO_3 y ZnO principalmente y el tamaño del cristal fue estimado alrededor de 9 nm para el ZnTiO_3 y 30 nm para el ZnO . El espectro Raman muestra los modos vibracionales correspondientes a una mezcla de óxidos. En el espectro UV-Vis se observa un borde de absorción de 300 a 400 nm y el ancho de banda es de 3.1 eV. En las micrografías MEB se observan partículas de tamaño de alrededor de 1-1.5 μm y forma semi esférica. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$ obtenido mostró actividad fotocatalítica hacia el azul de metileno bajo irradiación de luz ultravioleta y visible y la actividad antibacterial del nanocomposito fue estudiada bajo irradiación UV para *Staphylococcus aureus*.

II. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea (Takata & Domen, 2019) basada en óxidos semiconductores representa una alternativa de solución frente a la necesidad que se ha tenido en los últimos años de eliminar los contaminantes presentes en el agua, por ejemplo, colorantes, pesticidas y microorganismos, por mencionar algunos. Estos contaminantes están ocasionando severos problemas de salud en los seres humanos, de tal manera que se estima que cada año innumerables personas se ven afectadas por enfermedades transmitidas por aguas

¹ DACB-UJAT

² DAIA-UJAT

División Académica de Ciencias Básicas
contaminadas principalmente por bacterias (Wang, Huang, Yu, & Wong, 2015). Es por ello, que a través de la desinfección fotocatalítica se ha encontrado una opción para el tratamiento de esta problemática.

En los procesos fotocatalíticos, un óxido metálico semiconductor es irradiado con una cierta longitud de onda, lo que provoca la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así una carga positiva y quedando un hueco en la banda de valencia; estos portadores de carga participan en reacciones de oxidación-reducción que generan especies reactivas de oxígeno capaces de degradar los contaminantes presentes (Yadav et al., 2014) (Figura 1).

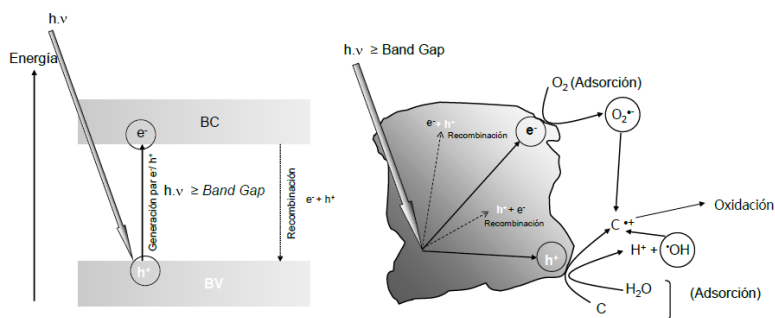


Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico para la degradación de contaminantes (Carbajo, 2013).

Dentro de los óxidos semiconductores más estudiados para proceso fotocatalíticos se encuentran el dióxido de titanio (TiO_2) (Mahdy et al., 2017) y el óxido de zinc (ZnO) (Alikhani et al., 2013), debido a que son abundantes, estables químicamente, no tóxicos y de bajo costo (Loddo, Bellardita, Camera-Roda, Parrino, & Palmisano, 2018), estos materiales frecuentemente también son impurificados con metales nobles para mejorar sus propiedades, lo que les permite reducir la velocidad de recombinación y tener mayor rendimiento fotocatalítico, además de poder ser activados con luz visible y de esta manera aprovechar el espectro solar (Liu et al., 2018; Phuruangrat, Siri, Wadbua, Thongtem, & Thongtem, 2019).

Diversos trabajos se han reportado en la literatura, evidenciando la capacidad de estos materiales para eliminar contaminantes como colorantes y microorganismos, tal es el caso de lo expuesto por Mendoza et al. (2018), quien reporta la síntesis de heteroestructuras de Ag/ZnO para la degradación de azul de metileno, encontrando que cuando se incorpora Ag hasta 1.25% en moles se acelera la reacción de fotodegradación y ésta disminuye con porcentajes mayores. Siwińska-Stefańska et al. (2019) realizó la síntesis de un sistemas de óxidos $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ para a actividad fotocatalítica y antibacterial variando las relaciones molares y demostró que el área superficial del sistema de óxidos es mayor que la de los óxidos puros, lo que propicia una mejora en la actividad antibacterial frente a bacterias como *Staphylococcus aureus* y alta actividad

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
fotocatalítica frente en la descomposición de c.i. violeta básica 10, logrando el 95% de descomposición después de 180 minutos de irradiación.

III. OBJETIVOS Y METAS

General:

Sintetizar polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$ mediante el método de síntesis sol-gel y evaluar su capacidad fotocatalítica y antibacterial.

Específicos:

1. Obtener los polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$ empleando la técnica de síntesis sol-gel
2. Caracterizar los polvos obtenidos estructural, óptica y morfológicamente mediante técnicas como DRX, Espectroscopía Raman, UV-Vis y MEB.
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos para la degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz ultravioleta y visible.
4. Evaluar la actividad antibacterial del material frente a *Staphylococcus aureus*.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO

Inicialmente se prepararon las nanopartículas de ZnO mediante la técnica sol-gel empleando la metodología que se ilustra en la Figura 2.

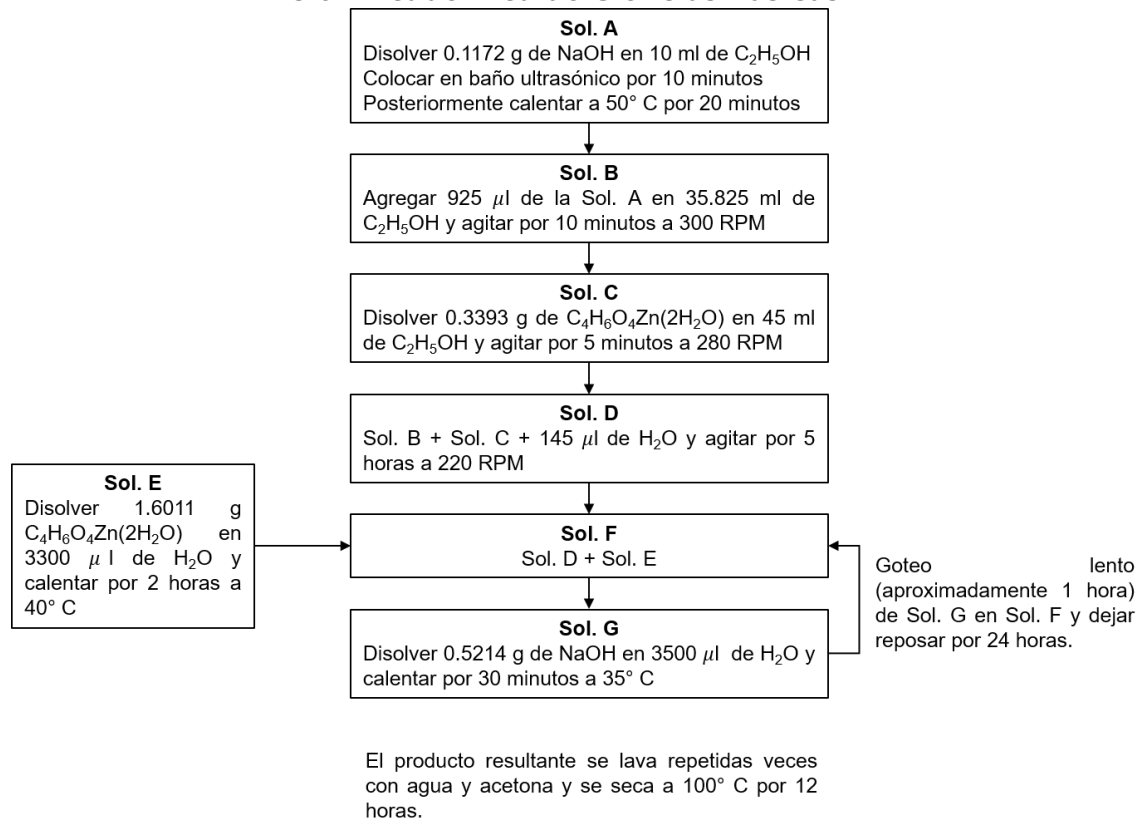


Figura 2. Procedimiento empleado para la síntesis de nanopartículas de ZnO

4.2. Síntesis de los polvos de TiO₂-ZnO-Ag

Para la síntesis de TiO₂-ZnO-Ag se preparó una solución de Ti(OC₄H₉)₄ en 10 ml de C₂H₅OH la cual se agregó a una dispersión de nanopartículas de ZnO en 25 mL de C₂H₅OH, posteriormente se agregó 1 ml de HCl y finalmente se incorporó mediante goteo lento una solución H₂O y C₂H₅OH con AgNO₃, la mezcla se mantuvo en agitación constante para posteriormente secar a 90 °C y tratar térmicamente a 500 °C por 2 horas.

4.3. Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación fotocatalítica se preparó una solución de azul de metileno 18 ppm y se incorporó 25 mg del catalizador, la solución se mantuvo en agitación constante bajo irradiación de luz ultravioleta y visible.

4.4. Actividad antibacterial

Se evaluó la capacidad antibacterial de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Ag}$ frente a la bacteria *Staphylococcus aureus*, para ello se preparó una solución salina-polvo pesando 0.1 g del polvo y agregándolos en 10 mL de solución salina para obtener una solución 1% en peso, y posteriormente haciendo diluciones para las demás concentraciones (0.1%, 0.01%, 0.001% y 0.0001%).

V. RESULTADOS

La Figura 3 presenta el difractograma de rayos X, el parón de difracción fue indexado a las cartas cristalográficas JCPDS 390190, JCPDS 870720, JCPDS 361451 y JCPDS 211272.

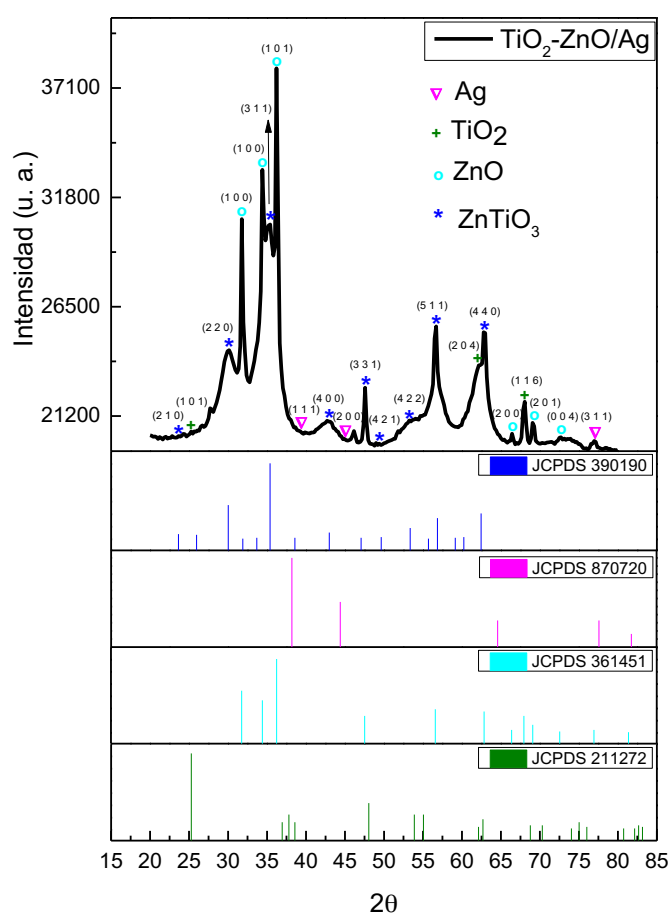


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$

En la Figura 4 se presenta el espectro Raman correspondiente los polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$.

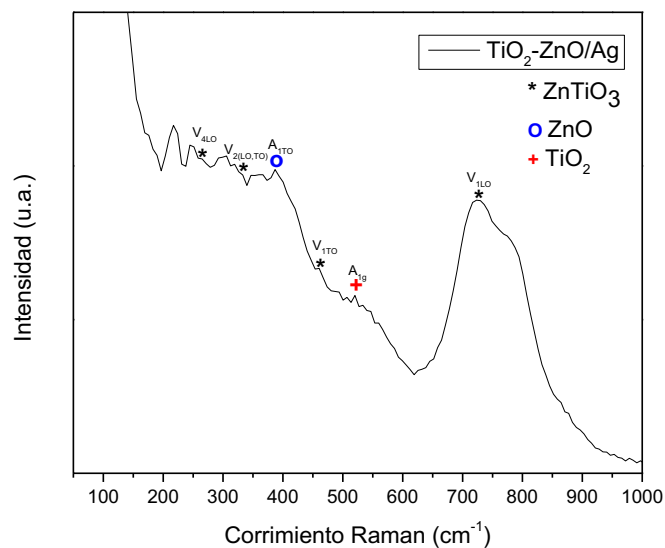


Figura 4. Espectro Raman de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$

La morfología de las nanopartículas se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a 2500x, 5000X y 10000x de magnificación. Las micrografías se observan en la Figura 5.

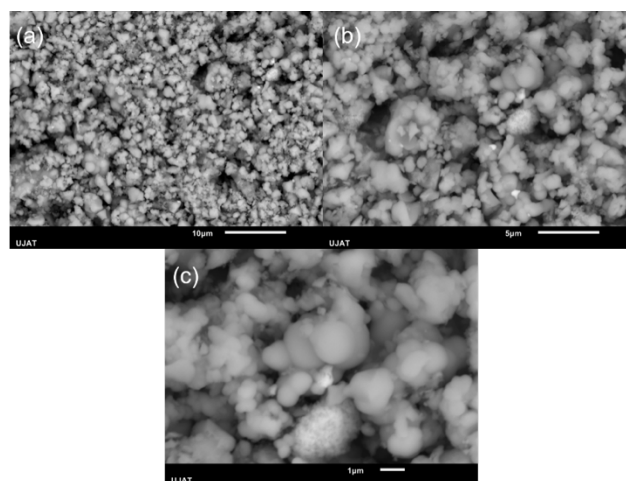


Figura 5. Micrografías MEB de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$. (a) 2500x, (b) 5000x y (c) 10000 x. Los polvos sintetizados fueron caracterizados ópticamente mediante espectroscopía UV-Vis y se calculó el ancho de banda prohibida empleando el gráfico de Tauc (Figura 6).

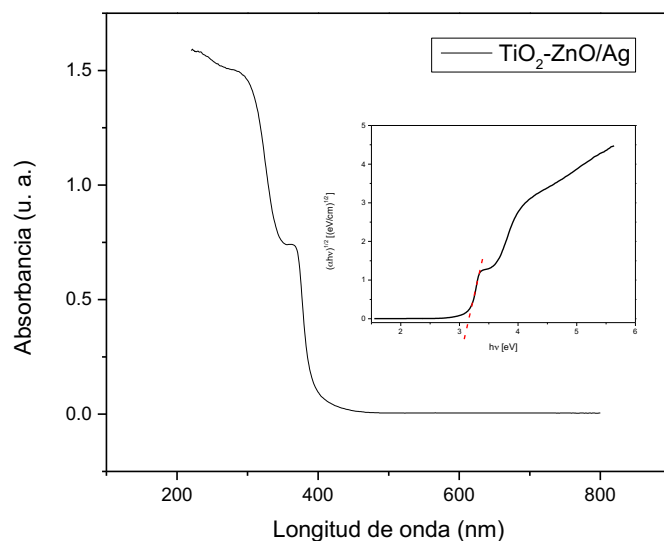


Figura 6. Espectro de absorción de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Ag}$, el inserto presenta el gráfico de Tauc para el cálculo de ancho de banda prohibida.

La figura 7 presenta el gráfico de tiempo vs concentración de la degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz ultravioleta y visible.

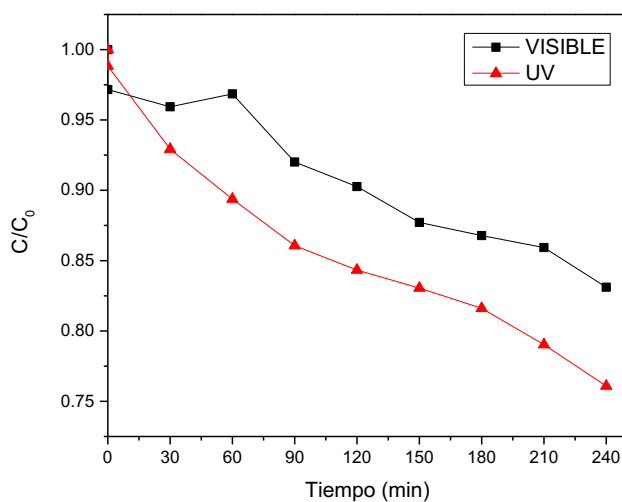


Figura 7. Degradación fotocatalítica de azul de metileno después de 240 minutos bajo irradiación de luz UV y visible

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las pruebas antibacteriales en presencia del catalizador después de 24 y 48 horas.

Tabla 1. Número de colonias en relación con las horas de exposición y la concentración de la solución de polvo

HORAS	CONCENTRACIÓN					
	1	0.1	0.01	0.001	0.0001	CONTROL
24	0	0	0	0	DNPC	50-60
48	0	0	0	24±3	DNPC	DNPC

DNPC: demasiado numerosas para contar

VI. DISCUSIÓN

Mediante difracción de rayos X se identificaron las fases presentes en los polvos sintetizados, observándose que los picos más intensos pueden indexarse a los planos cristalográficos correspondientes al ZnTiO_3 y al ZnO en su fase hexagonal tipo wurtzita. Shalaby et al. (2015) menciona que el efecto sinérgico de una mezcla de fases como ZnO y ZnTiO_3 contribuye a mejorar el comportamiento fotocatalítico. El tamaño del cristalito fue calculado empleando la ecuación de Scherrer, los resultados muestran tamaños cerca de 9 nm para el ZnTiO_3 y cerca de 30 nm para el ZnO , estos tamaños están de acuerdo con lo ya reportado en la literatura (Shalaby et al., 2015).

La espectroscopía Raman permitió corroborar las fases presentes en el material sintetizado, el espectro muestra la presencia de una mezcla de óxidos; se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones moleculares para el ZnTiO_3 en 343 cm^{-1} , 462 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , para el ZnO en 390 cm^{-1} , así como una única señal correspondiente al TiO_2 (Sivińska-Stefańska et al., 2019).

Las nanopartículas sintetizadas presentan morfología de tipo esféricas con tendencia a formar aglomeraciones, distinguiéndose pequeñas partículas en la superficie distribuidas de manera uniforme asociándose a la presencia de Ag en el material.

Empleando el gráfico de Tauc fue posible determinar el ancho de banda prohibida en 3.1 eV y el espectro de absorción presenta bordes de absorción entre 300 y 400 nm, esto, de acuerdo a lo reportado en la literatura es debido al efecto plasmónico que provee la incorporación de Ag (Yusoff, Lim, Azzuhri, Ahmad, & Zakaria, 2018).

La actividad fotocatalítica muestra la disminución de la concentración de azul de metileno hasta 0.75 cuando se lleva a cabo bajo irradiación de luz ultravioleta y se puede observar también la eficiencia en la actividad antibacterial frente a *Staphylococcus aureus*, ya que de 1×10^6 UFC de la solución stock, la disminución a cero UFC se observa después de 24 y 48 horas de exposición al polvo de TiO₂-ZnO/Ag para las concentraciones de 1 y hasta 0.001.

VII. CONCLUSIONES

Polvos de TiO₂-ZnO/Ag fueron sintetizados mediante la técnica sol-gel y tratados térmicamente a 500 °C. Mediante difracción de rayos X se identificaron las fases presentes en el material, siendo los picos más intensos los correspondientes a ZnTiO₃ y ZnO con tamaños de cristal de entre 9 y 30 nm, la presencia de estas fases se corroboró mediante espectroscopía Raman, la cual muestra las bandas correspondientes a las vibraciones moleculares asociadas a dichas fases. Morfológicamente se observa que los polvos sintetizados presentan partículas de forma esférica formando aglomeraciones, así como la presencia de pequeñas partículas dispersas homogéneamente asociadas a la Ag. El ancho de banda prohibida fue encontrado en 3.1 eV con bordes de absorción que pueden observarse entre 300 y 400 nm. Los resultados antes mencionados proveen al material de características que le permiten su actividad fotocatalítica y antibacterial.

VII. REFERENCIAS

- Alikhani, M.-Y., Lee, S.-M., Yang, J.-K., Shirzad-Siboni, M., Peeri-Dogaheh, H., Khorasani, M.-S., ... Samarghandi, M.-R. (2013). Photocatalytic removal of *escherichia coli* from aquatic solutions using synthesized ZnO nanoparticles: A kinetic study. *Water Science and Technology*, 67(3), 557-563. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.593>
- Carbajo, J. (2013). Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂ (Doctorado). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
- Liu, C., Geng, L., Yu, Y., Zhang, Y., Zhao, B., & Zhao, Q. (2018). Mechanisms of the enhanced antibacterial effect of Ag-TiO₂ coatings. *Biofouling*, 34(2), 190-199. <https://doi.org/10.1080/08927014.2017.1423287>
- Loddo, V., Bellardita, M., Camera-Roda, G., Parrino, F., & Palmisano, L. (2018). Heterogeneous Photocatalysis. En *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 1-43). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>
- Mahdy, S. A., Mohammed, W. H., Emad, H., Kareem, H. A., Shamel, R., & Mahdi, S. (2017). The antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences*, 25(3), 955-961.
- Mendoza-Mendoza, E., Nuñez-Briones, A. G., García-Cerda, L. A., Peralta-Rodríguez, R. D., & Montes-Luna, A. J. (2018). One-step synthesis of ZnO and Ag/ZnO heterostructures and

- their photocatalytic activity. *Ceramics International*, 44(6), 6176-6180. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.001>
- Phuruangrat, A., Siri, S., Wadbua, P., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2019). Microwave-assisted synthesis, photocatalysis and antibacterial activity of Ag nanoparticles supported on ZnO flowers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126, 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.11.007>
- Shalaby, A., Bachvarova-Nedelcheva, A., Iordanova, R., Dimitriev, Y., Stoyanova, A., Hitkova, H., ... Sredkova, M. (2015). Sol-gel synthesis and properties of nanocomposites in the Ag/TiO₂/ZnO system. *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 12(1-2), 248-256.
- Siwińska-Stefańska, K., Kubiak, A., Piasecki, A., Dobrowolska, A., Czaczyk, K., Motylenko, M., ... Jesionowski, T. (2019). Hydrothermal synthesis of multifunctional TiO₂-ZnO oxide systems with desired antibacterial and photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 463, 791-801. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.256>
- Takata, T., & Domen, K. (2019). Particulate photocatalysts for water splitting: recent advances and future prospects. *ACS Energy Letters*, 4(2), 542-549. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b02209>
- Wang, W., Huang, G., Yu, J. C., & Wong, P. K. (2015). Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 34, 232-247. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
- Yadav, H. M., Otari, S. V., Koli, V. B., Mali, S. S., Hong, C. K., Pawar, S. H., & Delekar, S. D. (2014). Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 280, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.02.006>
- Yusoff, S. F. A. Z., Lim, C. S., Azzuhri, S. R., Ahmad, H., & Zakaria, R. (2018). Studies of Ag/TiO₂ plasmonics structures integrated in side polished optical fiber used as humidity sensor. *Results in Physics*, 10, 308-316. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.06.008>

LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS Y LA QUÍMICA ANALÍTICA

Carlos R. Beltrán Moha^{1*}

I. INTRODUCCIÓN

Dentro del amplio campo de la química analítica moderna se estudian las aplicaciones de las reacciones electroquímicas a la resolución de problemas típicamente analíticos (análisis de las reacciones en disolución con vistas a un conocimiento profundo de las mismas, así como la identificación y cuantificación de especies químicas), constituyendo lo que se llama actualmente la electroquímica analítica o la química electroanalítica.

Como ocurre con la química analítica, la electroquímica analítica no se preocupa fundamentalmente por llegar al conocimiento profundo de los fenómenos electroquímicos sino que, más bien, intenta analizarlos y clasificarlos dentro de un marco de razonamiento típicamente analítico, con objeto de llevar a cabo una utilización práctica lo más sistemática y racional posible. Para los analistas, la electroquímica, estudiada desde este punto de vista, ofrece un amplio abanico de posibilidades acerca de los métodos cualitativos y cuantitativos de sustancias químicas electroactivas y no electroactivas, cuyas posibilidades son sumamente variadas e interesantes; por lo tanto, la química electroanalítica es una parte extremadamente importante de la química analítica general.

Por otra parte, para los electroquímicos, la química electroanalítica puede constituir, al margen del estudio físico-químico de los procesos y mecanismos electroquímicos, otra posibilidad de aplicación de la electroquímica, constituyendo una vía de acceso directo a dichas aplicaciones prácticas.

¹DACB-UJAT

*carlos.beltran@ujat.mx

II. DEFINICIÓN DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

Las reacciones electroquímicas, así como las reacciones químicas de oxidación-reducción (redox), son reacciones de intercambio de electrones, producidas en la interfase disolución-electrodo las primeras, y en el seno de una disolución en el caso de las segundas.

En efecto, una reacción química redox es la que se produce entre un reductor de un sistema químico y un oxidante de otro en el seno de una disolución, dando lugar a un equilibrio cuya constante K es:

$$\log K = \frac{n}{0.06} (\Delta E^\circ)$$

donde n es el número de electrones intercambiados entre oxidante y reductor y ΔE° es la diferencia entre los potenciales estándar de ambos sistemas implicados. De esto se deduce que, conociendo el valor de K o el de los potenciales estándar, puede conocerse el sentido que tendría la reacción, llevándose a cabo la mayor parte de las veces en forma cuantitativa y generalmente en tiempos muy cortos.

En cambio, en el caso de las reacciones electroquímicas, por llevarse a cabo precisamente de forma muy localizada en la interfase conductor electrónico (electrodo)-conductor iónico (disolución), el tiempo que tiene que transcurrir para que sea completa, puede ser muy largo, lo cual implica una limitación acerca de la realización cuantitativa de toda reacción electroquímica.

Otra diferencia entre las reacciones electroquímicas y las redox, estriba en que las últimas se producen por simple mezcla o puesta en contacto entre oxidante y reductor de diferentes sistemas, siempre que la termodinámica y la cinética de los mismos sean favorables a la producción de la reacción, mientras que las primeras se producen siempre asociadas a un proceso llamado electrólisis, para el que se necesita de un montaje con los siguientes elementos:

- a) La celda electrolítica con la disolución a electrolizar (electrolito).
- b) Los electrodos, los conductores y los diferentes aparatos de medida: voltímetro, amperímetro, etc.
- c) Una fuente de voltaje o generador, que constituye la fuente de corriente o de potencial necesaria para la realización de la electrólisis.

Cerrando el circuito mostrado en la figura 1, circula una corriente de intensidad i en todo punto del mismo:

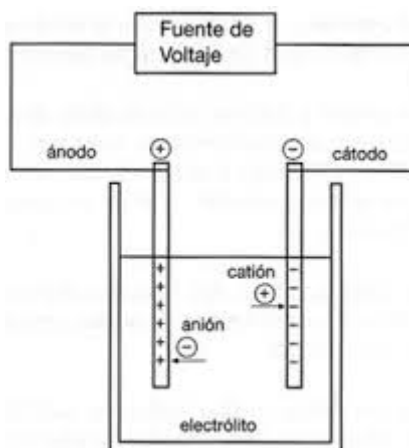


Figura 1. Montaje simplificado de un compartimento empleado en un proceso electrolítico. Recuperada de: <http://bit.ly/2Zv6ZHZ>

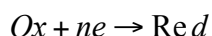
Si llamamos V al voltaje impuesto por el generador, ΔE a la diferencia de potencial entre los dos electrodos (el ánodo y el cátodo), i a la intensidad de corriente en un momento dado y R a la resistencia de la celda, debe cumplirse con la siguiente ecuación:

$$V = \Delta E + Ri$$

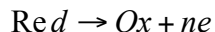
es decir, que el voltaje V impuesto debe ser mayor a la diferencia de potencial ΔE existente entre los electrodos, siempre que la celda presente una cierta resistencia R al paso de la corriente, siendo llamado el producto Ri , la caída óhmica en la misma.

En la fuente de voltaje, conductores y electrodos, la corriente eléctrica es debida realmente al paso de electrones, aunque, por conveniencia, el sentido de la corriente viene determinado por el sentido de circulación de cargas eléctricas positivas, contrario, pues, al sentido de circulación de los electrones. En la disolución no existen electrones libres, siendo entonces los iones los encargados de asegurar el paso de la corriente eléctrica gracias al transporte eléctrico por migración, producido por la influencia del campo eléctrico establecido entre los electrodos, haciendo que, en principio, los iones negativo (aniones) se dirijan al electrodo positivo, y los positivos (cationes) al negativo. En la interfase electrodo-disolución, el paso de corriente se contempla gracias a la reacción electroquímica, es decir, al intercambio de electrones entre el electrodo y la sustancia electroactiva en disolución que llega a él.

De todo lo dicho, se concluye finalmente que una reacción electroquímica es una reacción de oxidación-reducción efectuada mediante un electrodo, que puede ejercer la función de donador de electrones, en el caso de una reacción electroquímica de reducción, es decir:



o bien de aceptar electrones en el caso de una reacción electroquímica de oxidación, es decir:



Por lo tanto, de una manera general, los dos electrodos de un montaje electrolítico están caracterizados por ser la sede de reacciones electroquímicas de efectos contrarios: en uno se lleva a cabo una reducción, circulando los electrones en el sentido electrodo-disolución, llamándose *cátodo* a dicho electrodo, y en el otro, se lleva a cabo una oxidación, circulando los electrones en el sentido disolución-electrodo y llamándose *ánodo* a dicho electrodo.

Una de las ventajas que las reacciones electroquímicas poseen con respecto a las reacciones químicas redox es que en las primeras, el reactivo es el mismo electrón, cedido al oxidante o sustraído del reductor a través del electrodo sumergido en la disolución a electrolizar. Este hecho puede considerarse como una ventaja respecto a las reacciones químicas redox, en el sentido de que el empleo de un oxidante en disolución para llevar a cabo una oxidación, o de un reductor para una reducción, puede traer consigo dificultades de tipo químico: precipitaciones indeseables, interferencia por los protones del medio, por los agentes acomplejantes y, en definitiva, por todo tipo de reacciones secundarias que pongan en peligro la existencia de la especie redox en disolución.

Por otra parte, como los electrones son suministrado por la corriente eléctrica con ayuda de la fuente de voltaje o generador, su flujo es fácilmente medible y controlable. Sin embargo, el hecho de que las reacciones electroquímicas estén necesariamente localizadas en la interfase electrodo-disolución, impone serias limitaciones a las mismas, sobre todo en lo que respecta a su realización cuantitativa.

A veces, el electrodo, además de ejercer su papel de soporte de electrones, también experimenta una transformación química como consecuencia del intercambio de electrones. Este tipo de electrodos pertenece al grupo de *electrodos atacables o activos*, formado principalmente por metales oxidables, óxidos y sales conductoras. Por el contrario, los electrodos que sólo ejercen su papel de soporte de electrones son los llamados *electrodos inatacables o inertes*.

Por otra parte, las sustancias susceptibles de experimentar una transformación como consecuencia de la reacción electroquímica son las llamadas sustancias electroactivas, correspondiendo este nombre, no necesariamente a los electrolitos que hacen conductoras a las disoluciones y que transportan la corriente eléctrica por por electromigración, sino a todo oxidante o reductor (iónico o molecular) presente en el electrodo y que intercambia electrones con él, dentro de la zona de electroactividad experimental.

La celda electrolítica puede estar dividida en dos compartimentos, sumergiendo en uno de ellos al cátodo y haciendo experimentar a la sustancia electroactiva presente en él, el proceso

llamado de reducción. En el otro compartimento puede introducirse una disolución auxiliar y con ayuda del ánodo experimentar el proceso llamado de oxidación. Naturalmente, cambiando las disoluciones o los electrodos pueden producirse los fenómenos opuestos, siendo absolutamente imprescindibles que las dos disoluciones estén en contacto a través de una pared porosa que impida su mezcla, pero que permita la migración de iones de una a otra (pared de vidrio sinterizado, puente salado de gel agar-agar, membrana intercambiadora de iones, etc.), como se muestra en la figura 2:

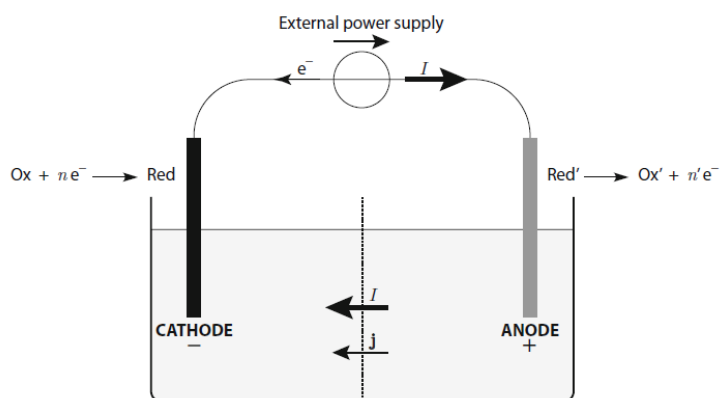


Figura 2. Diagrama de una celda electrolítica de dos compartimentos. Lefrou, C., Fabry, P. y Poignet, J-C. (2009). *Diagrama de una celda electrolítica y su fuente de poder externa.* [Figura].

III. PREDICCIÓN TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Con objeto de llevar a cabo una simplificación lo más completa posible, en nuestro análisis de los fenómenos electroquímicos producidos en los electrodos, como consecuencia de una electrólisis, vamos a considerar uno solo de los electrodos, en relación con los procesos redox que pueden tener lugar en él.

Supóngase una disolución constituida por un sistema Red/Ox y caracterizada por un potencial de equilibrio E_{eq} . Si se introduce en dicha disolución un electrodo inatacable, de platino por ejemplo, dicho electrodo tiende a adquirir el potencial de dicha disolución, es decir, a ponerse en equilibrio con ella y, por consiguiente, a adoptar el potencial E_{eq} .

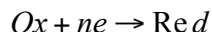
Ahora bien, con ayuda de una fuente de voltaje externa puede imponerse al electrodo de platino un potencial E_{el} diferente a E_{eq} , produciéndose por lo tanto, un desequilibrio entre el electrodo y la disolución, e iniciándose, en principio, una evolución de la misma con el objeto de igualar el valor de su potencial con el del electrodo de platino. Para ello, la superficie del electrodo va a ser sede de reacciones electroquímicas apropiadas con el fin de modificar la composición de la disolución en contacto con dicho electrodo, hasta que se cumpla con la igualdad:

$$E_{el} = E_{eq}$$

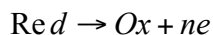
Si el potencial impuesto al electrodo E_{el} es inferior a E_{eq} , éste debe disminuir de valor, y como según la ecuación de Nernst, es:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

la relación $[Ox]/[Red]$ deberá disminuir puesto que E° es constante. En este caso, la reacción electroquímica producida será una reducción, es decir:



Si por el contrario, E_{el} es superior a E_{eq} , la relación $[Ox]/[Red]$ deberá aumentar, produciéndose para ello una reacción electroquímica de oxidación:



De hecho, este simple razonamiento únicamente aporta predicciones de tipo termodinámico acerca de la posibilidad de las reacciones electroquímicas, al imponer a un electrodo sumergido en una disolución un potencial distinto del propio de dicha disolución. Pero es evidente que para predecir si estas reacciones se producirán realmente, es necesario conocer sus velocidades.

IV. VELOCIDAD DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS. LAS CURVAS DE INTENSIDAD-POTENCIAL

En química analítica generalmente se considera que todas las reacciones deben tener lugar instantáneamente, sobre todo aquellas que se producen en fase homogénea. Pero, precisamente, es en el campo de las reacciones redox donde se dan a veces reacciones lentas. Por otra parte, las reacciones electroquímicas, además de ser reacciones redox, se producen de forma localizada en una interfase (electrodo-disolución), a veces de pequeña área, por lo que el transporte de las sustancias a electrolizar desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo, es un fenómeno que puede frenar e incluso limitar el proceso electroquímico global, de lo que puede deducirse que la cinética electroquímica es un factor a tener muy en cuenta en este tipo de reacciones.

Sin embargo, la velocidad de una reacción electroquímica es una magnitud fácilmente medible, puesto que se define como el número de electrones intercambiados por unidad de tiempo, es decir, es la misma intensidad de corriente eléctrica que circula por un electrodo durante un proceso electrolítico. Puesto que el número de electrones intercambiados es proporcional al área del electrodo, puede utilizarse, en lugar de la intensidad de corriente eléctrica, la *densidad*

de corriente, es decir, el número de electrones intercambiados por unidad de tiempo y por unidad de área del electrodo.

A primera vista parece lógico considerar que cuanto mayor sea la diferencia de potencial entre la disolución y el electrodo, más elevada será la corriente que circula por él. Por ello, las reacciones electroquímicas se caracterizan por una relación entre la intensidad de corriente eléctrica o la densidad de corriente si se considera el área del electrodo, y el potencial del mismo sobre el cual se produce la reacción electroquímica. Esta relación se traduce gráficamente en una curva llamada: *curva de intensidad-potencial*, representando en un sistema de ejes i - E , en la parte positiva de i , las corrientes de oxidación o anódicas y, en la negativa, las de reducción o catódicas.

Ahora bien, la medida de la intensidad de corriente eléctrica no permite discriminar las diferentes reacciones electroquímicas que puedan producirse simultáneamente sobre un electrodo a un potencial determinado, puesto que en realidad, la medida implica la corriente neta o global, es decir, la suma algebraica de todos los electrones intercambiados por unidad de tiempo. Esto significa que a cada potencial aplicado al electrodo, existe aditividad de las intensidades de corriente correspondiente a todas las reacciones electroquímicas que se producen en él. Por consiguiente, dos reacciones de oxidación simultáneas dan una corriente positiva que corresponde a la suma de las dos intensidades.

Por el contrario, una reacción de oxidación y una de reducción simultáneas, suministran una corriente eléctrica correspondiente a la diferencia de las dos intensidades parciales, con el signo de la intensidad de corriente predominante en valor absoluto; por lo tanto, la intensidad resultante será negativa si la corriente de reducción es más elevada que la de oxidación, y positiva, si esta última es la predominante. Si las intensidades de oxidación y reducción fueran iguales, la intensidad neta de corriente eléctrica registrada será nula ($i = 0$).

Supóngase una disolución de iones Fe^{2+} donde se halla sumergido un electrodo inerte (platino, por ejemplo) que va a considerarse como el electrodo cuyo potencial, partiendo de $E = E_{eq}$, va a variar con respecto a la disolución, y sobre todo con respecto a un electrodo tomado como referencia. Si se representa gráficamente la intensidad de corriente eléctrica que circula, contra el potencial del electrodo de platino, se observa que si aumentamos progresivamente el potencial del electrodo, al llegar éste a un valor ε_A la corriente positiva, debida a la oxidación de los iones de Fe^{2+} a Fe^{3+} , alcanza un valor medible y continúa aumentando después, de acuerdo con la figura 3:

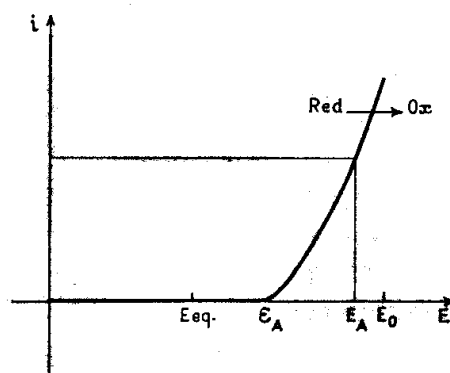


Figura 3. Curva intensidad-potencial de una reacción de oxidación o anódica. Charlot, G. (1975). *Reacción anódica*. [Figura].

Si por el contrario, suponemos una disolución de iones Fe^{3+} y se disminuye el potencial del electrodo de platino, se observará que a partir de un determinado valor de dicho potencial ϵ_C comienza a aparecer una corriente eléctrica negativa debida a la reducción de los iones de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que continúa aumentando después, de acuerdo con la figura 4:

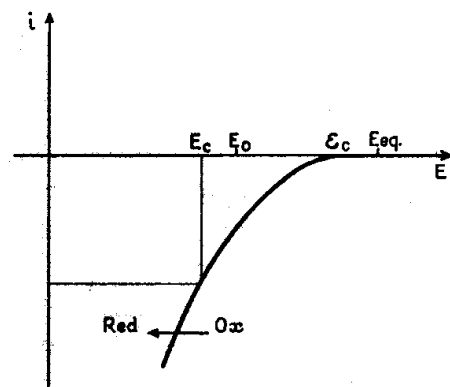


Figura 4. Curva intensidad-potencial de una reacción de reducción o catódica. Charlot, G. (1975). *Reacción catódica*. [Figura].

Ahora bien, ya que la intensidad de la corriente es proporcional al número de electrones intercambiado por unidad de tiempo, es una medida de la velocidad con que se produce la reacción considerada, por lo que las curvas intensidad-potencial permiten prever la velocidad de la reacción electroquímica para cada valor del potencial del electrodo.

Es importante mencionar que, para un oxidante o un reductor dado, la forma de la curva de intensidad-potencial varía con la naturaleza química y física del electrodo, con su forma y dimensiones y también con la actividad del oxidante o del reductor en la disolución, así como de factores químicos que pueden influir sobre las reacciones redox en cuestión, el pH, la formación de complejos, precipitación, etc.

Cuando el potencial que se aplica a un electrodo alcanza un valor suficiente (positivo o negativo) para que se produzca una reacción electroquímica sobre él, dicha reacción que consume la sustancia electroactiva próxima al electrodo se detendría en el momento que ésta se agotase en las proximidades del electrodo si no interviniesen los fenómenos encargados de reponer la materia consumida en las dichas proximidades. Estos fenómenos, conocidos como fenómenos de transporte de materia, son de tres clases: a) *migración*, b) *convección* y c) *difusión*. El fenómeno de transporte de materia por *migración* se produce siempre que una especie iónica se encuentre en un campo eléctrico formado por dos electrodos (ánodo y cátodo), por lo que este modo de transporte debiera llamarse en realidad electromigración, afectando únicamente a las sustancias si: 1) estas sustancias están en forma de iones en la disolución; 2) su número de transporte es pequeño (el número de transporte de un ion, es la fracción de la corriente transportada por dicho ion). Este modo de transporte es considerado indeseable en la Química electroanalítica y, para desentenderse totalmente de él, se añade a la disolución un ion inerte o inactivo desde el punto de vista de la electrólisis y que esté a una concentración muy superior a la del ion electrolíticamente activo. Estos iones disminuyen significativamente el número de transporte de la especie a estudiar y aseguran la conductividad de la disolución. Son suministrados por un electrolito fuerte y reciben el nombre de electrolito de soporte, estando constituidos principalmente por percloratos, nitratos o sulfatos alcalinos o de amonio cuaternario.

El fenómeno de transporte de materia por *convección* consiste en una homogenización de la concentración de la disolución. Esta homogenización es llevada a cabo de manera forzada, ya sea térmicamente o mecánicamente, agitando la disolución o de otra forma que provoque movimientos de materia dentro de la misma, hasta lograr una homogenización perfecta. La agitación de la disolución la homogeniza en lo que respecta a su concentración hasta las proximidades del electrodo, excepto en una capa que lo rodea y que recibe el nombre de capa limitante.

Por último, ha de considerarse el fenómeno de transporte por *difusión* mediante el cual el soluto, y especialmente la sustancia electroactiva consumida o producida en el electrodo, difunde desde zonas de la más alta concentración a las de menor concentración. Es un fenómeno natural que se presenta siempre en todo proceso electroquímico, incluso en los casos en los que no existe transporte de materia por convección, como por ejemplo, en los casos en los que las disoluciones permanecen rigurosamente inmóviles.

REFERENCIAS

Charlot, G., (1975). *Química analítica general. (Tomo II)*. Barcelona, España: Toray-Masson.

Hamann, C.H., Hamnett, A. y Vielstich, W., (2007). *Electrochemistry*. (2a. Ed.). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

Lefrou, C., Fabry, P. y Poignet, J-C., (2012). *Electrochemistry. The basics with examples*. Heidelberg, Alemania: Springer.

Fe Y Co SOPORTADO EN SBA-15 MODIFICADO CON 1, 3, 5 TRIMETILBENCENO (TMB) PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DEL FENOL

Dulce Yazmín López Chico

Hermicenda Pérez Vidal

María Antonia Lunagómez Rocha

Trino Armando Zepeda Partida

I. RESUMEN

El fenol y los compuestos fenólicos ocupan una posición destacada en la lista de contaminantes prioritario de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA por sus siglas en inglés), debido a la alta toxicidad para los microorganismos, alta demanda química de oxígeno y baja biodegradabilidad. El uso de estos compuestos altera la calidad o el equilibrio del agua, provocando la contaminación de este recurso natural. El uso de materiales mesoporosos ordenados tipo SBA-15 como soporte catalítico, es una opción prometedora para la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) (Zhao D.Y., 1998), ya que es una combinación de micro y mesoporos uniformes y ordenados hexagonalmente en dos dimensiones. Sus paredes son gruesas de sílice microporosa, lo que le confiere mayor estabilidad hidrotérmica (Zhao D.Y., 1998). Posee adecuadas propiedades texturales como son, altos valores de área específica, así como diámetro y volumen de poro con dimensiones que permiten una buena dispersión de las partículas metálicas. Estos materiales mesoporosos silíceos también poseen numerosas aplicaciones como catalizadores, soportes y adsorbentes (J.P. Thielemann, 2011). En este trabajo se sintetizaron los soportes y catalizadores SBA-15, SBA-15_{TMB}, Fe/SBA-15, y Co/SBA-15_{TMB} para la evaluación de la OCVH.

II. INTRODUCCIÓN

La degradación de los contaminantes aromáticos presentes en las corrientes de las aguas residuales generadas por los procesos industriales, han surgido como una preocupación

importante durante la última década. La eliminación efectiva de estos contaminantes se convierte en una tarea desafiante debido a que las leyes y regulaciones son más restrictivas con el tiempo. El fenol y los compuestos de tipo fenol ocupan una posición destacada en la lista de contaminantes prioritario de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), debido a la alta toxicidad para los microorganismos, la alta demanda química de oxígeno y la baja biodegradabilidad. Por estos motivos, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) han surgido como alternativas interesantes para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas residuales industriales (P. R. Gogate., 2004), (S. Esplugas, 2002). Estos procesos implican la generación de productos no selectivos y radicales hidroxilos altamente reactivos ($\text{OH}^\bullet$), que es uno de los agentes de oxidación más potentes, más que otros químicos oxidantes comúnmente utilizados en tratamientos de aguas (L. Plant, 1994).

Este estudio está enfocado a la síntesis y caracterización del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 modificado con 1, 3, 5 trimetilbenceno (TMB), que servirá como soporte de especies de Hierro y Cobalto (20% en peso respectivamente). La síntesis se realizará por el método sol-gel (F. Di Renzo, 2002) y la adición del metal (Fe y Co) por impregnación a volumen de poro. Los materiales se evaluarán en la OCVH de fenol. La OCVH es una técnica utilizada para oxidar totalmente a los contaminantes en fase acuosa que son difíciles de destruir por otros métodos de tratamiento o que son resistentes a la biodegradación. Se realizó la caracterización textural, estructural y morfológica por diferentes técnicas analíticas tales como: Fisisorción de Nitrógeno (N_2), Difracción de Rayos X (DRX's), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La OCVH se evaluó en un reactor no continuo tipo Bach.

III. OBJETIVOS Y METAS

Objetivo general

Estudiar la estructura, textura y morfología de catalizadores a base de Co y Fe, soportados en materiales mesoporosos ordenados de sílice tipo SBA-15 pura y modificada con TMB para evaluarlos en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda de Fenol.

Objetivos específicos

1. Sintetizar los soportes: SBA-15 pura por el método sol-gel y SBA-15 modificada con TMB por síntesis directa (in-situ).
2. Soportar el Fe y Co (20% en peso) empleando el método impregnación a volumen de poro.
3. Caracterizar las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de los materiales por diferentes técnicas (DRX's, Fisisorción de N_2 , MEB y XPS).

4. Evaluar la actividad y la selectividad de los catalizadores obtenidos la Oxidación Catalítica Vía Húmeda en fase líquida de Fenol.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Síntesis de soportes y catalizadores

4.1.1. SBA-15

Para sintetizar la SBA-15 se siguió el método descrito en la bibliografía (Zhao D.Y., 1998) y (Flodström K. A. V., Microp. and Mesop. Mat, 2003) con una ligera modificación. Se disolvieron a temperatura ambiente 19.2 g de Pluronic 123 en 450 mL de agua destilada y 300 mL de HNO_3 0.5 M. A continuación la disolución se calentó a 35 °C y se agitó a 600 rpm durante 4 h. Después se le adicionó 40 g de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, agitando a 900 rpm durante 1 min, posteriormente se llevó a agitación a 600 rpm durante 24 h. Pasado este tiempo la disolución pasó a un hidrotratamiento en una estufa a 80 °C durante 72 h. Finalmente el sólido obtenido se lavó con abundante agua hasta obtener un pH neutro, se secó a 80 °C por 1 h y se calcinó a 500 °C durante 6 h (con una rampa de 2 °C/min).

4.1.2. SBA-15_{TMB}

Con la finalidad de ampliar el tamaño de poro se modificó ligeramente lo reportado en la literatura (Stucky, 2007) y, consistió en lo siguiente: se disolvieron 24 g de Pluronic en 180 ml de agua destilada y se agregó 720 g de HNO_3 0.5 M (Stucky et al., usaron HCl 2 M) en un bote de polipropileno. Se agitó a temperatura ambiente hasta disolver el Pluronic. Posteriormente la disolución se calentó a 35 °C y se agitó a 600 rpm. Después de 2 horas se agregaron 18 g de TMB y 2 horas después 51 g de TEOS. Se agitó vigorosamente durante un minuto a 900 rpm, posteriormente se dejó en agitación moderada (600 rpm) durante 24 horas. Se colocó en un bote cerrado herméticamente en una estufa a 80 °C durante 72 h (Stucky, 2007). El producto se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, se filtró, se secó a una temperatura ambiente y se calcinó en aire a 500 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

4.1.3. Fe/SBA-15, Co/SBA-15.

Después de que se obtuvo el soporte como se menciona en el apartado 4.1.1, se procedió a impregnarlos por la técnica a volumen de poro (20% en peso) de Fe y Co, agregando la sal precursora de nitrato de hierro y nitrato de cobalto respectivamente. Posteriormente el catalizador de Fe₂₀/SBA-15 se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 750 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min en aire e Hidrógeno. El catalizador Co₂₀/SBA-15 se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 350 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

4.1.4. Fe/SBA-15_{TMB}, Co/SBA-15_{TMB}

El soporte obtenido de SBA-15_{TMB} como se menciona en el apartado 4.1.2, se procedió a impregnarlos por la técnica a volumen de poro (20% en peso) de Fe y Co, agregando la sal precursora de nitrato de hierro y nitrato de cobalto respectivamente. Posteriormente el catalizador de Fe/SBA-15_{TMB} se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 750 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min en aire e Hidrógeno, también se preparó un segundo catalizador con Fe que fue calcinado a 500 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min en aire e Hidrógeno. El catalizador Co/SBA-15_{TMB} se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 350 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

V. RESULTADOS

5.1. Difracción de rayos X (DRX's)

En la Figura 1 se muestran los resultados de DRX's a alto ángulo de los materiales sintetizados (Fe₂₀/SBA-15, Co₂₀/SBA-15 y Co₂₀/SBA-15_{TMB}) y, se verificó por DRX's a bajo ángulo como se muestra en la Figura 2, la obtención de la fase hexagonal en dos dimensiones (6pmm) característica del soporte SBA-15. Los catalizadores impregnados con un 20% en peso de cobalto (Co₂₀/SBA-15) y, calcinados a 350 °C muestran 4 picos a 2θ: 37°, 43°, 60° y 60.5° (JCPDS: 03-065-3103 (I) y 00-043-1003), que corresponden a la fase Co₃O₄, esto coincide con lo reportado por otros autores (Wang, 2001), (Ohtsuka, 2003), (Akça, 2006), (Martínez A. y., 2006), (Shukla, 2011), (Jia, 2011). El catalizador Fe₂₀/SBA-15 muestra un pico a 45° que corresponde a la fase Fe metálico debido a la reducción con hidrógeno. En el catalizador Co₂₀/SBA-15_{TMB} no se observa el hombro típico de la SBA-15 a los 23°, lo que podemos inferir como un desarreglo en la estructura mesoporosa ordenada debido a la adición de TMB que causa cambio de fase (espuma meso-celular) como lo reportan otros autores (Schmidt-Winkel P. L., 1999), (Lettow, 2000), (Johansson, 2009).

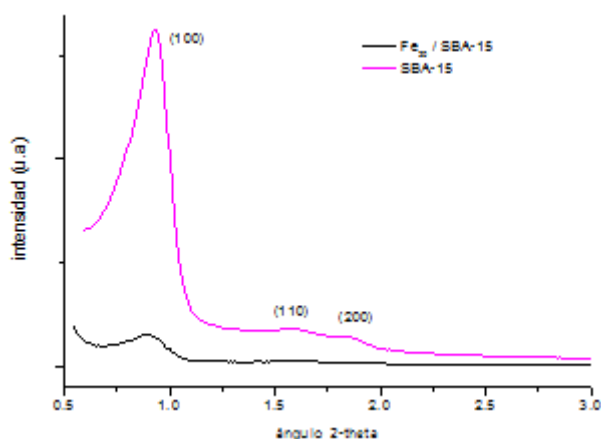


Figura 2. DRX's a bajo ángulo, Difractogramas SBA-15 y $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$.

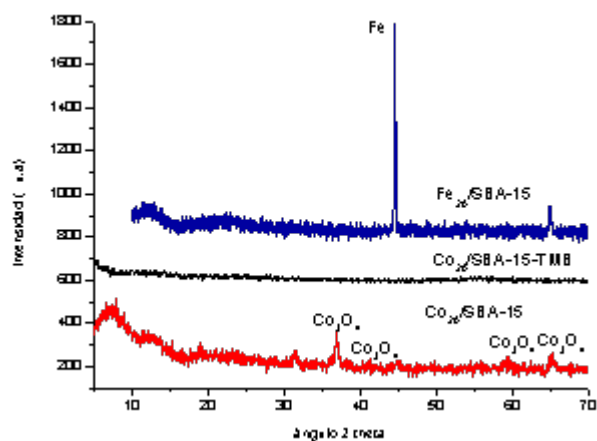


Figura 1. DRX's a alto ángulo, Difractogramas $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15-TMB}$.

5.2. Fisisorción de Nitrógeno (N_2)

Las propiedades texturales se resumen en la Tabla 1, el área superficial específica (S_{BET}) se determinó por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al., 1938) y el método BHJ se usó para determinar el volumen y distribución de tamaño de poros (Barrer et al., 1953). La SBA-15 fue obtenida bajo condiciones fuertemente ácidas ($\text{pH} = 0.6$) usando un copolímero tribloque (Pluronic 123). Estas condiciones han sido previamente reportadas (Bagshaw, 1995), (Zhao D.Y., 1998), (Ryoo R. J., 1999), (Lee, 2001), (Takeo, 2002), (Flodström K. A. V., Microp. and Mesop. Mat, 2003), (Fukuoka, 2003).

Tabla 1. Propiedades texturales (superficie S_{BET} , volumen de poro V_p , y diámetro de poro D_p) de SBA-15, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$, $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$, $\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA15}_{\text{TMB}}$.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p^* (nm)ads
SBA-15	835	0.70	6.7
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$	356	0.50	7.6
$\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$	247	0.37	4.8
$\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$	737	0.97	19.0
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$	396	0.65	18.5

*Valor máximo en el tamaño de distribución del poro.

En la Figura 3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N_2) de SBA-15, $\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$ y, en la Figura 4 podemos ver la distribución de diámetro de poro de los soportes (SBA-15 y $\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$). Se observa que las isotermas son de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H1 (según la clasificación de la IUPAC) típico de estos materiales, lo que refleja que se trata de empaquetamientos compactos de poros cilíndricos de forma ordenada (Sing K.S.W, 1985), (Huo, 1996), (Hitz, 1997), (Kruk, 1999), (Thieme, 1999). Sin embargo, en el sólido con TMB ($\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$) el lazo de histéresis es distinto: es de tipo H2, lo que nos indica que se tienen poros no cilíndricos conocidos como poros en forma de tintero de McBain. Este poro está caracterizado por el radio de la cavidad más ancha (esférica) y el radio de su cavidad más estrecha (capilar cilíndrico) (Everet, 1958), (Gregg, 1967), en los cuales el cuerpo es más grande que la boca, de ahí que tengamos diferentes diámetro de poro en la adsorción y desorción (Figura 4) con una distribución de diámetro de poro más ancha (Leofanti, 1998). Al adicionar el TMB ($\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$) aumentó el diámetro y volumen de poro, los valores fueron de 19 nm y $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente. Mientras que la SBA-15 con el diámetro de 6.9 nm proporciona área específica más alta de $835 \text{ m}^2/\text{g}$, esto coincide con lo reportado en otros estudios que emplean agentes expansores para ampliar el tamaño de poro (Lettow, 2000), (Wang, 2001), siendo el TMB el compuesto más común para aumentar el tamaño de poro de la SBA-15, (Wang, 2001), (Doadrio, 2004), (Jaladi, 2009), (Calin, 2010), (Shih-Yuan, 2011). Así también, se reporta que con la adición de TMB se produce una transición de fase desde hexagonal a una espuma meso-celular cuando la relación de TMB/P123 excede de 0.3 (Schmidt-Winkel P. L., 1999), el valor máximo teórico del tamaño de los poros antes de la transición de fase es 12 nm, que también ha sido demostrado experimentalmente (Lettow, 2000). Este valor ha sido superado en este estudio al igual como lo reportan otros autores que han utilizado otros

Investigaciones Multidisciplinarias en Ciencias Básicas
agentes de hinchamiento tales como hexano en presencia de NH_4F (Sun, 2005), donde NH_4F aumenta el volumen hidrófilo de P123, también el uso de heptano parece para expandir de manera eficiente el volumen de la micela hidrófoba, lo que da como resultado poros más grandes (Johansson, 2009).

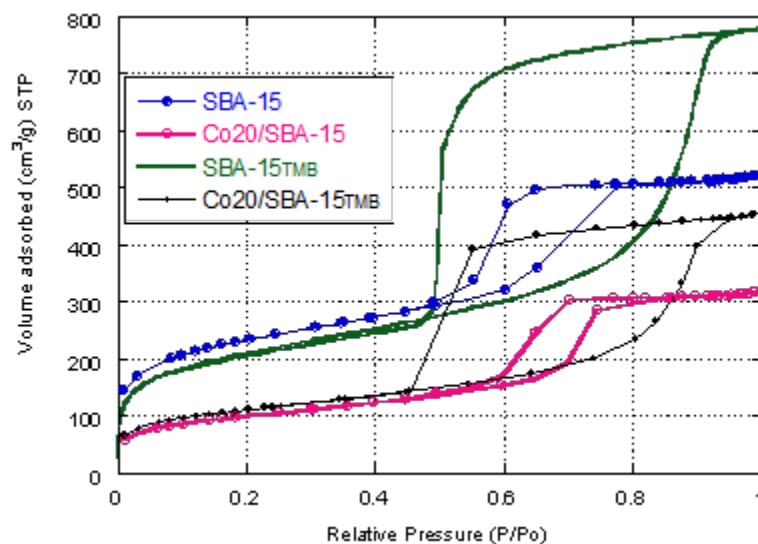


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de: SBA-15, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$, $\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$.

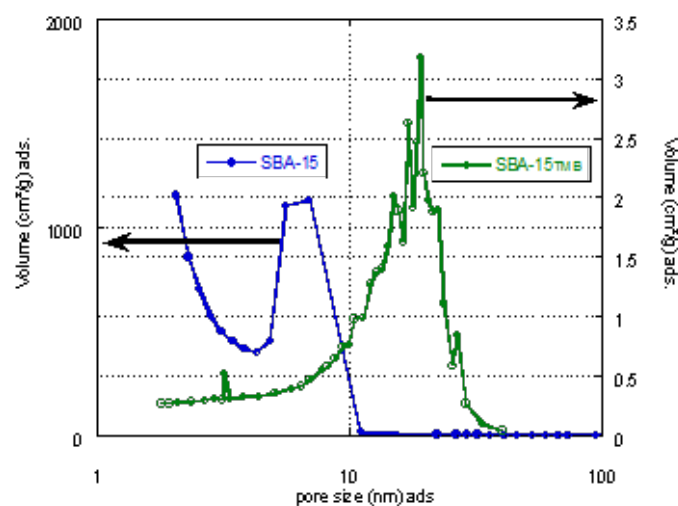


Figura 4. Distribución de tamaño de poros de SBA-15 y $\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$.

5.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología observada en la Figura 5 por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en el soporte y en los catalizadores, fueron las formas típicas de la SBA-15 tales como fibras, esferas, bastones y barras cortas de $\sim 0.5 - 2\mu\text{m}$ de largo que coinciden con lo reportado por otros autores (Zhao, 2000) (Chao, 2002), (Sierra, 2004), (Amit, 2006), (Björk, 2013). La morfología no cambia al impregnar Co y Fe al 20% en peso. Sin embargo, se observa partículas principalmente amorfas cuando se modifica el soporte con TMB. La adición de TMB amplió el tamaño de poro del soporte, reduciendo el tamaño de partícula metálica, esta característica parece proporcionarle al material mayor dispersión y selectividad en la conversión a CO_2 , razón por la cual tiene mayor actividad para la degradación del fenol comparado con los catalizadores de $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$.

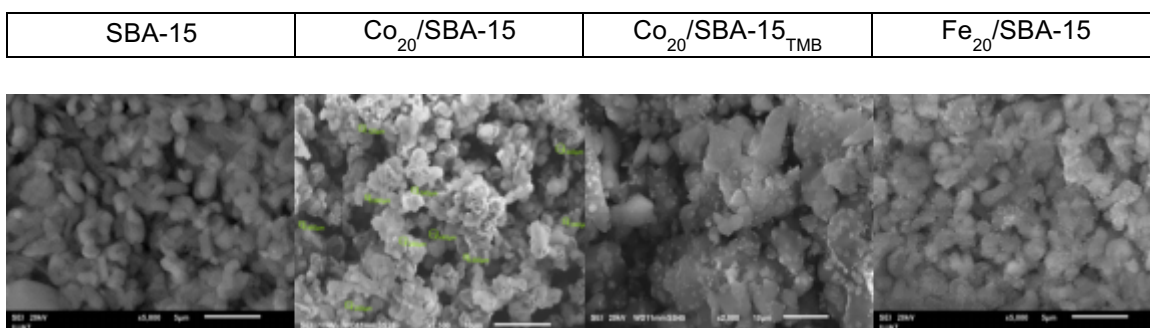


Figura 5. Micrografías MEB de SBA-15, Co₂₀/SBA-15, Co₂₀/SBA-15_{TMB} y Fe₂₀/SBA-15.

5.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

En las Figuras 6 y 7, se muestran los espectros de XPS realizados a los catalizadores de Co₂₀/SBA-15 y Co₂₀/SBA-15_{TMB} respectivamente, en ambos casos se puede apreciar señales de Co 2p, atribuidos a Co²⁺ y Co³⁺.

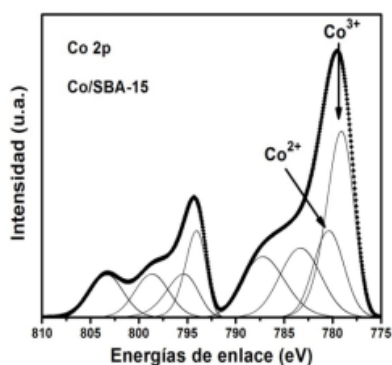


Figura 6. XPS del catalizador Co₂₀/SBA-15 (Co2p).

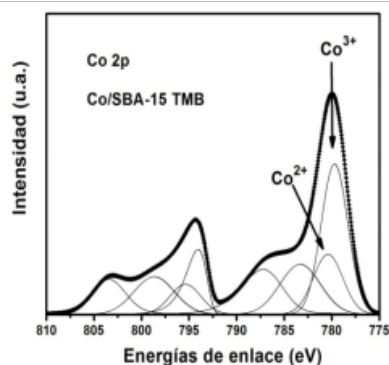


Figura 7. XPS del catalizador Co₂₀/SBA-15_{TMB} (Co2p).

Tabla 2. Bandas de energía obtenidas del estudio de XPS de Co₂₀/SBA-15 y Co₂₀/SBA15_{TMB}.

Co/SBA-15					Co/SBA15 _{TMB}				
C 1s	Si 2p	Co2p		O 1s	C 1s	Si 2p	Co2p		O 1s
		Co ³⁺	Co ²⁺				Co ³⁺	Co ²⁺	
eV									
284.0	103.0	779.0	781.0	529.2	284.0	103.0	779.0	781.0	529.0
(84.4)	(74.8)	(70.0)	(30.0)	(3.4)	(57.2)	(59.5)	(65.0)	(35.0)	(4.0)
286.0	102.0			532.0	285.0	102.0			532.0
(11.4)	(14.4)			(86.0)	(26.8)	(7.0)			(68.7)
288.0	105.2			534.0	286.0	104.0			533.0
(4.2)	(10.8)			(10.6)	(9.1)	(26.5)			(22.3)
					288.0	105.0			534.0
					(6.9)	(7.0)			(5.0)

En la Tabla 2 se muestran los principales parámetros obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS de los catalizadores Co₂₀/SBA-15 y Co₂₀/SBA-15_{TMB}.

VI. DISCUSIÓN

Los materiales mesoporosos SBA-15 y SBA-15_{TMB} sintetizados en este estudio fueron obtenidos bajo condiciones neutras (pH de 7.0) usando un copolímero tribloque (Pluronic 123), estas condiciones han sido previamente reportadas (Ballem, 2010).

Por DRX's a bajo ángulo al soportar Fe y Co la estructura se mantiene, lo que sugiere un alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 750 °C (Fe) y 350 °C (Co), lo que muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica.

En Fisisorción de N₂ la incorporación de un 20% de cobalto en la SBA-15 produce reducción en las propiedades texturales (Tabla 1). El volumen de N₂ adsorbido a presiones relativas P/P₀>0.4 sugiere taponamiento parcial de la porosidad por partículas grandes de cobalto (+/-18.8 nm) y hierro (+/- 14 nm). La forma característica de las isothermas de sistemas mesoporosos se mantiene así como la distribución de los poros que evidencian una distribución

unimodal. La estrecha distribución de tamaño de poro mostrada en la SBA-15 y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$ confirma la uniformidad del sistema mesoporoso. Estos resultados coinciden con lo reportado previamente en la literatura (Zhao D.Y., 1998), (Ryoo R. K., 2000), (Impéror-Clerc, 2000), (Newalkar B. L., 2001), (Flodström K. A. V., Microp. and Mesop. Mat, 2003), (Martínez A. y., 2003), (Zhang, 2006), (Chytil, 2008).

Para los espectros XPS, la presencia de ambas señales para las especies de Co^{2+} y Co^{3+} se debe a la temperatura de calcinación ya que para obtener estas especies es necesario calcinar a 500°C , ya que éstas son térmicamente estables. Las energías de enlace correspondientes a las señales de $\text{Co } 2\text{p}^{3/2}$ fueron alrededor de 779 y 781 eV para Co^{2+} y Co^{3+} lo que coincide con lo reportado por (F. Figueras, 2004).

Se puede observar que para los estados de oxidación del Co, el Co^{2+} presentó una abundancia del 30% en $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$ y del 35% en $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$. La adición del TMB al soporte SBA-15 provocó un aumento del estado de oxidación de 2^{+} ; lo cual favoreció la degradación del fenol en la reacción de OCVH.

La degradación de fenol en función del tiempo (figura no mostrada) como indicador de la actividad de los materiales que se llevó a cabo a 180 minutos, se observa que la conversión de fenol del soporte (SBA-15) difiere significativamente ya que solo alcanzó el 26% de degradación, comparándolo con los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$ que degradaron un 60%. El orden de las curvas de conversión coincide con la capacidad de degradación; el material más activo fue $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$ que alcanzó el 86% de degradación. Esto parece estar relacionado con el efecto del tratamiento térmico que generó la formación de especies de Co-O-Si durante las calcinaciones e inhibió significativamente la lixiviación del Co, estos resultados coinciden con (Hu Longxing., 2011) donde muestran que el Co_3O_4 es la principal especie de cobalto presente tanto dentro como fuera del soporte, por lo que se explica un efecto sinérgico entre las propiedades texturales y los centros activos para la degradación de fenol.

VII. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar en forma reproducible el material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 y SBA-15 modificado con TMB. Mediante la caracterización Fisicoquímica, se confirmó que se trata de un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$), con elevada área específica, distribución estrecha de poros y morfología típica de este material. Por DRX's a bajo ángulo al soportar Fe y Co la estructura se mantiene, lo que sugiere un alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 750 °C (Fe) y 350 °C (Co), lo que muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica.

Para los espectros XPS, la presencia de ambas señales para las especies de Co^{2+} y Co^{3+} se debe a la temperatura de calcinación ya que para obtener estas especies es necesario calentar a 500°C, ya que estas especies son térmicamente estables.

La adición del TMB amplió el tamaño de poro del soporte, reduciendo el tamaño de partícula metálica, esta característica parece conferirle al material mayor dispersión y ser más selectivo en la conversión a CO_2 , por lo que se tiene mayor actividad para la degradación del fenol.

En la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol el material de SBA-15 mostró una degradación del 26%, los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}$ degradaron un 60%. El catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}_{\text{TMB}}$ obtuvo una oxidación del 86% a los 120 min de reacción. El efecto del TMB en estos catalizadores incrementó la actividad y selectividad a CO_2 .

VIII. REFERENCIAS

- Akça, B. (2006). Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts. . *Tesis para obtener el grado de maestría en ciencia en ingeniería*.
- Amit, K. Y. (2006). Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles. *Journal of Chromatography A*, 1122, 13-20.
- Barret P., J. G. (1951). *Journal of the American Chemical Society*.(73), 373-380.
- Björk, M. E. (2013). Mesoporous Building Blocks– Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Particles and Films. Tesis, Linköping Studies in Science and Technology Dissertation No. 1542. Linköping University.
- Brunauer S., E. P. (1938). *Journal of the American Chemical Society*.(60), 309-319.

- Calin, N. G. (2010). Epoxy-functionalized large-pore SBA-15 and KIT-6 as affinity chromatography supports. *Comptes Rendus Chimie*, 13(199-206).
- Chao, M. y. (2002). A. Sayari and M. Jaroniec (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier. 387, 394.
- C. Xu, J. Zhu, *Nanotechnology* 15, pp. 1671. 2004.
- Doadrio, A. S.-B.-R. (2004). Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 97(125-132).
- Everet, D. H. (1958). Structure and Properties of Porous Materials. *Colston Research Society. Butterworths Symposium, London*, 10, 389.
- F. Di Renzo, A. F. (2002). Método sol-gel. *Manual de sólidos porosos*, 1311.
- F. Figueras, J. Palomeque, L. Llorant, C. Feche, N. Essayem; G. Gelbard. Influence of the Coordination on the Catalytic Properties of Supported W Catalysis. *J. Catal.* 226, 25-31, 2004.
- Flodström K., A. V. (2003). Microp. and Mesop. Mat. 59, 167-176.
- Fukuoka, A. S. (2003). Template synthesis and catalysis of metal nanowires in mesoporous silicas. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 146(26-28).
- Gregg, S. y. (1967). Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press. London and New York*(121-194).
- Hitz, S. y. (1997). Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts. *Journal of catalysis*, 168(194-206).
- Hu Longxing., X. Y. (2011). An easily recyclable Co/SBA-15 catalyst: Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the degradation of phenol in water. *Applied Catalysis B. Environmental*, 102, 19-26.
- Huo, Q. M. (1996). Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem. Mater*, 1147-1160.
- J.P. Thielemann, F. G. (2011). 2,110.
- Jaladi, H. K. (2009). Effect of pore diffusional resistance on biocatalytic activity of Burkholderia cepacia lipase immobilized on SBA-15 hosts. *Chemical Engineering Science*, 64(1474-1479).
- Jia, L. J. (2011). Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(488-493).
- Johansson, E. C. (2009). Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores. *Materials Letters*, 63(24-25, 2129-2131).

- Kruk, M. y. (1999). Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve poresize analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 13(6267-6273).
- L. Plant, M. J. (September de 1994). Hydrogen Peroxide: A potent force to destroy organics in wastewater. (16-20).
- Lee, K. B. (2001). Size-Controlled Synthesis of Pd Nanowires Using a Mesoporous Silica Template via Chemical Vapor Infiltration. *Adv. Mater*, 13(517-520).
- Leofanti, G. P. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* , 4(207-219).
- Lettow, J. H.-W. (2000). Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas. *Langmuir*, 16(8291-8295).
- Martínez, A. y. (2006). Catalizadores de Fischer- tropsch basados en cobalto soportado sobre silicies mesoporosas ordenadas. *Rev. Ing. Química* , 3(166-167).
- N. Matsubayashi, H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Letters* 54, 23, 1998.
- Ohtsuka, Y. A. (2003). Fischer-Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction. *Energy fuels*(804-809), 17.
- P. R. Gogate., A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. 8(501-551).
- R.N.D' Alnoncourt, M. Becker, J. Sekulic, R. A. Fischer, M. Muhler, *Surface Coating Tecnology* 201, pp 9035, 2007.
- Ryoo, R. J. (1999). Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J.Phys.Chem*, B103(7743-7746).
- Ryoo, R. K. (2000). Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-MicroporeNetwork. *J. Phys. Chem*, B104(11465-11471).
- S. Esplugas, J. G. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. 36(1034-1042).
- Schmidt-Winkel, P. L. (1999). Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows. *J. Am. Chem. Soc*, 121(254-255).
- Shih-Yuan, C. Y.-T.-J. (2011). Tuning pore diameter of platelet SBA-15 materials with short mesochannels for enzyme adsorption. *J. Mater. Chem*, 21(5693).
- Shukla, P. S. (2011). Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. *Catalysis today*, 175(380-385).
- Sierra, L. M. (2004). Synthesis of Micron Sized Particles of Mesoporous Silica from TriBlock Surfactants in Presence of Fluoride, Usable as Stationary Phases in HPLC. *Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference*, 154, 573-580.

- Sing K.S.W, E. D. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* , 603-619.
- Stucky, D. G.-W. (2007). *Patente n° US2007/0256978A1*.
- Sun, J. Z.-H. (2005). Alkenes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores. *Chem.Comm*(5343-5345).
- Takeo, Y. Z. (2002). Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. 56(93-95).
- Thieme, M. y. (1999). Preparación de un alta área de superficie de titanio mesoporoso oxo fosfato a través de una ruta tensioactivo no iónico. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(193-200).
- Wang, Y. N. (2001). Synthesis of SBA-15 with different pore sizes. *Catalysis today*(3-9), 68.
- X. Mu, U. Bartmann, M. Guraya, G. W. Busser, U. Weckenmann, R. Fischer, M, Muhler, *Applied Catalysis A* 248, pp 85, 2003.
- Zhang, W.-H. L. (2006). Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀. *Microp. and Mesop. Mat*, 89(179-185).
- Zhao D.Y., J. F. (1998). *Science*(548), 279.
- Zhao, D. S. (2000). Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *chem. mater*, 12, 275-279.

Wilfrido Miguel Contreras Sánchez
Secretario de Investigación, Posgrado y Vinculación

Dr. Pablo Marín Olán
Director de Difusión, Divulgación Científica y Tecnológica

Francisco Cubas Jiménez
Jefe del Departamento Editorial de Publicaciones No Periódicas

