Perspectivas Científicas desde la UJAT 2019

División Académica de Ciencias Básicas

Coordinador

José Gilberto Torres Torres

UJAT

Perspectivas Científicas desde la UJAT 2019

División Académica de Ciencias Básicas

COLECCIÓN
HÉCTOR OCHOA BACELIS
Textos de enseñanza de ciencias básicas

José Manuel Piña Gutiérrez
Rector

Gerardo Delgadillo Piñón
Director de la División Académica de Ciencias Básicas

Perspectivas Científicas desde la UJAT 2019

División Académica de Ciencias Básicas

Coordinador
José Gilberto Torres Torres

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
"Estudio en la duda. Acción en la fe"

Perspectivas Científicas desde la UJAT 2019. División Académica de ciencias Básicas / Editor, Adib Abiu Silahua Pavón. -- Primera edición. – Villahermosa, Centro, Tabasco: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, 2019.

415 páginas -- (Colección: Héctor Ochoa Bacelis. Textos de enseñanza de ciencias básicas). Incluye referencias bibliográficas al final de cada capítulo.

ISBN: 978-607-606-513-6

Primera edición, 2019

D. R. © Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
Av. Universidad s/n, Zona de la Cultura
Col. Magisterial, C. P. 86040
Villahermosa, Centro, Tabasco.
www.ujat.mx

ISBN: 978-607-606-513-6

El contenido de la presente obra es responsabilidad exclusiva de los autores. Queda prohibida su reproducción total sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito del titular, en términos de la Ley Federal de Derechos de Autor. Se autoriza su reproducción parcial siempre y cuando se cite a la fuente.

Apoyo editorial: Calíope Bastar Dorantes
José Manuel Vázquez Broca
Revisión de la edición: Adib Abiu Silahua Pavón
Responsable de la edición: Adib Abiu Silahua Pavón
Hecho en Villahermosa, Tabasco, México

Índice

Reducibilidad de polinomios cuadráticos sobre dominios de factorización única de característica distinta de dos. *Dr. José Leonardo Sáenz Cetina.* **16**

Inferencia para la distribución gamma a través del argumento fiducial. *Dr. Edilberto Nájera Rangel, Dra. Addy Margarita Bolívar Cimé, M.C. Fernando López Casaux.* **23**

Sobre el número de cuadrados latinos de orden n. *Dra. Addy Margarita Bolívar Cimé, Dr. Carlos Ariel Pompeyo Gutiérrez.* **37**

La aplicación del método de cópulas en la agregación de riesgos para determinar el capital económico de una institución de seguros. M.C. Claudia Gisela Vázquez Cruz. **45**

Modelo matemático de difracción en plano de fraunhofer de una lente esferica. *Dr. Esteban Andrés Zárate, M.C.* **61**

Quintiliano Angulo Córdova, Fis. Gerardo Gutiérrez Tepach, Dr. J. Adán Hernández Nolasco.

Panorama de los sistemas de percepcion visual: uso y analisis de imagenes en la solucion de problemas. *M.T. Juan Roberto Hernández Garibay, M.T. María Hortensia Almaguer Cantú.* **69**

El método electromagnético de fuente controlada marino: aumentando la certidumbre de éxito en la perforación en aguas profundas. *M.C. Gelder Éneo Cámara Beauregard, Dr. Fernando Álvarez San Román, M.C. Jorge Alberto Acosta Hernández.* **75**

Caracterización geológica de los sistemas turbidíticos del eoceno inferior en el campo san andrés, cuenca de chicontepec utilizando atributos símicos. *Fernando Álvarez San Román, Gelder Éneo Cámara Beauregard, Jorge Alberto Acosta Hernández, Alma Lucia Trejo González.* **91**

Creación de un mapa de susceptibilidad de inundación para la ciudad de Villahermosa usando el método mndwi sobre imágenes satelitales landsat. *Pas. Eduardo Merinos Sosa, M.C. Guillermo Chávez Hernández, M.C. Carmen Maricela Gómez Arredondo.* **108**

Análisis geoestadístico de la distribución espacial para la precipitación en el estado de tabasco periodo 1980-2010. *Est. Manuel Salud Antonio Pérez, M.C. Quintiliano Angulo Córdova.* **126**

Estudio de la corteza en la zona occidental de las islas marías mediante métodos sísmicos. *M.C. Jorge Alberto Acosta Hernández, M.C. Gelder Éneo Cámara Beauregard, DR. Fernando Álvarez San Román* **139**

Aplicación del cloruro de (s)-naproxén en la valoración de la mezcla racémica de la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-enilpropan-1-ona. *M.C. José del Carmen Méndez Moreno, DR. Carlos Ernesto Lobato García, DRA. Nancy Romero Ceronio, DR. Luis Fernando Roa De La Fuente, DR. Miguel Ángel Vilchis Reyes.* **155**

Reacciones radicalarias de transferencia de átomo aplicada a la síntesis de 2-(2- oxo-3-fenilciclohexil)- acetonitrilo. *I.Q. Diego Díaz Bautista, DR. Ever A. Blé González, DR. Miguel Ángel Vilchis Reyes, DR. Luis Fernando Roa De La Fuente.* **171**

Reacción de ugi de tres componentes, utilizando catalizadores bimetálicos de rh-sn. *L.Q. María Anita Puga Hernández, DR. Ignacio Cuauhtémoc López, DR. Miguel Ángel Vilchis Reyes, DRA. Nancy Romero Ceronio, DR. Cuauhtémoc Alvarado Sánchez.* **182**

Preparación de compuestos 1,4-dicarbonilicos mediante una secuencia radicalaria-iónica. *L.Q. Selenia Carolina Reyes Vargas, DR. Ever A. Blé González, DR. Cuauhtémoc Alvarado Sánchez, DRA. Nancy Romero Ceronio.* **194**

Estudio de la oxidación de nitroarilcetonas mediante química verde. *L.Q. Alam Yair Hidalgo De Los Santos, DRA. Nancy Romero Ceronio, DR. Carlos Ernesto Lobato García, DR. Cuauhtémoc* **206**

Alvarado Sánchez, DR. Oswaldo Ignacio Hernández Abreu.

Análisis de riesgo cuantitativo de la bacteria escherichia coli por simulación monte carlo. *Dr. Francisco Alberto Hernández De La Rosa, DRA. María Teresa Fernández Mena, DR. Cristino Ricárdez Jiménez.* **216**

Identificación de factores de riesgo de enfermedades crónicas degenerativas en alumnos de la ujat-chontalpa. *D.f. Omar Aristeo Peña Morán, Est. Emanuel De Atocha Reyes Marín, Est. Iris Pamela Ricardez Córdova, Est. Omar Acosta Alejandro, M.F. Litzia Christel Cerón Romero.* **230**

Historia, estrategias experimentales y perspectivas de los productos naturales como fuente de fármacos en el siglo xxi. *Dr. Oswaldo Ignacio Hernández Abreu, DR. Miguel Ángel Vilchis Reyes, DR. Cuauhtémoc Sánchez Alvarado, DRA. Nancy Romero Ceronio, DR. Ever Arquímedes Blé González.* **241**

Modificaciones post-traduccionales que regulan las funciones celulares. Adelma Escobar Ramírez, José A. González Garrido, Gisela M. Basto López Oscar Ruiz Castellanos, Carlos J. López Victorio. **254**

Estudio de los niveles séricos de colesterol y triglicéridos en estudiantes de la licenciatura en química de la ujat. *M.C.E. Laura Fabiola Estrada Andrade, Q.F.B. Blanca Estela Trejo Sánchez.* **264**

Síntesis y caracterización de bi2o3:gd para la producción de hidrógeno bajo un espectro de luz visible. *I.Q. David Salazar Marín, DR. Durvel De La Cruz Romero, DR. J. Guadalupe Pacheco Sosa, DRA. Hermicenda Pérez Vidala, L.Q. Ana Marlen Marín Xicotencatl.* **276**

Catalizadores de rh soportados en tio2-ceo2: efecto del solvente en la oxidación catalítica vía húmeda (ocvh) del mtbe. *L.Q. Blanca Estela Pérez Rodríguez, DRA. María Antonia Lunagómez Rocha, DR.* **287**

Adrián Cervantes Uribe, DRA. Hermicenda Pérez Vidal, DR. Ignacio Cuauhtémoc López.

Hidrodesaromatización de naftaleno con catalizadores basados en rh soportado en alúmina y alúmina modificada con ceo2. *Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Est DR. Adriana Jiménez Vázquez, DRA. Hermicenda Pérez Vidal, C.DR. Miroslava Barrera Salgado, DRA. María Antonia lLunagómez Rocha.* **300**

Degradación del 2-clorofenol con nanopartículas de cu soportadas en tio2-ceo2-zro2. *Est. Luis Enrique García Hernández, DR. José Gilberto Torres Torres, DRA. Dora María Frías Márquez.* **306**

Síntesis y caracterización de 323 catalizadores (co, ru, fe) soportados en sba-15. *I.Q. Julieta Magdalena Soto Vázquez, DRA. Hermicenda Pérez Vidal, DRA. María Antonia Lunagómez Rocha, DR. Trino Armando Zepeda Partida.* **323**

Oxidación catalítica vía húmeda de 2,4-diclorofenol utilizando catalizadores de pt/tio2-ceo2. *I.Q. José Santiago Arellano Cortaza, DRA. María Antonia Lunagómez Rocha, DRA. Hermicenda Pérez Vidal, DR. José Guadalupe Pacheco Sosa, DR. José Gilberto Torres Torres.* **336**

Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de partículas magnéticas rh/fe2o3–tio2 en la hidrogenación de naftaleno: efecto de la temperatura de tratamiento térmico. *M.C. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez, DR. Ignacio Cuauhtémoc López, DR. José Gilberto Torres Torres, M.C. Juan Carlos Arévalo Pérez, M.C. Adib Abiu Silahua Pavón.* **351**

Sintesis y caracterizacion de oxidos mixtos al2o3-tio2 para descomposicion de biomasa. *M.C. Gerardo Enrique Córdova Pérez, DR. José Gilberto Torres Torres, DRA. Claudia Guadalupe Espinoza Gonzales, DR. Srinivas Godavarthi, DR. Filiberto Ortiz Chi.* **370**

Degradación fotocatalítica del ácido clofíbrico con bi2o3 usando un simulador solar suntest cps+. *M.C. Fidelio Sánchez López, DR. Durvel De La Cruz Romero, DR. Ignacio Cuauhtémoc López, M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos.* **381**

Degradación del índigo carmín con catalizadores de tio2 dopado con gd^{3+}, evaluada en el suntest cps+. *M.C. Héctor Martínez García, DR. Durvel De La Cruz Romero, DR. José Ángel Colina Márquez, M.C. Jorge Luis Domínguez Arvizu.* **391**

La espectroscopía de electrones auger en el estudio de la corrosión. *Carlos Rogelio Beltrán Moha* **408**

REDUCIBILIDAD DE POLINOMIS CUADRÁTICOS SOBRE DOMINIOS DE FACTORIZACIÓN ÚNICA DE CARACTERÍSTICA DISTINTA DE DOS

Dr. José Leonardo Sáenz Cetina[1]

RESUMEN

Daremos condiciones necesarias y suficientes aplicables a un polinomio cuadrático y Mónico con coeficientes sobre un dominio de factorización única de característica distinta de dos que permitan garantizar su reducibilidad en dicho dominio.

INTRODUCCIÓN

La tendencia hacia la abstracción en Matemáticas es ya imparable. Su origen se sitúa en el ímpetu mismo de las Matemáticas Modernas. La presentación abstracta le ha dado un nuevo cariz a antiguos problemas provenientes de la Matemática Clásica. Además, la abstracción misma parece inabarcable debido a la multiplicidad de direcciones que puede seguir; más bien, el asunto en la abstracción consiste en delimitar perentoriamente un ámbito en el cual generalizar un concepto o un procedimiento previamente establecidos. En el caso particular de la Teoría de Ecuaciones, dicho ámbito parece situarse, momentáneamente, en los así llamados “Dominios de Factorización Única”. Como han mostrado textos clásicos del tipo de [H] o investigaciones más recientes como [G], es en el álgebra de polinomios en una variable con coeficientes en un dominio de factorización única en donde los viejos problemas de reducibilidad/irreducibilidad de polinomios multivariados con coeficientes numéricos se pueden volver a plantear, y por supuesto resolver, de una manera suficientemente satisfactoria. Así, considerando dicha delimitación, en [H] el importante Lema de Gauss y sus corolarios son debidamente generalizados. Por otra parte, en [G] se define la “matriz compañera” de un tal tipo de polinomio y, a partir de ésta, se aplica la conocida técnica de las matrices circulantes para proveer identidades que facilitan la factorización a través de productos notables. En fin, si bien estos ejemplos comprueban la afirmación

[1] Institución de origen. Correo electrónico.

previa, con todo aún reina un poco el desorden en esta Teoría debido, probablemente, a que ésta se ha ido desarrollando a través de resultados en los cuales prácticamente no tiene relevancia el grado de los polinomios involucrados. Aunque esto ensalza la alta generalización que se ha conseguido, creemos que una presentación más ordenada de esta materia exigiría proporcionar, de entrada, soluciones para el problema específico de la reducibilidad de manera ascendente respecto al grado. Considerando esto, y dejando de lado el caso de los polinomios lineales, el cual se puede considerar ya satisfactoriamente resuelto (véase, por ejemplo, [WR]), en el afán de predicar con el ejemplo en este artículo nos proponemos resolver entonces el problema de la reducibilidad de polinomios cuadráticos sobre dominios de factorización única por medio de condiciones necesarias y suficientes dadas en términos de sus coeficientes, con la única restricción de que la característica de dicho dominio sea distinta de dos. Los obligados detalles respecto de esta investigación serán aportados en las siguientes secciones.

OBJETIVO GENERAL

Nos hemos trazado dos objetivos y una meta. El primer objetivo es rescatar ciertas representaciones estándares para polinomios de cualquier grado, pero con coeficientes numéricos, que permiten simplificar su representación, para usarlas ahora en el contexto de polinomios cuadráticos con coeficientes en un dominio de factorización única de característica distinta de dos; no obstante, como ocurre en el caso de coeficientes enteros, seguramente será necesario recurrir al campo de cocientes correspondiente en aras de lograr tal simplificación. En vista de esto último, el segundo objetivo es revisar la factibilidad de emplear ciertos resultados de la Teoría de dominios de factorización única que aseguran la preservación de la reducibilidad/irreducibilidad de polinomios al pasar los coeficientes del dominio de factorización única a su campo de cocientes, o viceversa. La meta final es aplicar todo este material reunido para proveer condiciones necesarias y suficientes aplicables a un polinomio cuadrático y mónico con coeficientes sobre un dominio de factorización única de característica distinta de dos que permitan garantizar su reducibilidad en dicho dominio.

MATERIALES Y MÉTODO

Conceptos básicos

Para las definiciones de los siguientes conceptos matemáticos, consúltese [V]: anillo; dominio entero; característica de un dominio entero; campo de cocientes; dominio de factorización única; álgebra de polinomios en la indeterminada x sobre un anillo D (lo cual se denota por D[x]).

Moniquización

Definición. Sean: D un dominio de factorización única, C su campo de cocientes y $f(x)\in D[x]$, con f(x) cuadrático; por lo que existen $a0,a1,a2\in D$, con $a2\neq 0$, tales que $f(x)=a2x^2+a1x+a0$. Si f(x) no es mónico, es decir, si $a2\neq 1$, hay varias maneras de conseguir un polinomio mónico a partir de él; la más sencilla procede multiplicando f(x) por a2, de la siguiente manera,

$$a2f(x)=a2(a2x^2+a1x+a0)=(a2x)^2+a1(a2x)+a0a2.$$

Ahora, definiendo la nueva indeterminada y=a2x, tenemos que $a2f(x)=g(y)=y^2+a1y+a0a2$, el cual es mónico en y. Además, dado que f(x) y g(y) son asociados en C[x] (es decir, uno es múltiplo del otro por un factor invertible en C[x]), tenemos que f(x) es reducible en D[x] si, y sólo si, g(y) es reducible en D[y]. Así, podemos estudiar la reducibilidad de polinomios cuadráticos sobre dominios de factorización única, sin pérdida de generalidad, exclusivamente para el caso de polinomios mónicos. Al procedimiento anterior le podemos llamar una moniquización de f(x).

Transformación de Tschirnhaus

Definición. Sean: D un dominio de factorización única, C su campo de cocientes y $f(x)\in D[x]$, con f(x) cuadrático y mónico; por lo que existen $a0,a1\in D$ tales que $f(x)=x^2+a1x+a0$. Si la característica de D no es dos, podemos eliminar el término de primer grado utilizando para esto la transformación de Tschirnhaus, la cual procede

como se muestra a continuación; $f(x)=x^2+a1x+a0=(x+a1/2)^2+a0-(a1/2)2$. Antes de proseguir, obsérvese que esta forma polinomial está en C[x]. Ahora, haciendo $\alpha=a1/2$, $y=x+\alpha$ y $\beta=a0-\alpha^2$, obtenemos $f(x)=p(y)=y^2+\beta$, donde $p(y)\in C[y]$.

Contenido y primitividad

Definición. Sean: n un entero positivo, D un dominio de factorización única y $f(x)\in D[x]$, con f(x) de grado n; por lo que existen $a0,...,an\in D$, con $an\neq 0$, tales que $f(x)=anx^n+...+a0$. Definimos el contenido de f(x), denotado por c(f), como el máximo común divisor de {a0,...,an}. Se dice que f(x) es primitivo si c(f)=1.

Monicidad y primitividad

Observación. Nótese que un polinomio cuadrático y mónico, por tener coeficiente principal 1, es automáticamente primitivo. Las pruebas de los dos resultados siguientes se pueden consultar en [V].

Lema de Gauss

Teorema. Sean D un dominio de factorización única y $f(x),g(x)\in D[x]$. Ocurre que f(x) y g(x) son primitivos si, y sólo si, f(x)g(x) es primitivo.

Corolario al lema de Gauss

Corolario. Sean: D un dominio de factorización única, C su campo de cocientes y $f(x)\in D[x]$, con f(x) primitivo. Si f(x) es irreducible en D[x], entonces también es irreducible en C[x].

Metodología

La idea es utilizar la transformación de Tschirnhaus y el corolario al lema de Gauss como herramientas para facilitar la prueba del resultado principal de esta investigación. En cuanto a la técnica de demostración se refiere, se empleará el Método Directo tanto en la fase de suficiencia como en la de necesidad; esto, debido a que una prueba alterna que utilizará, por ejemplo, equivalencias, aún parece muy lejana en

virtud, probablemente, del “estado del arte” que actualmente prevalece sobre esta materia.

RESULTADOS

Criterio de reducibilidad para polinomios cuadráticos sobre dominios de factorización única

Teorema. Sean: D un dominio de factorización única de característica distinta de dos, C su campo de cocientes y $f(x)\in D[x]$, con f(x) cuadrático y mónico. Por la transformación de Tschirnhaus aplicada a f(x), tenemos que existen $\alpha,\beta\in C$ tales que $y=x+\alpha$ y $f(x)=g(y)=y^2+\beta$. Ocurre que f(x) es reducible en D[x] si, y sólo si, existe $\lambda\in D$ tal que $\lambda^2=-4\beta$.

Demostración

(Suficiencia) Supongamos que f(x) es reducible en D[x]; por lo que existen $\pi,\rho\in D$ tales que $f(x)=(x+\pi)(x+\rho)=x^2+(\pi+\rho)x+\pi\rho$. La representación de Tschirnhaus correspondiente es $f(x)=g(y)=y^2+\beta$, con $\alpha=(\pi+\rho)/2$, $y=x+\alpha$ y $\beta=-(\pi-\rho)^2/4$. Luego, existe $\lambda=\pi-\rho\in D$ tal que $\lambda^2=-4\beta$.

(Necesidad) Supongamos que existe $\lambda\in D$ tal que $\lambda^2=-4\beta$, donde $f(x)=g(y)=y^2+\beta$ es la representación de Tschirnhaus asociada. Sustituyendo en ésta obtenemos $g(y)=y^2+\beta=y^2-\lambda^2/4=(y+\lambda/2)(y-\lambda/2)$. Luego, g(y) es reducible en C[y]; por lo que f(x) también lo es en C[x] y, por el corolario al lema de Gauss, f(x) es reducible en D[x].

DISCUSIÓN

Interpretación del criterio de reducibilidad

Sean D un dominio de factorización única con característica distinta de dos y $f(x)\in D[x]$, con f(x) cuadrático; por lo que existen $a,b,c\in D$, con $a\neq 0$, tales que $f(x)=ax^2+bx+c$. En los casos de polinomios concretos, en la fase de moniquización, generalmente se les suele multiplicar por el cuádruplo de su coeficiente principal (en vez de por el coeficiente

principal) con el fin de evitar los denominadores en su expresión, o sea, para eludir el recurrir al campo de cocientes C. Así, multiplicando de esta manera f(x) y continuando inmediatamente aplicando la transformación de Tschirnhaus sobre el resultado obtenemos

$$4af(x)=(2ax)^2+2(2ax)b+4ac=(2ax+b)^2-(b^2-4ac).$$

Ahora, el criterio dice que si existe $\lambda \in D$ tal que $\lambda^2=b^2-4ac$, entonces f(x) es reducible en D[x]. En palabras más simples, que si b^2-4ac es un cuadrado exacto en D, entonces f(x) se puede descomponer en factores en D[x]; lo cual rehabilita la prescripción habitual aplicable a polinomios cuadráticos con coeficientes enteros (véase [WR]) que dice que si la ecuación respectiva $ax^2+bx+c=0$ tiene raíces en los números racionales, entonces este polinomio se puede descomponer en factores lineales con coeficientes enteros aprovechando la descomposición trivial $ax^2+bx+c=a(x-x1)(x-x2)$, donde x1 y x2 son las raíces racionales mencionadas. Esta situación se debe a que su discriminante b^2-4ac tiene raíz cuadrada entera, y así se puede aplicar la conocida fórmula para las ecuaciones cuadráticas,

$$x=[-b\pm(b^2-4ac)1/2]/(2a).$$

Sin embargo, es importante enfatizar que, en virtud del criterio, esta antigua “conseja” ha sido ahora generalizada a polinomios cuadráticos con coeficientes en dominios de factorización única de característica distinta de dos, pero arbitrarios.

CONCLUSIONES

De lo anterior, tenemos que se han logrado habilitar los procedimientos tradicionales para el trabajo de factorización de polinomios cuadráticos con coeficientes enteros ahora para el caso en que dichos coeficientes estén contenidos en algún dominio de factorización única arbitrario de característica distinta de dos (en forma abreviada: DFUCD2).

No obstante, podría argüirse que la condición necesaria y suficiente dada por la exactitud cuadrática en el DFUCD2 de la discriminante cuadrática, relativamente fácil de

discernir para el caso entero, resultaría tal vez muy difícil de establecer para la situación de un DFUCD2 arbitrario. Esto hablaría de la necesidad de proveer algún criterio más intrínseco que evitara solicitar la existencia de raíces cuadradas en el mismo DFUCD2. La buena noticia es que, si bien no para polinomios cuadráticos con coeficientes enteros, pero sí para el caso de polinomios cuadráticos multivariados con coeficientes complejos se ha encontrado un tal criterio intrínseco, convirtiéndose entonces en un discriminante de reducibilidad, el cual apela a representaciones matriciales simétricas de dichos polinomios cuadráticos y a imponer condiciones sobre su rango (véase [M]). La generalización de dicha discriminante de reducibilidad para la situación de polinomios cuadráticos multivariados sobre campos algebraicamente cerrados de característica distinta de dos sería tema para una futura investigación, la cual resultaría además continuación inmediata de ésta.

REFERENCIAS

[G] Guersenzvaig, N., Elementary criteria for irreducibility of f(Xr), Israel Journal of Mathematics 169, (2009), 109-123.

[H] Herstein, I.N., Álgebra Moderna, Editorial Trillas, México, 1970.

[M] Mirsky, L., An Introduction to Linear Algebra, Dover Publications Inc., New York, 1990.

[V] Vargas M., J.A., Álgebra Clásica, Publicaciones Electrónicas de la Sociedad Matemática Mexicana, México, 2006.

[WR] Wang, P.S., Rotschild, L.P., Factoring multivariate polynomials over the integers, Mathematics of Computation 139, (1975), 935-950.

INFERENCIA PARA LA DISTRIBUCIÓN GAMMA A TRAVÉS DEL ARGUMENTO FIDUCIAL

Dr. Edilberto Nájera Rangel[2]
Dra. Addy Margarita Bolívar Cimé[3]
M.C. Fernando López Casaux[4]

RESUMEN

Si bien la distribución gamma(α,β) no define un modelo de grupo (ver, por ejemplo, Taraldsen y Lindqvist, 2013), es posible demostrar que se satisface el criterio de unicidad de Brillinger (1962) para la distribución fiducial de (α,β); aunque esta distribución no se puede determinar en forma cerrada, se puede encontrar su generador fiducial para estimarla numéricamente. El propósito de este trabajo es mostrar de manera clara y detallada cómo obtener tal generador fiducial. Este resultado es un caso particular de uno más general obtenido en el proyecto de investigación UJAT-2014-IB-07 “Inferencia Fiducial”.

INTRODUCCIÓN

Aunque en la década de los 80 del siglo pasado algunos miembros de la comunidad estadística pensaban que el argumento fiducial había tenido una utilidad muy limitada y ya se le daba por terminado (ver, por ejemplo, Taraldsen y Lindqvist, 2017), actualmente la inferencia fiducial es un campo de investigación muy activo, como lo atestiguan los trabajos de los autores que aparecen enseguida en orden cronológico, de acuerdo a las fechas de publicación de sus artículos, de 1998 a 2017: Effron (1998), Wang (2000), Schweder y Hjort (2002), O'Reilly y Rueda (2007), Wang e Iyer (2009), Frenkel (2009), Hannig (2009) y (2013), Taraldsen y Lindqvist (2013), Veronese y Melilli (2015), Taraldsen y Lindqvist (2015), Hannig, et al, (2018), Nájera y O'Reilly (2017) y Taraldsen y Lindqvist (2017).

[2] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. edilberto.najera@ujat.mx.
[3] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. addy.bolivar@ujat.mx.
[4] Instituto Tecnológico Superior de los Ríos. fernando_casaux@hotmail.com.

Lindley (1957) demostró que una condición necesaria y suficiente para que la distribución fiducial del parámetro simple θ (escalar) corresponda a una distribución final Bayesiana, es que existan transformaciones de x a u y de θ a τ, tal que τ sea un parámetro de localización para u, en donde x representa al observable (escalar) cuya distribución depende de θ, y u (escalar) es una transformación de x cuya distribución depende de τ. En este caso Lindley llama consistente al argumento fiducial. Posteriormente Fraser (1961) demostró que si la distribución de la estadística suficiente minimal de θ tiene estructura de grupo, entonces el argumento fiducial es consistente, de acuerdo con Lindley, cuyo resultado es un caso particular del de Fraser.

No obstante lo controversial que ha resultado ser desde que fue expuesto por Fisher (1930), el argumento fiducial ha sido históricamente influyente en el desarrollo de la estadística, tal como lo señaló Efron (1998).

La idea inicial de Fisher (1930) fue obtener la distribución fiducial directamente de la función de distribución, pero este procedimiento enfrenta serias dificultades cuando se quiere aplicar al caso multiparamétrico. De acuerdo con Brillinger (1962), Fisher dio ejemplos acerca de la obtención de distribuciones fiduciales multivariadas. Si X y Y son variables aleatorias con densidad bivariada f(x, y; α, β) los ejemplos parecen indicar que Fisher requería que la densidad tuviera la propiedad

$$f(x,y;\alpha,\beta)=f(x;\alpha)f(y\,|x;\alpha,\beta). \qquad (1)$$

De f(x;α) encuentra la densidad fiducial de α, un problema univariado. Después, considerando α fijo, de f(y |x;α,β) encuentra la densidad fiducial de β, otra vez un problema univariado. La densidad fiducial conjunta requerida es el producto de las dos densidades fiduciales.

En contraste con Fisher, Quenouille (1958) requiere que la densidad pueda factorizarse como

$$f(x,y;\alpha,\beta)=f(x;\alpha,\beta)f(y\,|x;\beta). \qquad (2)$$

Puesto que X es suficiente para α, de f(x;α, β), para β fijo, se obtiene la distribución fiducial de α dado β. Ahora, con x fija, de f(y |x;β) se obtiene la distribución fiducial de β. La distribución fiducial conjunta es el producto de las dos distribuciones fiduciales individuales.

En el caso de independencia, las factorizaciones (1) y (2) llevan a expresiones que tienen la misma forma, porque de (1) y por la independencia de X y Y,

$$f(x,y;\alpha, \beta) = f(x;\alpha)f(y \mid x;\alpha, \beta)$$

$$= f(x;\alpha)f(y;\alpha, \beta).$$

Ahora por (2) y la independencia de X y Y,

$$f(x,y;\alpha, \beta) = f(x;\alpha, \beta)f(y \mid x;\beta)$$

$$= f(x;\alpha, \beta)f(y;\beta).$$

Desafortunadamente, en el caso de no-independencia ninguna de las factorizaciones (1) y (2) es suficiente para obtener una distribución fiducial única (ver Brillinger, 1962).

OBJETIVO GENERAL

Demostrar que la distribución gamma(α,β) satisface el criterio de Brillinger (1962) para la unicidad de la distribución fiducial conjunta de los parámetros α y β.

Meta:

Obtener el generador de la distribución fiducial conjunta de los parámetros α y β.

MATERIALES Y MÉTODO

Distribución fiducial conjunta de los parámetros μ y σ de la distribución N(μ,σ2)

La distribución N(μ,σ2) tiene estructura de grupo (ver Fraser, 1961), y por ello existe una cantidad pivotal a partir de la cual se obtiene la distribución fiducial conjunta de μ y

σ. No obstante, para entender la idea del generador fiducial, así como el método que vamos a seguir, es de interés revisar primero este caso.

La demostración del siguiente teorema esencialmente está implícita en Brillinger (1962).

Teorema 1. Si X=(X1, X2, …, Xn) es un vector de variables aleatorias independientes de la distribución N(μ,σ2), entonces la densidad fiducial de (μ,σ) es

$$f(\mu,\sigma)=\frac{\sqrt{n}}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{n}{2\sigma^2}(\bar{x}-\mu)^2\right)\frac{1}{\left(\frac{1}{2}(n-3)\right)!}$$

$$*\left(\frac{(n-1)s^2}{2\sigma^2}\right)^{\frac{1}{2}(n-1)}\exp\left(\frac{(n-1)s^2}{2\sigma^2}\right)\frac{2}{\sigma}, \qquad (3)$$

donde $\bar{X}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}X_i$, $S^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i-\bar{X})^2$ y x=(x1, x2, …, xn) es una observación de X.

Demostración. Como $\bar{X}$ y S2 son independientes (ver, por ejemplo Casella y Berger, 2002) y la distribución de S2 sólo depende del parámetro σ, se tiene

$$f(\bar{x},s^2;\mu,\sigma)=f(\bar{x};\mu,\sigma)f(s^2;\sigma).$$

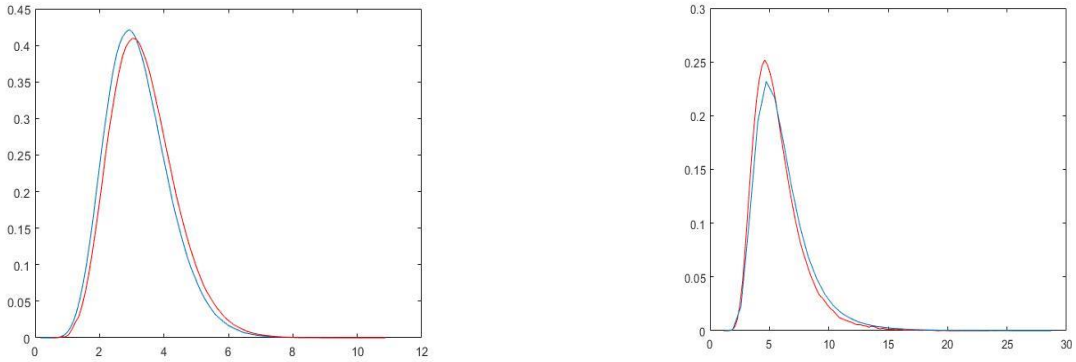
Ahora, dado que $\frac{(n-1)S^2}{\sigma^2}\sim\chi^2_{n-1}$, entonces se comprueba que $S^2\sim gamma\left(\frac{n-1}{2},\frac{2\sigma^2}{n-1}\right)$, es decir,

$$f(s^2;\sigma)=\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)\left(\frac{2\sigma^2}{n-1}\right)^{\frac{n-1}{2}}}(s^2)^{\frac{n-1}{2}-1}\exp\left(-\frac{(n-1)s^2}{2\sigma^2}\right).$$

Por medio del teorema de cambio de variable para integrales, se comprueba que la función de distribución de S2, F(s2;σ) es decreciente como función de σ. Por lo tanto, en este caso la función de distribución fiducial de σ se define como (ver Brillinger, 1962) F(σ)=1-F(s2;σ), y la densidad fiducial de σ es

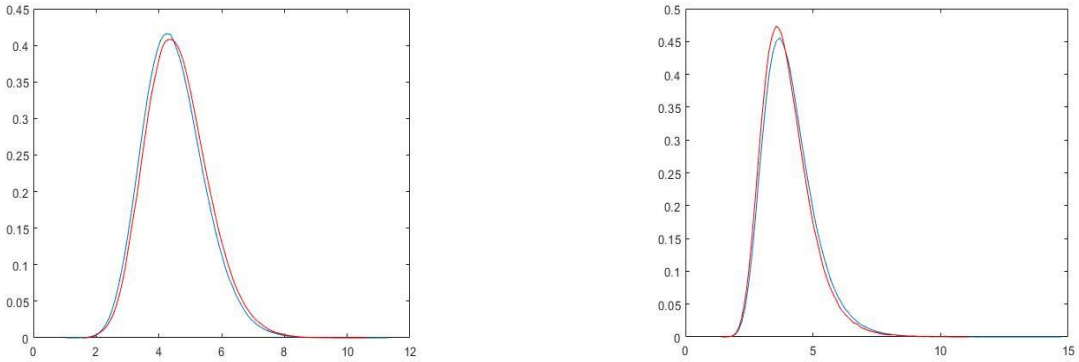
Figura 3. Densidades fiduciales: color azul; densidades finales bayesianas: color rojo; n=100.

Ejemplo 2. Otra vez se generaron muestras de tamaños n=20, 40 y 100 de la distribución gamma(α,β), pero ahora con α=5 y β=3. Se hizo lo mismo que en el ejemplo1 y las gráficas correspondientes aparecen en las figuras 4-6.



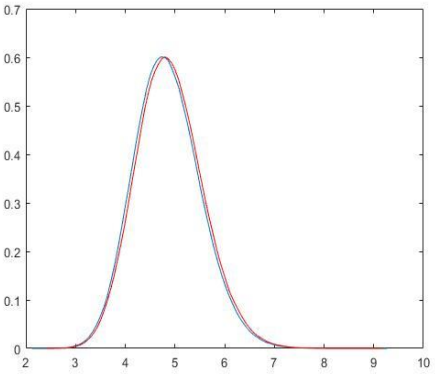
(a) Densidades de α (b) Densidades de β

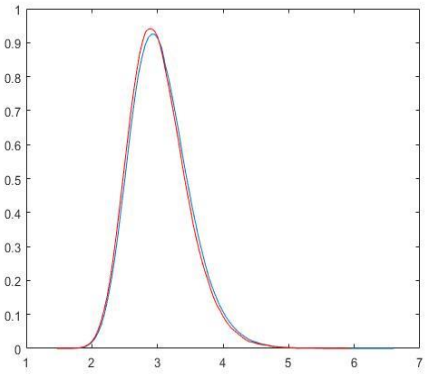
Figura 4. Densidades fiduciales: color azul; densidades finales bayesianas: color rojo; n=20.



(a) Densidades de α (b) Densidades de β

Figura 5. Densidades fiduciales: color azul; densidades finales bayesianas: color rojo; n=40.





(a) Densidades de α (c) Densidades de β

Figura 6. Densidades fiduciales: color azul; densidades finales bayesianas: color rojo; n=100.

DISCUSIÓN

El hecho de que no pueda haber coincidencia entre las densidades final Bayesiana y la fiducial cuando no hay modelo de grupo, no implica que la cercanía entre ambas no sea notable, como lo podemos apreciar en las Figuras 3 y 6, donde prácticamente coinciden las densidades fiducial y final Bayesiana correspondientes, cuando la inicial es la no informativa de Jeffreys.

CONCLUSIONES

En el caso no trivial de la distribución gamma(α,β), hemos demostrado que satisface el criterio de Brillinger para la unicidad de la distribución fiducial de (α,β). Además, hemos obtenido su generador fiducial y mostrado numéricamente que es muy parecida a la distribución final Bayesiana, cuando la inicial es la no informativa de Jeffreys.

REFERENCIAS

[1] Bernardo, J. M. and A. F. M. Smith (2004). Bayesian Theory. John Wiley & Sons, England.

[2] Brillinger, D. R. (1962). Examples Bearing on the Definition of Fiducial Probability with a Bibliography. The Annals of Mathematical Statistics, 33(4), 1349-1355.

[3] Casella, G. and R. L. Berger (2002). Statistical Inference. Duxbury, USA.

[4] Efron, B. (1998). R. A. Fisher in the 21st Century. Statistical Science, 13, 95-122.

[5] Engen, S. and M. Lillegard (1997). Stochastic Simulations Conditioned on Sufficient Statistics. Biometrika, 84(1), 235-240.

[6] Fisher, R. A. (1930). Inverse Probability. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26, 528-535.

[7] Fisher, R. A. (1935). The Fiducial Argument in Statistical Inference. Annals of Eugenics, 6, 391-398.

[8] Fraser, D. A. S. (1961). The Fiducial Method and Invariance. Biometrika, 48, 261-280.

[9] Frenkel, R. B. (2009). Fiducial Inference Applied to Uncertainty Estimation When the Identical Readings are Obtained Under Low Instrument Resolution. Metrologia, 46(6), 661-667.

[10] Glaser, R. E. (1976). The Ratio of the Geometric Mean to the Arithmetic Mean for a Random Sample from a Gamma Distribution. Journal of American Statistical Association, 71(354), 480-487.

[11] Hannig, J. (2009). On Generalized Fiducial Inference. Statistica Sinica, 19, 491-544.

[12] Hannig, J. (2013). Generalizad Fiducial Inference Via Discretization. Statistica Sinica, 23, 489-514.

[13] Hannig, J., H. Iyer, R. C. S. Lai and T. C. M. Lee (2016). Generalized Fiducial Inference: A Review and new Results. Journal of American Statistical Association, 111(515), 1346-1361.

[14] Lindley, D. V. (1958). Fiducial Distributions and Bayes' Theorem. Journal of the Royal Statistical Society, Series B (Methodological), 20(1), 102-107.

[15] Nájera, E. and F. O'Reilly (2017). On fiducial Generators. Communications in Statistics-Theory and Methods, 46(5), 2232-2248.

[16] O'Reilly, F. and R. Rueda (2007). Fiducial Inference for the Exponencial Distribution. Communications in Statistics-Theory and Methods, 36, 2207-2212.

[17] Quenouille, M. H. (1958). The Fundamentals of Statistical Reasoning. Charles Griffin, London.

[18] Schweder, T. and N. L. Hjort (2002). Confidence and Likelihood. Scandinavian Journal of Statistics, 29, 309-332.

[19] Taraldsen G. and B. H. Lindqvist (2013). Fiducial Theory and Optimal Inference. The Annals of Statistics, 41(1), 323-341.

[20] Taraldsen, G. and B. H. Lindqvist (2015). Fiducial and Posterior Sampling. Communications in Statistics-Theory and Methods, 17(44), 3754-3767.

SOBRE EL NÚMERO DE CUADRADOS LATINOS DE ORDEN n

Dra. Addy Margarita Bolívar Cimé [5]
Dr. Carlos Ariel Pompeyo Gutiérrez [6]

RESUMEN

En este trabajo se presentan algunas las propiedades de los cuadrados latinos, en particular se estudia el número total de cuadrados latinos de orden n, se presenta este número para algunos valores pequeños de n encontrados en la literatura y se proporcionan una cota inferior y una cota superior para el número total de dichos cuadrados.

INTRODUCCIÓN

Los cuadrados latinos aparecen en Diseño de Experimentos. Este tipo de diseño consiste en un arreglo cuadrado cuyos tratamientos se representan mediante letras latinas (A, B, C, D, etc.), los renglones y las columnas representan dos fuentes de variabilidad problemáticas en el experimento (ver Douglas (2002)). En general, en un cuadrado latino con n renglones y n columnas (denotado por brevedad $n \times n$), cada una de las n^2 celdas contiene una de las n letras que corresponden a un tratamiento y cada letra aparece una sola vez en cada renglón y columna. A continuación, se presenta un ejemplo de cuadrado latino de 4×4:

A	B	C	D
B	C	D	A
C	D	A	B
D	A	B	C

Un tipo especial de cuadrado latino es el “sudoku”, el cual es una cuadrícula de 9×9 celdas divida en subcuadrículas de 3×3, cuyos elementos son 9 letras o símbolos diferentes, que pueden ser las cifras del 1 al 9, las cuales no se deben repetir en un

[5] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. addy.bolivar@ujat.mx.
[6] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. carlos.pompeyo@ujat.mx.

mismo renglón, columna o subcuadrícula. A continuación, se presenta un ejemplo de cuadrado sudoku

5	3	4	2	7	6	9	1	8
6	2	8	1	9	5	3	4	7
1	7	9	3	4	8	5	6	2
8	5	2	7	6	1	4	9	3
4	9	6	8	5	3	7	2	1
7	1	3	9	2	4	8	5	6
9	6	1	5	3	7	2	8	4
2	8	7	4	1	9	6	3	5
3	4	5	6	8	2	1	7	9

El número total de cuadrados latinos de $n \times n$ solo se conoce para algunos valores pequeños de n.

OBJETIVO GENERAL

Mostrar algunas propiedades de los cuadrados latinos, el número de cuadrados latinos de para algunos valores de n, así como una cota inferior y superior del numero de total de cuadrados latinos para cada valor de n.

MATERIALES Y MÉTODO

Se emplean técnicas de combinatoria para conteos y teoría de grupos para el análisis de las propiedades de los cuadrados latinos.

RESULTADOS

Las definiciones y teoremas que se presentan a continuación pueden ser encontrados en Laywine et al. (1998).

Definición 1. Un cuadrado latino de orden n es una matriz de tamaño $n \times n$ cuyas entradas pertenecen a un conjunto de n elementos y cada uno de ellos aparece exactamente una vez en cada renglón y en cada columna.

Por simplicidad, en el presente documento trabajaremos con cuadrados latinos cuyas entradas pertenezcan al conjunto {1,2,…,n}. Siempre es posible construir un cuadrado latino de $n \times n$, como veremos a continuación.

Teorema 1. Existe un cuadrado latino de $n \times n$ para cualquier entero positivo n.

Demostración. Para construir el cuadrado latino, tomamos como primer renglón los elementos de {1,2,…,n} ordenados de manera ascendente. Para el segundo renglón tomamos los elementos del primer renglón desplazados una posición a la izquierda y el último elemento del renglón es 1. Se continúa con este procedimiento para los siguientes renglones, es decir, el i-ésimo renglón es un desplazamiento de una posición a la izquierda del renglón (i-1)-ésimo, como se muestra a continuación:

1	2	3	⋯	n-1	n
2	3	4	⋯	n	1
3	4	5	⋯	1	2
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮
n	1	2	⋯	n-2	n-1

Lo que se quería demostrar (QED).

Si en el cuadrado latino presentado en la demostración previa reemplazamos el conjunto {1, 2, …, n} por el conjunto {0,1,2,…,n-1} se obtiene la tabla de suma del grupo finito $\mathbb{Z}_n$ de enteros módulo n. De hecho, si G es un grupo finito de orden n, entonces la tabla de operación de G es un cuadrado latino de orden n. Esta propiedad de la tabla de operación de los grupos nos permite construir un cuadrado latino de orden n por cada grupo finito diferente de ese orden.

Un tipo especial de cuadrado latino es el reducido, cuya definición se presenta a continuación.

Definición 2. Diremos que un cuadrado latino de $n \times n$ es reducido si los elementos de la primera fila y columna se encuentran en el orden natural.

Por ejemplo, el cuadrado presentado en la demostración del Teorema 1 es reducido, mientras que el cuadrado

1	2	3	4
3	4	1	2
2	3	4	1
4	1	2	3

no es reducido, ya que la primera fila se encuentra en el orden natural pero la primera columna no.

Al día de hoy, no se conoce el número total de cuadrados latinos de orden n, ni tampoco el número total de cuadrados latinos reducidos de ese orden para $n > 11$, sin embargo, es posible relacionar ambos números de la manera siguiente para todo $n \geq 2$.

Teorema 2. Sean L(n) el número de cuadrados latinos de orden n y l(n) el número de cuadrados latinos reducidos de ese orden. Entonces para cada $n \geq 2$ se cumple que

$$L(n) = n!(n-1)!l(n).$$

Demostración. Notemos que al permutar las columnas o los renglones de un cuadrado latino se obtiene nuevamente un cuadrado latino. Dado un cuadrado latino de $n \times n$, se tienen n! maneras de permutar las n columnas, claramente cada permutación corresponde a un cuadrado latino diferente. Análogamente, después de permutar las columnas podemos permutar las últimas n-1 filas de (n-1)! maneras, lo que nos produce cuadrados diferentes a cualesquiera de los obtenidos previamente, debido a que la primera fila ha quedado fija. Así, empezando con un cuadrado latino reducido de orden n las n! permutaciones de columnas y las (n-1)! permutaciones de filas producirán exactamente n!(n-1)! cuadrados latinos diferentes de orden n y exactamente uno de estos cuadrados es reducido. El resultado se sigue de que hay l(n) cuadrados reducidos de orden n. QED

A continuación, se presentan los valores de L(n) y l(n) para $2 \leq n \leq 11$:

	l(n)	L(n)
	1	2
	1	12
	4	576
	56	161,280
	9,408	812,851,200
	16,942,080	61,479,419,904,000
	535,281,401,856	108,776,032,459,082,956,800
	377,597,570,964,258,816	5,524,751,496,156,892,842,531,225,600
0	7,580,721,483,160,132,811,489,280	9,982,437,658,213,039,871,725,064,756,920,320,000
1	5,363,937,773,277,371,298,119,673,540,771,840	776,966,836,171,770,144,107,444,346,734,230,682,311,065,600,000

Estos valores son tomados de McKay et al. (2005), en donde se presentan por primera vez los valores de L(11) y l(11). Se puede observar que el número de cuadrados latinos crece muy rápido al aumentar n.

A continuación, presentamos resultados que proporcionan una cota inferior y una cota superior del número de cuadrados latinos totales, los cuales pueden ser encontrados en Hall (1948) y Alter (1975).

Teorema 3. Para cada $n \geq 2$ se cumple que

$$L(n) \geq n!(n-1)!(n-2)!...2!1!$$

Demostración. Consideremos un arreglo vacío de $n \times n$. Notemos que se tienen n! maneras de llenar la primera fila. Para el segundo renglón, tenemos n-1 posiciones para colocar al 1. Observemos que tenemos n-1 o n-2 posiciones donde podemos colocar al 2 dependiendo de dónde se haya colocado al 1, si se colocó debajo del 2 o no, por lo que se tienen al menos n-2 posiciones para colocar al 2. Similarmente tenemos al menos n-3 lugares para colocar al 3, de esta manera tenemos al menos (n-1)! formas de llenar el segundo renglón. Siguiendo con este mismo razonamiento para los siguientes renglones se tiene el resultado. QED

Así mismo, la cota superior es la siguiente.

Teorema 4. Para cada $n \geq 2$ se cumple que

$$L(n) \leq n!(n-1)!(n-2)!\cdots 2!1!(n-1)!\prod_{i=2}^{n}(n-i+1)^{i-2}.$$

Demostración. Considerar el siguiente cuadrado con el primer renglón y la primera columna llenos con el orden estándar

1	2	3	$\cdots$	n
2	$*$	$*$	$\cdots$	$*$
3	$*$	$*$	$\cdots$	$*$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$
n	$*$	$*$	$\cdots$	$*$

Para la entrada (2,2) se tienen n-1 posibles valores a elegir, la entrada (2,3) tiene n-2 o n-3 posibles valores a elegir dependiendo del valor que se haya elegido para (2,2), así la entrada (2,3) puede tomar a lo más n-2 valores. Para (2,4) se tienen n-3 o n-4 posibles valores a elegir, por lo que se tienen a lo más n-3 posibles valores. Siguiendo con este razonamiento la segunda fila se puede llenar en a lo más (n-1)! formas.

Para el tercer renglón tenemos que la entrada (3,2) puede tomar n-2 o n-3 valores, dependiendo de si la entrada (2,2) es igual a 3 o no, por lo que la entrada (3,2) puede tomar a lo más n-2 valores. Notar que la entrada (3,3) puede tomar a lo más n-2 valores ya que no puede ser 3 ni el valor que se encuentra en la entrada (3,2). La entrada (3,4) tiene a lo más n-3 posibles valores, ya que no puede tomar los valores 3, 4 ni los de las entradas (3,2), (3,3) y (2,4), de las cuales 2 de ellas podrían ser 3 y 4. Siguiendo con este mismo razonamiento tenemos que la tercera fila se puede llenar en a lo más (n-2)(n-2)! formas. Análogamente la fila k-ésima se puede llenar en a lo más

$$(n-k)^{k-1}(n-k)!$$

formas, por lo tanto, se tiene la siguiente desigualdad para el número de cuadrados latinos reducidos

$$l(n) \leq (n-1)![(n-2)(n-2)!][(n-3)^2(n-3)!]\cdots[(n-k)^{k-1}(n-k)!]\cdots(2^{n-3}2!)(1^{n-2}1!),$$

es decir

$$l(n) \leq (n-1)!(n-2)!\cdots 2!1!\prod_{i=2}^{n}(n-i+1)^{i-2}.$$

Por el Teorema 2 se tiene el resultado. QED

DISCUSIÓN

El estudio de los cuadrados latinos platea aun muchos retos matemáticos, pues solo se conoce el número total de cuadrados latinos de orden n para $n \leq 11$. Para valores de $n > 11$ únicamente se tienen cotas inferiores y superiores del número total de cuadrados latinos. En este trabajo se presentaron cotas rudimentarias que son fáciles de calcular, sin embargo, existen otras cotas en la literatura que son mejores pero requieren herramientas matemáticas más sofisticadas.

CONCLUSIONES

El cálculo del número total de cuadrados latinos de orden n es complicado, aun para valores pequeños de n. En este trabajo se vio que este número puede expresarse en términos del número de cuadrados latinos reducidos de orden n, el cuál también es difícil de calcular. Al analizar el total de cuadrados latinos de orden n que se conocen para $n \leq 11$, pudimos darnos cuenta de que estos números crecen muy rápido a medida que n crece. Se proporcionaron una cota inferior y una cota superior para el número total de cuadrados latinos del orden n, las cuales nos sirven para darnos una idea de qué tan grande puede ser ese número para cada valor de n.

REFERENCIAS

Alter, R. (1975). How many Latin squares are there?. The American Mathematical Monthly, 82(6), 632-634.

Douglas, M. (2002). Diseño y análisis de experimentos. Limusa Wiley, Segunda Edición, México.

Hall Jr, M. (1948). Distinct representatives of subsets. Bulletin of the American Mathematical Society, 54(10), 922-926.

Laywine, C. F., & Mullen, G. L. (1998). Discrete mathematics using Latin squares (Vol. 49). John Wiley & Sons.

McKay, B. D., & Wanless, I. M. (2005). On the number of Latin squares. Annals of combinatorics, 9(3), 335-344.

LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE CÓPULAS EN LA AGREGACIÓN DE RIESGOS PARA DETERMINAR EL CAPITAL ECONÓMICO DE UNA INSTITUCIÓN DE SEGUROS

M.C. Claudia Gisela Vázquez Cruz[7]

RESUMEN

El presente trabajo presenta una metodología alternativa para determinar la relación de dependencia que existe entre dos riesgos asociados a las pérdidas de dos líneas de negocios de una compañía de seguros (ficticia). Iniciamos el estudio con una simulación Monte Carlo para obtener la serie de datos históricos que representaran a dichos ratios de pérdida de cada línea de negocio, posteriormente, se intenta ajustar el comportamiento de los datos a las funciones de distribución marginales. Una vez que conocemos las funciones de distribución marginales calculamos la relación de dependencia que existe entre ellas, para finalmente, seleccionar el tipo de cópula óptima que mejor refleje la estructura de dependencia entre los riesgos, dicha cópula es seleccionada considerando que pertenece a la familia de cópulas arquimedeanas, el motivo de considerar dicha familia es porque provee una mayor facilidad analítica y un diverso espectro de tipos de estructura de dependencia. Lo anterior, para construir un modelo matemático actuarial que permita medir la estructura de dependencia de los ratios de pérdida asociados a las dos líneas de negocio y calcular el impacto que tienen sobre el capital económico requerido.

INTRODUCCIÓN

Eventos extremos como el ataque terrorista ocurrido el 11 de septiembre del 2001 en el “World Trade Center” de la Ciudad de Nueva York, nos recuerdan las líneas de negocios asociadas a los riesgos asumidos por las compañías de seguros que intuitivamente no están altamente relacionados, como lo son el riesgo de aviación, propiedad o daños materiales y personas o pérdidas humanas, pero que al ocurrir simultáneamente pueden generar una pérdida catastrófica que provoque el

[7] Institución de origen. Correo electrónico.

desequilibrio financiero de cualquier institución. La estimación de las pérdidas para el sector asegurador por dicho evento de acuerdo con el análisis realizado por Morgan Stanley para el negocio de No Vida fue de 48,000 millones de dólares y para el negocio de Vida y Accidentes de 4,000 millones de dólares sumando un total de las pérdidas por 52,000 millones de dólares, posicionándose como el evento más catastrófico en la industria del seguro (Beltrán A., 2001).

Eventos de dicha magnitud, han puesto en alerta a los reguladores de las instituciones de seguros para mejorar las técnicas de cuantificación de los riesgos sobre todo cuando se detecta una alta dependencia entre ellos.

Particularmente, México está experimentando un cambio significativo de la regulación de las instituciones de seguros para garantizar que el capital de las aseguradoras sea suficiente y asegure su solvencia en el corto y largo plazo. (Ramos Aguilera , 2013).

Por lo anterior, el presente trabajo de investigación considera de relevante importancia la implementación de la teoría de cópulas, como un acercamiento a nuevos modelos matemáticos avanzados, de tal forma, que se pueda aplicar el mejor modelo de función de distribución cópula con el cual se determine la estructura de dependencia entre los perfiles de riesgos y constituir el requerimiento de capital económico suficiente que garantice la solvencia para enfrentar pérdidas futuras derivados de los riesgos asumidos.

El presente trabajo se organiza de la siguiente manera: primero, se muestran los aspectos más relevantes de la teoría de cópulas. En segundo lugar, se desarrolla un método para elegir la cópula óptima y a partir de ella establecer el procedimiento para determinar la estructura de dependencia y cuantificar el capital económico.

Teoría de Cópulas y su aplicación

El concepto estadístico de cópula aparece en 1959, cuando A. Sklar formuló su celebré teorema, que afirma que toda distribución multivariante puede expresarse en términos de cópulas y que, recíprocamente, a partir de una cópula puede construirse una función de distribución multivariante. (Latorre LLoréns, 2017)

Funciones cópula: Definición y Propiedades

De acuerdo con (Nelsen, 2006), las cópulas son funciones que unen (o copulan) funciones de distribución multivariantes a sus funciones de distribución marginales unidimensionales. De otra manera, las cópulas son funciones de distribución multivariantes cuyas marginales unidimensionales son uniformes en el intervalo [0,1].

Definición matemática. Sean X , Y variables aleatorias, con función de distribución $F(x)=P[X\le x]$ y $G(y)=P[Y\le y]$, respectivamente y una función de distribución conjunta $H(x,y)=P[X\le x,Y\le y]$.

Para cada pareja de números reales (x,y), las funciones $F(x)$ y $G(y)$se pueden asociar a un número $H(x,y)$. Nótese que cada uno de estos números cae dentro del intervalo $[0,1]$En otras palabras, cada pareja (x,y) de números reales pertenece a un punto $(F(x),G(y))$ en la unidad cuadrada $[0,1]\times[0,1]$.

Cópula Bivariante

Una cópula bivariante es una función de distribución conjunta $C(u,v)$, con dos variables aleatorias uniformemente distribuidas U,V:

$$C(u,v)=P(U\le u,V\le v)$$

definida en $[0,1]^2\to[0,1]$ y satisface las siguientes propiedades:

a. $\lim_{u,v\to 0} C(u,v)=0$
b. $\lim_{u\to 1} C(u,v)=v$ y $\lim_{v\to 1} C(u,v)=u;$
c. $C(u_2,v_2)-C(u_1,v_2)-C(u_2,v_1)+C(u_1,v_1)\ge 0$

$\forall u_1,u_2,v_1,v_2\in I^2$ para cualquier $u_1\le u_2, v_1\le v_2$

Teorema Sklar

Sean $F(x)$ y $G(y)$ funciones de distribución marginales continuas de dos variables aleatorias x e y respectivamente. Por el Teorema de Transformación Integral de Probabilidad de Fisher (1932) nosotros obtenemos a las variables aleatorias uniformes

$$U = F(x) \text{ y } V = G(y).$$

De esta manera, la función cópula C: $[0,1]^2 \longrightarrow [0,1]$ para el vector aleatorio bivariante (x, y) está definida como la función de distribución conjunta del vector aleatorio uniforme $(U,V) = (F(x), G(y))$, esto es, $C(u,v) = P(U \le u, V \le v)$.

Por tanto,

$$C(F(x), G(y)) = P(F(X) \le F(x), G(Y) \le G(y)) = P(X \le x, Y \le y) = H(x, y)$$

En donde, si F y G son continuas, entonces C es única; de otra forma, C esta únicamente determinada sobre $Ran\ F \times Ran\ G$.

Recíprocamente, si C es una cópula y $F(x), G(y)$ son funciones de distribución, entonces la función $H(x, y)$ definida por $H(x, y) = C(F(x), G(y))$ es una función de distribución conjunta con marginales $F(x)$ y $G(y)$.

La familia de cópulas es muy amplia. Sin embargo, en el sector asegurador se ha visto una mayor dependencia entre los grandes siniestros que entre los pequeños. Tal problemática se valora con mayor precisión por medio de las cópulas Arquimedianas. (Latorre LLoréns, 2017).

Estas cópulas pueden escribirse de manera general como:

$$C(u,v) = \phi^{[-1]}(\phi(u) + \phi(v))$$

En donde ϕ es conocido como el generador de la cópula y con valor $\phi^{[-1]}:[0;\infty]\to[0,1]$ definido como:

$$\phi^{[-1]}(t)=\begin{cases}\phi^{-1}(t) & para \quad 0\le t\le\phi(0)\\ 0 & para \quad \phi(0)\le t\le\infty\end{cases}$$

Algunos ejemplos de cópulas de la familia arquimediana son: Clayton, Gumbel y Frank.

Cópula Clayton

Para $\theta>0$, consideremos la cópula:

$$C_\theta(u,v)=\left(u^{-\theta}+v^{-\theta}-1\right)^{-1/\theta},u,v\in[0,1]^2$$

La función de densidad asociada a C_θ esta dada por:

$$C_\theta(u,v)=\frac{\partial^2}{\partial u\partial v}C_\theta(u,v)=\frac{1+\theta}{(uv)^{\theta+1}}\left(u^{-\theta}+v^{-\theta}-1\right)^{-2-\frac{1}{\theta}}$$

y el coeficiente Kendall Tau se define como:

$\tau=\frac{\theta}{\theta+2}$ monótonamente creciente de 0 a 1 con $\theta\in[0,\infty]$

Puede ser demostrado que cuando $\lim_{\theta\to+\infty}C_\theta(u,v)=\min\{u,v\}$, así que la estructura de dependencia es perfecta positiva. De otra manera, $\lim_{\theta\to0}C_\theta(u,v)=uv$ por lo que la independencia es obtenida cuando $\alpha\to0$.

Cópula Frank

Para $\theta\neq0$, la cópula de Frank está dada por:

$$C_\theta(u,v) = -\frac{1}{\theta}\ln\left(1+\left(\frac{(\exp(-\theta u)-1)(\exp(-\theta v)-1)}{\exp(-\alpha)-1}\right)\right)$$

La función de densidad está dada por:

$$C_\theta(u,v) = \frac{\theta\exp(-\theta(u+v))(1-\exp(-\theta))}{\{\exp(-\theta(u+v))-\exp(-\theta u)-\exp(-\theta v)+\exp(-\theta)\}^2}$$

y el coeficiente Kendall Tau:

$$\tau_\theta = 1-\frac{4(1-D_1(\theta))}{\theta} \qquad D_k(x) = \frac{k}{x^k}\int_0^x \frac{t^k}{e^{t-1}}dt$$

Para esta cópula nosotros tenemos que:

$$\lim_{\theta\to-\infty} C_\theta(u,v) = \max\{u+v-1,0\},\ \lim_{\theta\to+\infty} C_\theta(u,v) = \min\{u,v\},\ \lim_{\theta\to 0} C_\theta(u,v) = uv.$$

Cópula Gumbel

Para $\theta \geq 1$, la cópula de Gumbel está definida por:

$$C_\theta(u,v) = \exp(-\{(-\ln(u))^\theta + (-\ln(v))^\theta\}^{\frac{1}{\theta}})$$

La función de densidad es:

$$C_\theta(u,v) = \frac{C(u,v)}{uv}\, x\, \frac{(\ln(u)\ln(v))^{\theta-1}}{\left((-\ln(u))^\theta + (-\ln(v))^\theta\right)^{2-\frac{1}{\theta}}}\, x\left\{\left((-\ln(u))^\theta + (-\ln(v))^\theta\right)^{\frac{1}{\theta}} + \theta - 1\right\}$$

Medidas de dependencia

Una de las principales ventajas de las cópulas, es la posibilidad de analizar coeficientes de correlación “no lineales”. En este estudio se ha utilizado como coeficiente de correlación de Kendall.

Correlación de rango Kendall Tau

El rango de correlación Kendall Tau "τ" es invariante bajo transformaciones estrictamente crecientes de variables aleatorias.

Si nosotros llamamos c y d a los respectivos números de parejas de variables en el tiempo t, que son concordantes o discordantes, entonces la correlación Kendall Tau se escribe como:

$$\tau = \frac{c-d}{c+d} = (c-d) \Big/ \binom{n}{2} = p_c - p_d$$

Donde p_c y p_d son las probabilidades respectivas de concordancia y discordancia. De forma alternativa esta fórmula puede re-expresarse como:

$$\tau_n = \binom{n}{2}^{-1} \sum_{i<j} sign\left[(x_i _ x_j)(y_i _ y_j)\right]$$

Dado $V_t = [X_t \quad Y_t]$ un vector de dos variables aleatorias en el tiempo t, entonces las distintas observaciones V_t y V_s son concordantes (dependencia positiva) si $(X_t - X_s)\cdot(Y_t - Y_s) > 0$, de forma contraria si tenemos que $(X_t - X_s)\cdot(Y_t - Y_s) < 0$ entonces V_t y V_s son discordantes (dependencia negativa).

OBJETIVO GENERAL

Proponer una metodología aplicando las funciones cópulas para determinar la correlación de diferentes perfiles de riesgo que basada en los lineamientos del nuevo marco regulatorio en de las instituciones de seguros (Solvencia II) permita determinar el capital económico necesario de una entidad aseguradora.

MATERIALES Y MÉTODO

En la aplicación del modelo de cópulas se presentan dos aspectos interesantes a desarrollar: el primero, está asociado con la obtención de las funciones de distribución F_X y F_Y correspondiente a las marginales y el segundo, se trata de la determinación de la distribución conjunta $C(u,v)$ que mejor describe la relación entre ellas.

Una forma sencilla de encontrar la función cópula $C(u,v)$, es proponiendo un conjunto inicial de familias de cópulas candidatas que, por sus características se pudieran adecuar a la relación existente entre las variables. Esta propuesta se haría en función del conocimiento o intuición, que se tenga sobre dicha relación entre las variables. En este contexto, las cópulas arquimedianas suelen resultar muy útiles ya que gracias a su diversidad permiten recoger relaciones de distintos tipos.

En particular, para el presente estudio necesitamos saber cómo está marginalmente distribuida la muestra de datos disponibles. Dado que no contamos con datos históricos reales de una compañía de seguros, se realizó una simulación mediante el método de Monte Carlo obteniendo dos series de datos históricos que asociados a los riesgos o ratios de pérdida de la línea de negocio A y la línea de negocio B respectivamente, generando 1000 observaciones para cada una.

Prueba de Bondad de Ajuste Kolmogorov-Smirnov

Utilizaremos la prueba de bondad de ajuste de Kolmogorov – Smirnov para analizar la distribución que mejor se ajuste a los datos.

Recordemos que este contraste compara la función de distribución teórica con la observada, y calcula un valor de discrepancia, representado habitualmente como Dn que corresponde a la discrepancia máxima en valor absoluto entre la distribución observada y la distribución teórica. Por tanto, dado un valor para la significación del test, se recurre a la tabla de valores críticos Dn en la prueba de valores de

Kolmogorov – Smirnov, y considerando el tamaño de la muestra se establece lo siguiente:

- Si $Dn > D_{TABLA}$, se rechaza que la muestra se distribuye como la función de distribución deseada.
- Si $Dn < D_{TABLA}$, se mantiene que la muestra se distribuye como la función de distribución deseada.

Elección de la cópula óptima

De acuerdo con (De Matteis, 2001) el procedimiento para elegir la cópula que mejor se ajusta a una muestra aleatoria bivariante de "n" observaciones $\{(x_1, y_1),.....,(x_n, y_n)\}$ empieza suponiendo que está ha sido generada por una distribución bivariante desconocida $H(x, y)$ con marginales continuas F_X y F_Y y cópula arquimediana $C(u, v)$. Asumiendo esta consideración, se trata de determinar a qué familia pertenece C, mediante la forma del generador ϕ.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de la estadística descriptiva y la prueba de bondad de ajuste utilizando el programa estadístico @Risk (versión prueba) para cada una de las series de datos correspondientes a la línea de negocio A y B, fueron los siguientes:

Cuadro 1. Estadística descriptiva.

	Negocio A	Negocio B
Promedio	-0,000274	-0,025
Desv. Est.	1,0179	1,018
Err. Est.	0,032	0,032
Max	3,0286	2,721
Min	-2,8594	-3,473
quantile 95%	-1,660	-1,736

Cuadro 2. Distribución Acumulativa.

Observaciones	
Línea Negocio A	Línea Negocio B
0,009	0,017

$$\Phi(0,009) = 0,5039 \qquad \Phi(0.017) = 0,5069$$

Donde Φ denota la función de distribución normal acumulativa, en el que la estructura de dependencia se refiere a la relación entre 0,5039 y 0,5069.

Resultado. - Coeficiente de correlación lineal y Kendall Tau

Calculando la correlación de ambas marginales y con la distribución uniforme se puede observar las propiedades de invariabilidad bajo transformaciones estrictamente crecientes de las variables aleatorias subyacentes.

Cuadro 3. Correlación lineal y correlación Kendall Tau

Correlación Kendall	
Variables Uniformes U(0,1)	
1,000	0,021
0,021	1,000
Distribuciones Marginales	
1,000	0,021
0,021	1,000

Correlación Lineal	
Variables Uniformes U(0,1)	
1,000	0,041
0,041	1,000
Distribuciones Marginales	
1,000	0,030
0,030	1,000

La razón por la que las correlaciones son diferentes se debe a que la correlación lineal depende no solo de la medida de dependencia de la copula, sino también de la medida de dependencia de las distribuciones marginales, por tanto, la medida está afectada por los cambios de escala en las variables marginales.

Elección de la Cópulas Óptima

De acuerdo con (De Matteis, 2001) el procedimiento para elegir la cópula que mejor se ajusta a una muestra aleatoria bivariante de "n" observaciones $\{(x_1, y_1),.....,(x_n, y_n)\}$ empieza suponiendo que está ha sido generada por una distribución bivariante desconocida $H(x, y)$ con marginales continuas F_X y F_Y y cópula arquimediana $C(u, v)$. Asumiendo esta consideración, se trata de determinar a que familia pertenece C, mediante la forma del generador ϕ .

Para identificar la cópula que mejor describe los datos (x_i, y_i) para $i = 1,..., n$; es necesario realizar los siguientes pasos:

A) Estimar el parámetro θ para las familias arquimedianas consideradas, a partir de la relación existente entre el rango de correlación no paramétrico de Kendall τ y el generador asociado a la familia de cópulas.

Cuadro 4. Rango de correlación no paramétrico Kendall Tau.

Copula	Kendall τ
Gumbel	$\tau_\theta = 1 + 4\int_0^1 \frac{(-Int)^\theta}{-\theta(Int)^{\theta-1}\frac{1}{t}} dt = 1 + 4\int_0^1 t\,\frac{Int}{\theta} dt = 1 - \frac{1}{\theta}$
Clayton	$\tau_\theta = 1 + 4\int_0^1 \frac{t^{-\theta} - 1}{-\theta \cdot t^{-\theta-1}} dt = 1 + 4\int_0^1 \frac{t^{\theta+1} - t}{\theta} dt = \frac{\theta}{\theta + 2}$
Frank	$\tau_\theta = 1 - \frac{4(1 - D_1(\theta))}{\theta}$ $\qquad D_k(x) = \frac{k}{x^k}\int_0^x \frac{t^k}{e^{t-1}} dt$

B) Construir una función cópula empírica $k_{empirica}(t)$ como sigue:

B.1) Determinar la observación pseudo $T_i = \{Número\ de\ (x_j < x_i)$ tal que $x_j < x_i \quad y \quad y_j < y_i\} / \ (n-1)$ para $i = 1,..., n$.

$$C_n\left(\frac{i}{n},\frac{j}{n}\right)=\left(\frac{nùmero_pares_(x,y)_en_la_muestra_x\le x_{(i)},y\le y_{(j)}}{n}\right)$$

Con $x_{(i)}$ e $y_{(i)}$ donde $1\le i,\ j\le n,$ los estadísticos de orden de la muestra.

B.2) Calcular la cópula empírica $k_{empirica}(t)=\Pr oporcion\ de\ T_i\le t, 0\le t\le 1$.

En términos no matemáticos, esto significa que si tenemos un par de conjuntos en el que el valor Y para un subconjunto dado es menor (o mayor) que el valor Y de un segundo subconjunto, deseamos saber cuál es la proporción de valores X en el que el primer subconjunto también es menor (o mayor) valor que el segundo subconjunto.

Cuadro 5. Muestra $k_{empirica}(t)$

T	Densidad	Acumulativa	Muestra
0,00001	12	7	0,00704
0,05001	185	192	0,19296
0,10001	116	308	0,30955
0,15001	98	406	0,40804
0,20001	91	497	0,49950
0,25001	93	590	0,59296
0,30001	66	656	0,65930
0,35001	54	710	0,71357
0,40001	49	759	0,76281
0,45001	41	800	0,80402
0,50001	41	841	0,84523
0,55001	35	876	0,88040
0,60001	19	895	0,89950
0,65001	17	912	0,91658
0,70001	27	939	0,94372
0,75001	18	957	0,96181
0,80001	16	973	0,97789
0,85001	13	986	0,99095
0,90001	3	989	0,99397
0,95001	4	993	0,99799
1,00000	2	995	1,00000

B.3) Construir la función cópula Arquimediana, $k_{copula}(t)=t-\phi(t)/\phi'(t)$.

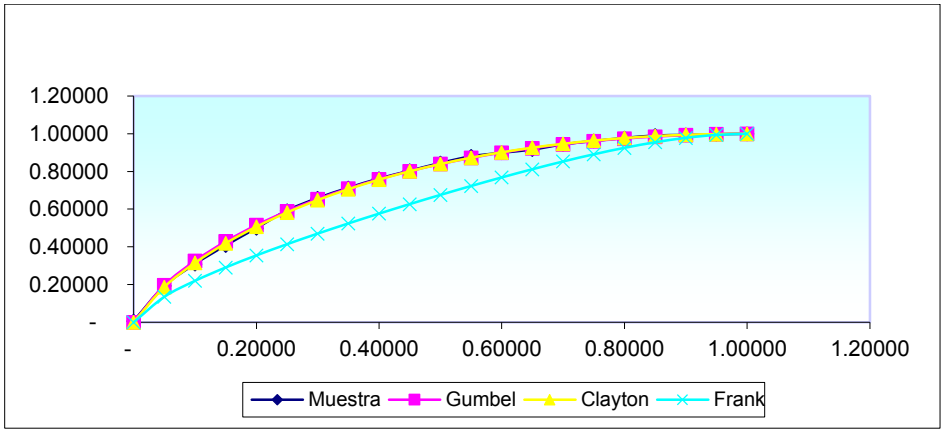
Conforme vamos seleccionando la copula que mejor se ajusta a la aplicación de los datos, nosotros utilizamos una probabilidad para escoger la cópula que minimiza la medida de distancia no paramétrica

$$DM:\int\left[k_{copula}(t)-k_{empirica}(t)\right]^2 dk_{empirica}(t)$$.

Cuadro 6. Minimización DM.

Gumbel	Clayton	Frank	Gumbel	Clayton	Frank
0,00012	0,00002	0,00011	0,000	0,000	0,000
0,19670	0,07937	0,13513	0,000	0,013	0,003
0,32549	0,15790	0,21981	0,000	0,023	0,008
0,42867	0,23507	0,29088	0,000	0,030	0,014
0,51521	0,31043	0,35478	0,000	0,036	0,021
0,58938	0,38359	0,41418	0,000	0,044	0,032
0,65369	0,45417	0,47047	0,000	0,042	0,036
0,70980	0,52183	0,52443	0,000	0,037	0,036
0,75890	0,58623	0,57650	0,000	0,031	0,035
0,80186	0,64707	0,62692	0,000	0,025	0,031
0,83937	0,70403	0,67578	0,000	0,020	0,029
0,87197	0,75684	0,72305	0,000	0,015	0,025
0,90012	0,80519	0,76856	0,000	0,009	0,017
0,92419	0,84881	0,81204	0,000	0,005	0,011
0,94448	0,88745	0,85308	0,000	0,003	0,008
0,96127	0,92082	0,89113	0,000	0,002	0,005
0,97480	0,94868	0,92541	0,000	0,001	0,003
0,98527	0,97078	0,95495	0,000	0,000	0,001
0,99285	0,98685	0,97843	0,000	0,000	0,000
0,99772	0,99667	0,99417	0,000	0,000	0,000
1,00000	1,00000	1,00000	0,001	0,335	0,315

Una vez que se calcula el total del parámetro DM y se elabora la gráfica, se puede escoger la copula que mejor se ajusta a los datos empíricos de la muestra. Para este caso la copula de Gumbel es la que analítica y gráficamente tiene la menor distancia parámetrica total DM con un valor de 0,001.



Gráfica 3. Aproximaciones gráficas.

Figura 1. Arreglo teórico para producir modelos matemáticos de difracción: (1) laser de He-Ne, (2) filtro espacial, (3) colimador, (4) objeto difractor, (5) lente doblete cementada o transformadora, (6) plano de distribución del campo difractado.

$$E_z(x_z,y_z)=\frac{E_0 e^{ik[d_0+z+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}]}}{i^2\lambda^2 z d_0}e^{\frac{ik}{2z}\left(x_z^2+y_z^2\right)}\bullet$$
$$\bullet\int_{-\infty-\infty}^{\infty}\int^{\infty}t_0(x_0,y_0)e^{\frac{ik}{2d_0}\left(x_0^2+y_0^2\right)}\int_{-\infty-\infty}^{\infty}\int^{\infty}e^{\frac{ik}{2}\left(x^2+y^2\right)\left(\frac{1}{d_0}+\frac{1}{z}-\frac{1}{f_{LD}}\right)}e^{-i2\pi\left[\left(\frac{x}{\lambda d_0}x_0+\frac{x_z}{\lambda z}x\right)+\left(\frac{y}{\lambda d_0}y_0+\frac{y_z}{\lambda z}x\right)\right]}dxdydx_0dy_0. \quad (2)$$

Le ecuación (2) se puede reducir definiendo las frecuencias espaciales u_2 y v_2, de acuerdo con la siguiente ecuación,

$$u_2=\left(\frac{x_0}{\lambda d_0}+\frac{x_z}{\lambda z}\right)\qquad v_2=\left(\frac{y_0}{\lambda d_0}+\frac{y_z}{\lambda z}\right) \quad (3)$$

Después de sustituir las ecuaciones (3) en la ecuación (2) e integrar, el tercer factor de esta ecuación y considerando que el plano de distribución se encuentra a la distancia z=fLD, que es igual a la distancia focal posterior del doblete cementado, se genera la expresión

$$E_z(x_z,y_z)=\frac{E_0 e^{ik[d_0+f_{LD}+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}]}}{i\lambda f_{LD}}e^{\frac{ik}{2f_{LD}}\left(1-\frac{d_0}{f_{LD}}\right)\left(x_z^2+y_z^2\right)}\bullet$$
$$\left[\int_{-\infty-\infty}^{\infty}\int^{\infty}t_0(x_0,y_0)e^{-i2\pi\left[\frac{x_z}{\lambda f_{LD}}x_0+\frac{y_z}{\lambda f_{LD}}y_0\right]}dx_0dy_0\right] \quad (4)$$

Interpretando los factores integrales de la ecuación (4), en términos de las frecuencias espaciales paraxiales u y v definidas por

$$u=\frac{x_z}{\lambda f_{LD}}\qquad \text{y}\qquad v=\frac{y_z}{\lambda f_{LD}} \quad (5)$$

Sustituyendo las ecuaciones (5) en la ecuación (4), se obtiene que la nueva expresión matemática, en función de las frecuencias espaciales u, v, es decir,

$$G_{f_{LD}}(u,v)=\frac{E_0 e^{ik[d_0+f_{LD}+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}]}}{i\lambda f_{LD}} e^{i\lambda f_{LD}\left(1-\frac{d_0}{f_{LD}}\right)\left(u^2+v^2\right)}\left[\Im\{t_{0x}(x_0,y_0)\}\right]_{u=\frac{x_z}{\lambda f_{LD}},v=\frac{y_z}{\lambda f_{LD}}} \quad (6)$$

La ecuación (6) es conocida como el espectro de difracción de transformada de Fourier, de la función de transmitancia $t_0(x_0,y_0)$ asociada al objeto difractor, cuya fase está distribuida en una esfera información contenida, en la expresión $\frac{ik}{2f_{LD}}\left(1-\frac{d_0}{f_{LD}}\right)\left(x_z^2+y_z^2\right)$, además que, en el espacio de Fourier o de frecuencias $u.v$, continúa siendo un campo eléctrico ya que la expresión contiene el factor E_0. El campo $G_{f_{LD}}(u,v)$ asociado a las ondas difractadas, se ha propagado una longitud de camino óptico $\{d_0+f_{LD}+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}\}$ desde el plano objeto xoyo hasta el plano de frecuencias uvx en el que se distribuye, está desfasado en $\frac{\pi}{2}$ radianes información que se obtiene del factor $\frac{1}{i}$. Como se observa en la ecuación (6) y en lo antes documentado, a la distancia d0 del objeto a la lente no se le ha impuesto condición alguna.

RESULTADOS

La ecuación (6) se determinó proponiendo como condición, que la distancia z del lente doblete cementado al plano xzyz de distribución de la amplitud del campo difractado $G_{f_{LC}}(u,v)$, sea igual a la distancia focal posterior del doblete cementado. Se analizan los casos siguientes:

CASO I

Proponiendo que el objeto esté colocado pegado a la lente, la distancia a la lente es cero, es decir d0=0, en esta situación la distribución de amplitud del campo propagado hasta el plano focal, se determina mediante la ecuación:

$$G_{1f_{LD}}(u,v)=\frac{E_0 e^{ik[f_{LD}+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}]}}{i\lambda f_{LD}} e^{i\lambda f_{LD}\left(u^2+v^2\right)}\left[\Im\{t_{0x}(x_0,y_0)\}\right]_{u=\frac{x_z}{\lambda f_{LD}},v=\frac{y_z}{\lambda f_{LD}}} \quad (7)$$

La distribución de amplitud del campo de acuerdo con la ecuación (7), sigue siendo la transformada de Fourier con las mismas frecuencias espaciales u y v, mientras que el factor de fase continúa siendo esférico con un coeficiente reducido.

CASO II

Considerando ahora que el objeto se coloque a la distancia focal frontal del doblete cementado ver figura 1, se tiene que la distancia del objeto a la lente es d0=fLD, bajo esta condición la ecuación (6) se reescribe como

$$G_{2f_{LD}}(u,v)=\frac{E_0 e^{ik[2f_{LD}+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}]}}{i\lambda f_{LD}}\left[\Im\{t_{0x}(x_0,y_0)\}\right]_{u=\frac{x_z}{\lambda f_{LD}},v=\frac{y_z}{\lambda f_{LD}}} \tag{8}$$

La ecuación (8) se interpreta en Óptica Física como una distribución del campo propagado de transformada exacta de Fourier. Un resultado similar lo obtuvieron Zárate et al, (2017). Para este caso se establece que la fase se ha distribuido en el plano de frecuencias espaciales u,v.

CASO III

Se considera que el plano de distribución u,v se encuentra localizado a la distancia z que es dos veces la distancia focal posterior del doblete cementado; si además se considera que el objeto se coloca a dos veces la distancia focal frontal del doblete cementado. Entonces se tendrá que la distribución del campo difractado se realizará en el espacio de frecuencias espaciales $u^*=\frac{x_{z=2fLD}}{2\lambda f_{LD}}$, $v^*=\frac{y_{z=2fLD}}{2\lambda f_{LD}}$ y la distribución de amplitud se obtiene de la expresión

$$G^*_{2f_{LD}}(u^*,v^*)=\frac{E_0 e^{ik[4f_{LD}+n_{L1}\Delta_{L1}+n_{L2}\Delta_{L2}]}}{i\lambda 2 f_{LD}}\left[\Im\{t_{0x}(x_0,y_0)\}\right]_{u^*=\frac{x_{z=2fLD}}{2\lambda f_{LD}},v^*=\frac{y_{z=2f;D}}{2\lambda f_{LD}}} \tag{9}$$

La ecuación (9) establece la forma como se distribuye el campo $G^*_{2f_{LD}}(u,v)$ asociado a las ondas difractadas desde el objeto; es decir, la distribución de amplitud compleja se

ha propagado una longitud de camino óptico $4f_{LD} + n_{L1}\Delta_{L1} + n_{L2}\Delta_{L2}$, cuya fase se encuentra distribuida en el plano de frecuencias $u^* v^*$, y desfasado en $\frac{\pi}{2}$.

DISCUSIÓN

El modelo matemático de difracción de la ecuación (7), también fue determinado por Goodman, (2005) usando otras condiciones, mientras que el modelo matemático de difracción representado por la ecuación (8), fue determinado por Zárate et al, (2017), imponiendo primeramente la condición de que la distancia al objeto era igual a la distancia focal frontal del doblete cementado, o sea do=fLD. En lo que respecta a la ecuación (9), existe el trabajo de Ricardez, (2000) en el que reportó haber determinado un modelo matemático similar, solo que dicho autor lo obtuvo, iluminando el objeto con ondas esféricas y monocromáticas, no con ondas planas como se realizó en el presente trabajo. El objeto difractor lo colocó pegado a la lente.

CONCLUSIONES

El modelo matemático de difracción general definido con la ecuación (6), permite establecer que, sin importar la distancia a la que se coloque el objeto del doblete cementado, siempre se va a obtener la transformada de Fourier de la función de transmitancia asociada al objeto difractor. Se observa que en el exponente del segundo factor exponencial de la ecuación (6), escrito en la forma siguiente $^{i\lambda f_{LD}\left(\frac{f_{LD}-d_0}{f_{LD}}\right)\left(u^2+v^2\right)}$, será positivo mientras se cumpla que $^{f_{LD} < d_0}$ y será negativo cuando se tenga que $^{d_0 > f_{LD}}$. Falta una confirmación experimental.

REFERENCIAS

Lutomirski R. F., Yura H. T., (1971), Propagation of finite optical beam in an inhomogeneneus medium, Applied Optics 10 1632-1658.

Goodman J. W., (2005), Introduction to Fourier Optics, 3a ed. McGraw Hill.

Martínez N. G., Javier M. L., Edgar M. M., (2001), Description of phase singularities and their application to focusing desing, J. Opt. Am. A. Vol. 10, No. 9, 2089-2094.

Zárate, E. A., Angulo C. Q., Gutièrrez T. G., Hernàndez N. J. A., (2017), Perspectiva Cientìfica desde la UJAT, Divisiòn Acadèmica de Ciencias Bàsicas.

Zárate, E. A., Angulo C. Q., Hernández N. J. A., Gutiérrez T. G. Treviño P. C. G., Elliptical Bessel-like diffraction pattern produced by circular aperturres with different radius, Pro. Of SPIE, Vol. 8785, 2013.

Welford W. T., (1991), Aberration of optical sistems , Adam Hilger series on optics and optoelectronic.

Ricardez V. I., (2000), (14 de abrill de 2000) Holograma de Fourier y el reconocimiento de caracteres, Curso de titulaciòn DACB-UJAT.

PANORAMA DE LOS SISTEMAS DE PERCEPCION VISUAL: USO Y ANALISIS DE IMAGENES EN LA SOLUCION DE PROBLEMAS

M.T. Juan Roberto Hernández Garibay[12]
M.T Ma. Hortensia Almaguer Cantú[13]

RESUMEN

El uso de la adquisición de imágenes y el análisis de estas en la solución de problemas permite actualmente dar respuesta mediante el control automático basado en modelos matemáticos y desarrollo de algoritmos. En esto se implican diversas áreas de la investigación del computo tales como sistemas distribuidos, telemática, Inteligencia artificial, robótica, etc.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas de percepción visual se utilizan actualmente en la solución de problemas como tráfico vehicular, medicina, manufactura, robótica, geología, aviación, exploración, etc. (Sucar & Gómez) .

La explicación de que porque y como obtenemos las imágenes han cautivado al ser humano casi desde los primeros pensadores. Se ha analizado los sistemas naturales en diversos animales, que ha permitido el desarrollo de dispositivos artificiales para la obtención de imágenes, involucrando áreas como la biología, Medicina, electrónica, Matemáticas, física y el desarrollo de algoritmos que permiten el análisis de imágenes en la solución de problemas aplicando este conocimiento multidisciplinar.

Un poco de Historia

La búsqueda de la explicación de cómo funciona a vista es tan antigua en el ser humano que data desde los primeros pensadores griegos tales como Empedocles (Siglo V A.C.) con la teoría de la Emisión o Extromisión, en la cual pensaban que salían

[12] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DAIS
[13] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB

rayos de los ojos, en esta línea podemos agregar a Platón (400 A.C.) , Tolomeo (siglo III) y Galeno por mencionar a algunos.
En contraparte surgió la teoría de la Intromisión con Euclides (325 A.C.-265 A.C.) estableciendo que la luz viaja en línea recta y desarrollando estudios de reflexión.

Alhacen matemático del siglo XI realizo experimentos con lentes, espejos, reflexión y refracción, además del uso de la cámara oscura que ayudo a explicar y entender cómo trabaja la visión debida a la luz reflejada en los objetos y cuyos rayos reflejados se dirigen a los ojos formando la imagen. (Aivar & Travieso, 2009)

Isaac Newton en el siglo XVIII en su teoría establecía que la luz estaba formada por corpúsculos y Christian Huygens (1629-1695) en su teoría ondulatoria describe a la luz explicándola basado en el movimiento de ondas en el agua, y mide la luz de acuerdo a sus longitudes de onda.

Formas de obtener imágenes en la naturaleza

El ojo es el elemento transductor que transforma la señal Luminosa de una imagen en pulsos eléctricos, mientras que el cerebro es el que interpreta los estímulos y procesa dicha información.

En los animales existen diversos tipos de ojos, de acuerdo a su adaptación con el medio ambiente: ojos tipo copa, ojos compuestos y ojos tipo cámara. todos ellos con elementos foto receptores que ayudan en su sistema de percepción.
Los ojos tipo copa, como los que utilizan las planarias están llenos de elementos foto receptores que detectan la intensidad y la dirección de donde proviene la luz. Los ojos tipo cámara, como los de los seres humanos y pulpos, se basan en el funcionamiento de la cámara oscura

Los tipos de ojos compuestos son agrupaciones de unidades receptivas, como las que utilizan las abejas o las moscas que no tienen la calidad de definición del ojo humano,

mas sin embargo sirven para detectar movimientos rápidos en un amplio rango de ángulos y en algunos casos perciben la polarización de la luz.
Otra de las formas de percepción en la naturaleza es la ecolocación, que utilizan los murciélagos y delfines mediante un biosonar el cual convierte el sonido en instrumento de orientación y conocimiento del espacio.

Análisis de Imágenes mediante puntos, celdas matrices y algoritmos
El análisis de las imágenes se basa en la idea de que una imagen puede ser descompuesta en pequeños puntos llamados pixel de un solo color, de tal forma que podemos definir a una imagen como un conjunto de puntos y su ubicación. Las cámaras digitales y las que incluyen los teléfonos móviles actualmente, mientras mas pixel tengan, tendrán una mejor definición y calidad.
podemos también pensar en utilizar celdas en lugar de puntos teniendo la celda una forma bidimensional que puede ser rectangular, triangular o hexagonal. (Sucar & Gómez) (Jahne,2005)

En el análisis de imágenes se utilizan matrices que guardan información de la imagen. y algoritmos que permiten obtener información útil en la toma de decisiones, como en las modernas cámaras digitales que utilizan algoritmos basados por ejemplo en el histograma de la imagen para el enfoque automático de ellas. el histograma es una representación grafica de la distribución del tono o brillo de una imagen y ayuda a determinar si el contraste o la exposición de una imagen digital son los adecuados (González & Woods,2008) (Prat, 2001).
Así como se utilizan puntos en el análisis de imágenes en 2d, en el caso de las imágenes en 3D se utilizan Voxels que puede ser definidas como pequeñas esferas que todos juntas crean una imagen en 3D. (Sudhir Patil, 2005)

Modelos de color y representación mediante matrices
Los modelos de color se utilizan para representar el color de una imagen, existen varios de ellos: RGB, CMYK,HSL, por mencionar algunos.

Para su estudio podemos analizar el sistema RGB que se basa en cómo trabajan los elementos fotosensibles del ojo humano en el caso de los bastones S,M y L que perciben los colores azul, verde y rojo, los valores de una imagen se guarda entonces en un conjunto de 3 matrices las cuales contienen los valores correspondientes para cada color, y la imagen se forma de la combinación de estos tres colores.
Los modelos en general se basan en la definición de colores primarios, y de su combinación se logran obtener colores secundarios y terciarios. (Sucar & Gómez) (Jahne,2005)

Veamos el siguiente código de un programa realizado en Matlab para la digitalización de una imagen mediante matrices, con obtención de matrices de datos en RGB.

```
%programa ejemplo para obtención de imágenes mediante matrices
img = imread('cisne.jpg');
figure(1)
subplot (2,3,1)
imshow(img),title(sprintf('Imagen original'));
%Componente roja de la imagen
img_R(:,:,1)=img(:,:,1);
img_R(:,:,2)=0;
img_R(:,:,3)=0;
subplot(2,3,2)
imshow(img_R),title(sprintf('Componente roja'));

%Componente verde de la imagen
img_R(:,:,2)=img(:,:,2);
img_R(:,:,1)=0;
img_R(:,:,3)=0;
subplot(2,3,3)
imshow(img_R),title(sprintf('Componente verde'));
%Componente azul de la imagen
img_R(:,:,3)=img(:,:,3);
img_R(:,:,1)=0;
img_R(:,:,2)=0;
subplot(2,3,4)
imshow(img_R),title(sprintf('Componente azul'));
```

Formatos de imágenes

Las imágenes adquiridas por los sistemas de percepción se guardan archivos que tienen distintos formatos de ellos los mas conocidos son JPG, BMP, etc. Estos formatos se pueden clasificar básicamente en imágenes tipo Raster e imágenes tipo vector.

las imágenes tipo Raster están basadas en puntos o pixeles, estas imágenes se utilizan generalmente para fotografías, tienen la característica de que al cambiar la escala se puede perder calidad. por otro lado las imágenes tipo Vector están basadas en vectores objeto, una imagen objeto está formada por la detección de elementos, de tal forma que se analiza la imagen y se encuentran características en ellas, tales como figuras geométricas, segmentos de línea determinados por pares de puntos que determinan la localización de la figura. y al ser guardados ocupan menos espacio generalmente, y no pierden calidad al tratar de cambiar la escala. trabaja mas con colores sólidos

Detección y segmentación de imágenes

El análisis de las imágenes permite realizar algoritmos que ayuden a detectar los objetos que componen una imagen y separarlos, agrupando puntos y creando regiones de interés. (Sucar & Gómez) (Jahne, 2005)

Imágenes Binarias

Las imágenes binarias son imágenes en blanco y negro cuyas matrices manejan valores binarios, permitiendo obtener velocidad en los algoritmos de análisis de imágenes, puesto que tienden a ser menores sus archivos.

Análisis del espacio por medio de la Visión estereoscópica

El ser humano maneja una visión estereoscopica que se basa en un sistema de dos imágenes captadas en distinta perspectiva bajo distintos ángulos El uso de la visión en estéreo permite a los seres humanos poder determinar la profundidad muy útil en la localización de objetos en un espacio tridimensional. El cerebro combina las dos

imágenes enviadas por los transductores de percepción visual naturales en el ser humano para poder ubicarse en el espacio.

En los sistemas artificiales la visión en estéreo se logra mediante la captación de imágenes por medio de cámaras calibradas a distinta perspectiva y el desarrollo de algoritmos que permitan analizar las imágenes y obtener datos para la localización en el espacio mediante modelos matemáticos y el análisis topológico.

REFERENCIAS

Sucar,L.E & Gómez Giovani (). Visión Computacional. Puebla, México: Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Aivar Rodriguez, M.P.& Travieso Garcia, D. (2009). Las teorías de la percepción visual y el problema del movimiento ocular. Valencia, España : Publicacions de la Universitat de Valencia.

Jahne B.(2005) Digital Image procesing. Berlin,Alemania. Springer.

Gonzalez R.C. & Woods R.E.(2008) Digital Image procesing. New Jersey, USA. Prentice Hall

Pratt W.K. (2001) Digital Image procesing. Los Altos, California, USA. Jhon Wiley & Son

Sudhir Patil S. (2005) Voxel-based Solid Models: Representation, Display and Geometric Analysis (M. Tech Dissertation) Indian Institute of Technology Bombay

EL MÉTODO ELECTROMAGNÉTICO DE FUENTE CONTROLADA MARINO: AUMENTANDO LA CERTIDUMBRE DE ÉXITO EN LA PERFORACIÓN EN AGUAS PROFUNDAS

M.C. Gelder Éneo Cámara Beauregard[14]
Dr. Fernando Álvarez San Román[15]
M.C. Jorge Alberto Acosta Hernández [16]

RESUMEN

Diariamente estamos expuestos a una diversidad de campos, tanto naturales como artificiales, y las formaciones rocosas no son la excepción ya que la interacción de sus propiedades ante la presencia de esta forma de energía permite que puedan ser mapeadas y distinguidas unas de otras, en el caso de la exploración de hidrocarburos en ambiente de aguas profundas, es posible aprovechar este fenómeno para iluminar zonas con posibilidad para ser productoras de hidrocarburos, es el caso particular del Método Electromagnético de Fuente Controlada Marino mCSEM (por sus siglas en ingles).

INTRODUCCIÓN

A medida que la industria intensifica la búsqueda de hidrocarburos, más Geocientíficos están utilizando los métodos electromagnéticos para complementar los estudios sísmicos y aumentar la probabilidad de éxito o para examinar áreas difíciles de detectar a través de métodos sísmicos. Los avances acaecidos recientemente en la identificación de características del subsuelo han incorporado una herramienta significativa para la búsqueda de hidrocarburos, utilizando los contrastes de resistividad. La técnica de sondeo electromagnético comprende dos tecnologías relacionadas entre sí, los levantamientos magnetotelúricos y los levantamientos electromagnéticos con fuente controlada, los cuales nos proporcionan conocimientos del subsuelo claramente diferentes. Su capacidad para esclarecer las estructuras y ayudar a identificar posibles

[14] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Gelder.Camara@ujat.mx.
[15] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB
[16] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB

acumulaciones de hidrocarburos antes de la perforación, ha despertado un gran interés entre la gente de exploración y producción.

El estudio de las corrientes eléctricas en la Tierra, comúnmente conocido como telúrica, no es nuevo. Conrad Schlumberger, uno de los fundadores de Schlumberger, utilizó este fenómeno en los primeros estudios superficiales que dirigió en la década de 1920, antes de iniciarse en el método de adquisición de registros con cable (Leonardon, 1928). Louis Cagniard, un profesor de la Sorbona en París reportó por primera vez la combinación de una medición de los campos eléctricos y magnéticos, denominada magnetotelúrica (MT), para la exploración del subsuelo en el año 1952 (Cagniard, 1953). No obstante, en los últimos años, el método EM se ha convertido en una herramienta importante para la industria de exploración y producción, gracias a los avances producidos en la tecnología de adquisición, el modelado y la inversión de datos.

La interacción de la Tierra con los campos eléctricos y magnéticos incidentes es compleja. Dos factores importantes para el análisis MT son el espectro de frecuencia de los campos y la resistividad eléctrica (*o su inversa, la conductividad eléctrica*) del medio particular a través del cual se propagan los campos. El análisis de los datos del espectro de frecuencia ayuda a obtener un valor de resistividad aparente como una función de la frecuencia. Esta resistividad aparente puede relacionarse con la resistividad verdadera de la formación a diversas profundidades. Si el subsuelo es homogéneo, la resistividad aparente medida es igual a la resistividad verdadera; pero, si la resistividad cambia con la profundidad, la resistividad aparente es una combinación de los efectos de las mediciones y un promedio ponderado de las resistividades. A través del análisis de los datos, los intérpretes pueden determinar las profundidades de los cuerpos cuyas resistividades son desiguales.

Con la aplicación del método electromagnético de fuente controlada en ambiente marino (mCSEM), se pretende aumentar la probabilidad de éxito en la búsqueda de hidrocarburos al complementarlo a la información sísmica que se tenga del área de estudio en cuestión. Se ha estimado que de un total de 54 mil millones de barriles de

petróleo crudo equivalente de recursos prospectivos (potenciales) que tiene el país, el 55 por ciento o cerca de 30 mil millones de barriles de crudo equivalente, se localizan en Aguas Profundas en una superficie de 575,000 km^2 (v*er fig. 2.1*).

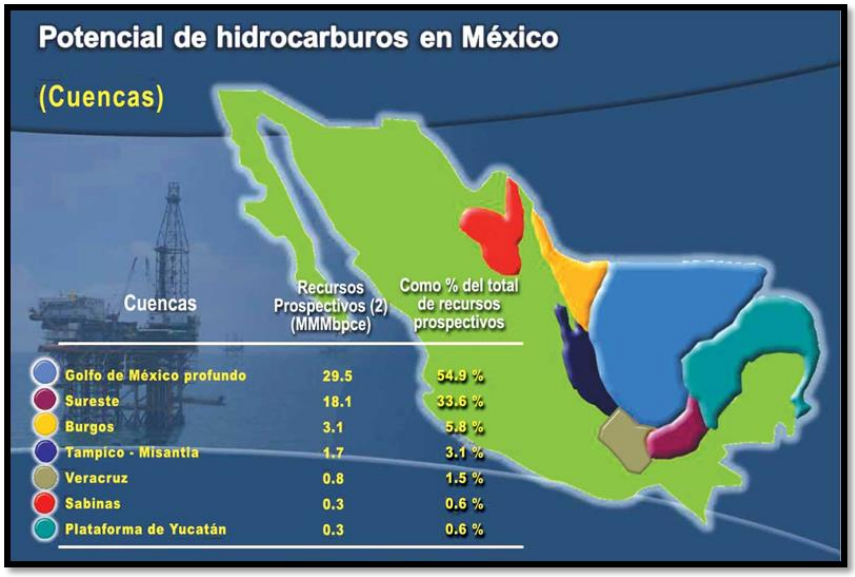


Figura. 2.1. Cuencas productoras y reservas de hidrocarburos en México (Modificada de Bazán Navarrete y Ortíz Muñíz, 2008).

Dadas las necesidades de asegurar el éxito en la búsqueda de nuevos horizontes de reservas de hidrocarburos en las aguas profundas del Golfo de México, se requiere tecnología muy especializada y los conocimientos para hacer frente a cualquier problemática que se presente durante la perforación exploratoria, la terminación y explotación de pozos. La tecnología, equipos y materiales requeridos para la exploración y explotación en aguas profundas (*ver fig. 2.2.*) significan altos costos de adquisición y operación, debido a la disponibilidad limitada de estos equipos en el mercado, donde los tiempos de entrega están en función de la demanda originada por la actividad petrolera internacional. En la actualidad la perforación de un pozo en aguas profundas oscila entre los 70 y 150 millones de dólares (PEP, 2008).

Adicionalmente, no sólo se requiere contar con la tecnología, sino que es necesario adquirir las habilidades para hacer una correcta selección de las tecnologías, así como para una utilización apropiada. Con esto surge la necesidad de implementar nuevas

técnicas y métodos de exploración que minimicen el rango de error, en dicha búsqueda y explotación de nuevos horizontes productivos y de esta manera aumentar la rentabilidad, evitando la perforación de pozos improductivos.

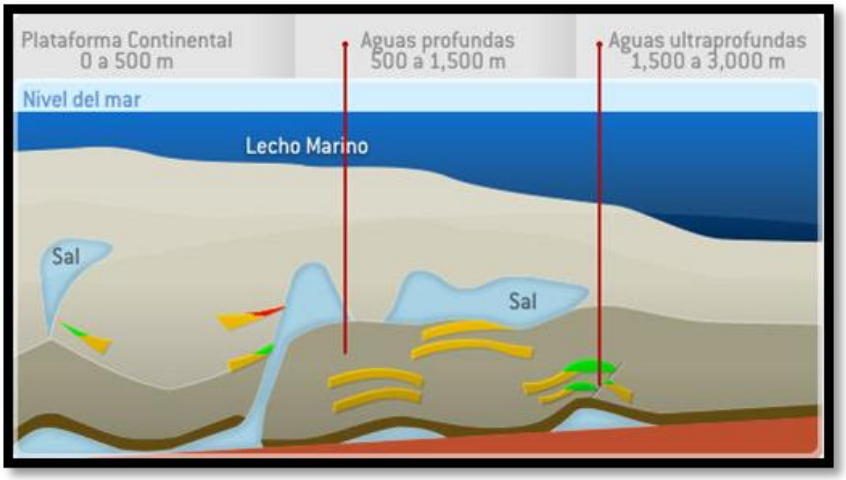


Figura. 2.2. Rangos de profundidad para usar el criterio de Aguas Profundas (PEP, 2008).

Hasta el momento, se han venido utilizando los métodos sísmicos de reflexión debido a la alta resolución que estos proporcionan; aquí es donde surge la necesidad de aumentar la factibilidad de estos estudios adicionando nuevas tecnologías tales como lo son los métodos electromagnéticos de fuente controlada (CSEM). Estos surgen como una solución complementaria mediante la cual es posible detectar la presencia de hidrocarburos, por lo que de manera integrada a los datos sísmicos es posible identificar y/o confirmar la presencia de hidrocarburos en volúmenes comerciales en los prospectos de aguas profundas. Actualmente, algunos países productores de hidrocarburos de aguas profundas han implementado esta tecnología, tales como lo son: Brasil, Nigeria, Egipto, Gran Bretaña, Noruega, y Guinea Ecuatorial; los cuales están dentro de los diez principales productores petroleros en Aguas Profundas.

En los últimos años se ha desarrollado la tecnología de los métodos electromagnéticos para su aplicación en la exploración de hidrocarburos en el mar en zonas de aguas profundas. Esta técnica nos permite obtener la distribución de los valores de la resistividad eléctrica de los materiales geológicos del subsuelo, ya sea por debajo de la superficie terrestre (onshore), o bien por debajo del suelo oceánico (offshore). La

finalidad de la aplicación de esta tecnología es sobre todo reducir el riesgo de exploración, debido a los costos tan altos de perforación, es decir disminuir la incertidumbre de las localizaciones generadas.

OBJETIVO GENERAL

Objetivos

Dar a conocer la pertinencia y gran ventaja de usar el método electromagnético de fuente controlada marino (mCSEM), como método geofísico de frontera, para iluminar formaciones geológicas reservorio con potencial productor para confirmar la presencia de hidrocarburos, en ambiente Offshore.

Metas

- Generar modelos Geológicos con Dipole1D
- Realizar inversión de datos de fuente controlada con Occam1D
- Evaluar el comportamiento de formaciones reservorio con potencial productor en presencia de otros resistivos.

MATERIALES Y MÉTODO

Ley de Archie y la resistividad de las rocas.

Los factores, que determinan la resistividad eléctrica de una roca, son los siguientes:

- Porosidad,
- Composición química de la solución acuosa que llena los espacios porosos de la roca, como su salinidad por ejemplo y,
- Conductividad de los minerales que componen la roca, aún en la mayoría de los casos este es un factor mucho menos importante en comparación a los dos factores anteriores.

En el caso de las rocas, cuyos espacios porosos están saturados con fluidos, la resistividad de la roca depende, en primer lugar, de la resistividad de los fluidos y de la conectividad de los poros. El mecanismo conductivo principal es electrolítico.

Existe una relación empírica llamada “ley de Archie”, la cual describe cómo la resistividad eléctrica ρ, la porosidad ϕ y la resistividad del fluido ρ_w dependen entre sí. Esta ley sugiere que la conductividad de una roca saturada de agua salada (salmuera) es proporcional a la conductividad del agua salada y también que la resistividad específica de una roca ρ_0 saturada de agua es proporcional a la resistividad eléctrica específica del agua salada ρ_w. Esta proporcionalidad indica que la conducción de la salmuera (conducción electrolítica) es el único mecanismo conductivo. Como resultado de esta proporcionalidad, Archie introdujo el "factor de resistividad de formación *F*" (Archie, 1942). La figura 4.1 muestra la relación existente entre la ley de Archie y el comportamiento de la curva de resistividad con la presencia de Hidrocarburos, en la cual se observa el aumento de la resistividad a medida que la saturación de aceite en la roca es mayor (Worthington, 1985).

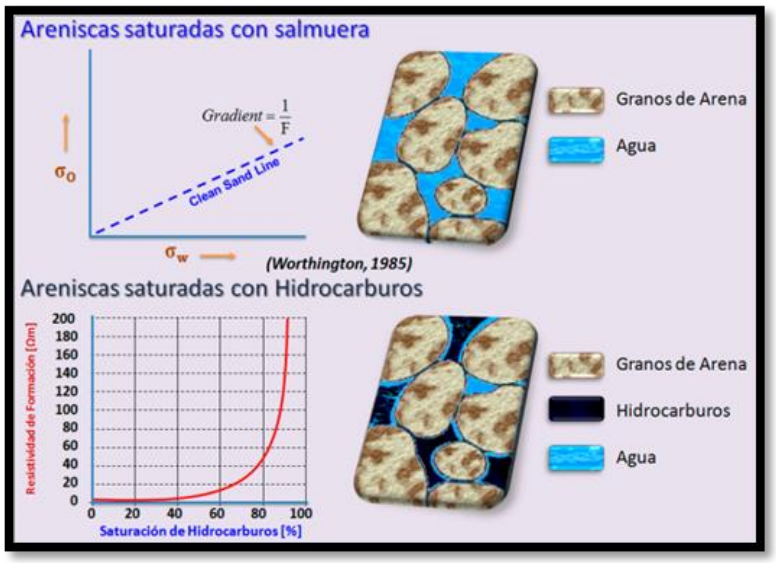


Figura.4.1. Areniscas con poros saturados con solución salina y areniscas con poros saturados con hidrocarburos (Worthington, 1985).

Rango de Resistividad de las Rocas

En la corteza terrestre, la magnitud de la resistividad tiende a ser variada, esto es debido a la heterogeneidad de los materiales que la componen, lo anterior es de gran utilidad a la hora de buscar yacimientos productores de hidrocarburos.

La resistividad de la roca del yacimiento dependerá en gran medida de su porosidad y la composición de la solución contenida en el espacio de sus poros. A continuación, mostramos un gráfico comparativo (Figura 4.2) del rango de resistividad de algunos materiales de la corteza terrestre, incluyendo hidrocarburos y el agua de mar.

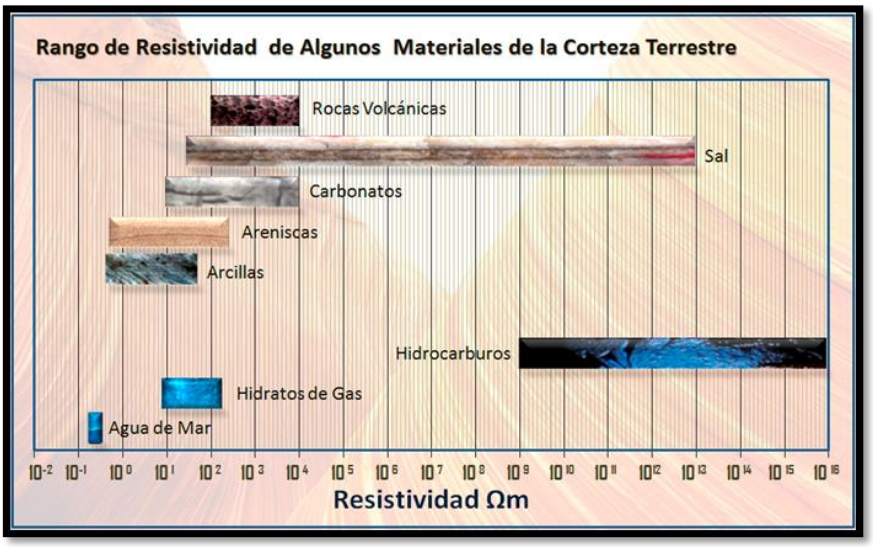


Figura. 4.2. Rango de Resistividad en algunos tipos de rocas que componen la corteza terrestre, las areniscas con hidrocarburos presentan una resistividad elevada que va desde 30 Ω-m hasta los 500 Ω-m, documentado por Fischer (2005).

Adquisición Usando Dipolo Eléctrico Horizontal

Durante una típica prospección marina, con electromagnéticos de fuente controlada (CSEM), los receptores electromagnéticos son desplegados en el fondo marino. Una fuente móvil, que es un dipolo eléctrico horizontal, es arrastrada de 20 a 40 m sobre el fondo del mar y emite continuamente un campo electromagnético en el subsuelo, los receptores electromagnéticos continuamente registran los campos magnético y eléctrico

(figura 4.3). La atenuación del campo electromagnético en el subsuelo, depende principalmente de la frecuencia de la señal fuente y la resistividad del subsuelo.

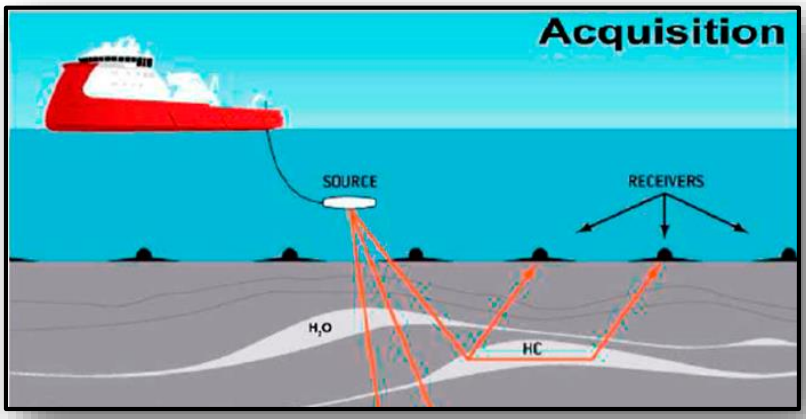


Figura. 4.3. Adquisición mCSEM con dipolo eléctrico horizontal como fuente (Hesthammer *et al.*, 2010).

La fuente emite un campo electromagnético que se propaga en el subsuelo (para simplificar la comprensión, la propagación de esta energía se muestra como rayos en la figura 4.3; aunque realmente la energía de las bajas frecuencias utilizadas se propaga principalmente por difusión). La presencia de sedimentos rellenos de hidrocarburos provoca que el campo electromagnético sea esparcido y parte del campo disperso se propague de nuevo al fondo del mar, donde los receptores equipados con sensores eléctricos y magnéticos registran la señal.

De acuerdo con el mapa de objetivos en profundidad, la intensidad del campo dispersado en el fondo marino debe estar por encima del nivel de ruido existente. Para esto se requiere que la fuente emita corriente con la intensidad, frecuencia y forma de onda adecuada. Las amplitudes de la corriente emitida por el dipolo fuente están típicamente arriba de 1300A, y las longitudes oscilan de los 150 a 350m. La forma de onda fuente, determina la distribución de frecuencia resultante y la magnitud relativa de los armónicos que se pueden estudiar. La experiencia registra que, un rango de frecuencias de 0.1 a 3Hz, son necesarias para registrar objetivos de hasta 3000m, por debajo del fondo marino. Esto es importante para cubrir eficientemente, un amplio rango de frecuencias para mejorar la resolución en profundidad. La resolución espacial de los datos electromagnéticos está limitada, principalmente, por la intensidad de la señal, la frecuencia, el espaciamiento fuente-receptor, y en la práctica, el nivel de ruido.

Planteamiento de Modelos

En el presente trabajo se plantearon básicamente cuatro modelos, para simular diferentes condiciones en las que pudiera encontrarse un estrato contenedor de hidrocarburos con respecto a las rocas adyacentes.

En todos los modelos planteados en se contempla un tirante de agua de mar de 1000m y una capa de aire de 100 000m. Los modelos representan variadas condiciones que se mencionan en la lista siguiente:

- Capas de sedimentos sin ningún resistivo presente;
- Modelos con una capa resistiva en los que se varía la resistividad del objetivo.

A continuación, se describe a detalle cada uno de los modelos listados con anterioridad

Planteamiento del modelo M0

Este es un modelo que se planteó de tres capas (ver figura 4.4): aire, agua de mar y sedimentos, respectivamente. En este modelo no está contemplado ningún reservorio,

pretendiendo con este ilustrar únicamente el comportamiento de la respuesta directa y de la inversión cuando no existe ningún contraste de resistividad significativo en las capas de sedimentos marinos.

Figura. 4.4. Modelo M0 que consta de tres capas: aire, agua de mar y sedimentos.

Planteamiento de los modelos M1, M2, M3

Para estos modelos se plantean cinco capas: una para el aire con una resistividad de $1\times10^{12}\Omega m$ que es altamente resistivo; una segunda capa para el agua de mar de 0.30Ωm; la tercera es una capa de sedimentos con una resistividad de 1Ωm; la siguiente es una capa resistiva que simula un yacimiento de hidrocarburos y se varía la resistividad del reservorio en 70Ωm para el modelo 1 (figura 4.5) , 40Ωm, para el segundo modelo, y 20Ω-m para el tercer modelo, lo anterior con el objetivo de observar el contraste con la resistividad de fondo de las capas adyacentes; y por último otra capa con los sedimentos de fondo de igual resistividad que la tercera capa (ver figura 4.5). El tirante de agua se maneja constante a 1000m. para los tres modelos y los espesores de las capas por debajo del fondo marino, en los tres casos son: 1000m para los sedimentos, 500m para el resistivo y un espesor infinito para la última capa.

Figura. 4.5. Modelo M1 que consta de cinco capas: aire, agua de mar sedimentos y reservorio.

RESULTADOS

Respuestas del Modelado Directo con Dipole1D Para generar las respuestas de todos los modelos se utilizaron los siguientes parámetros de adquisición: Se registraron 44 posiciones de transmisión a lo largo de un perfil de 20km, con un offset de 500 m, la fuente emitiendo a frecuencias de 0.1, 0.5 y 1.0Hz. Se remolcó la fuente a 25m por encima del fondo marino. Utilizando un solo receptor en el piso oceánico, registrando los campos eléctrico Ey, y magnético Bx. Se contempló una capa de aire de 100000m con una resistividad de $1\times10^{12}\Omega$m, y un tirante de agua de 1000m con 0.30Ωm de resistividad y los espesores y profundidades de las capas de sedimentos y reservorios variaron en cada modelo según los objetivos.

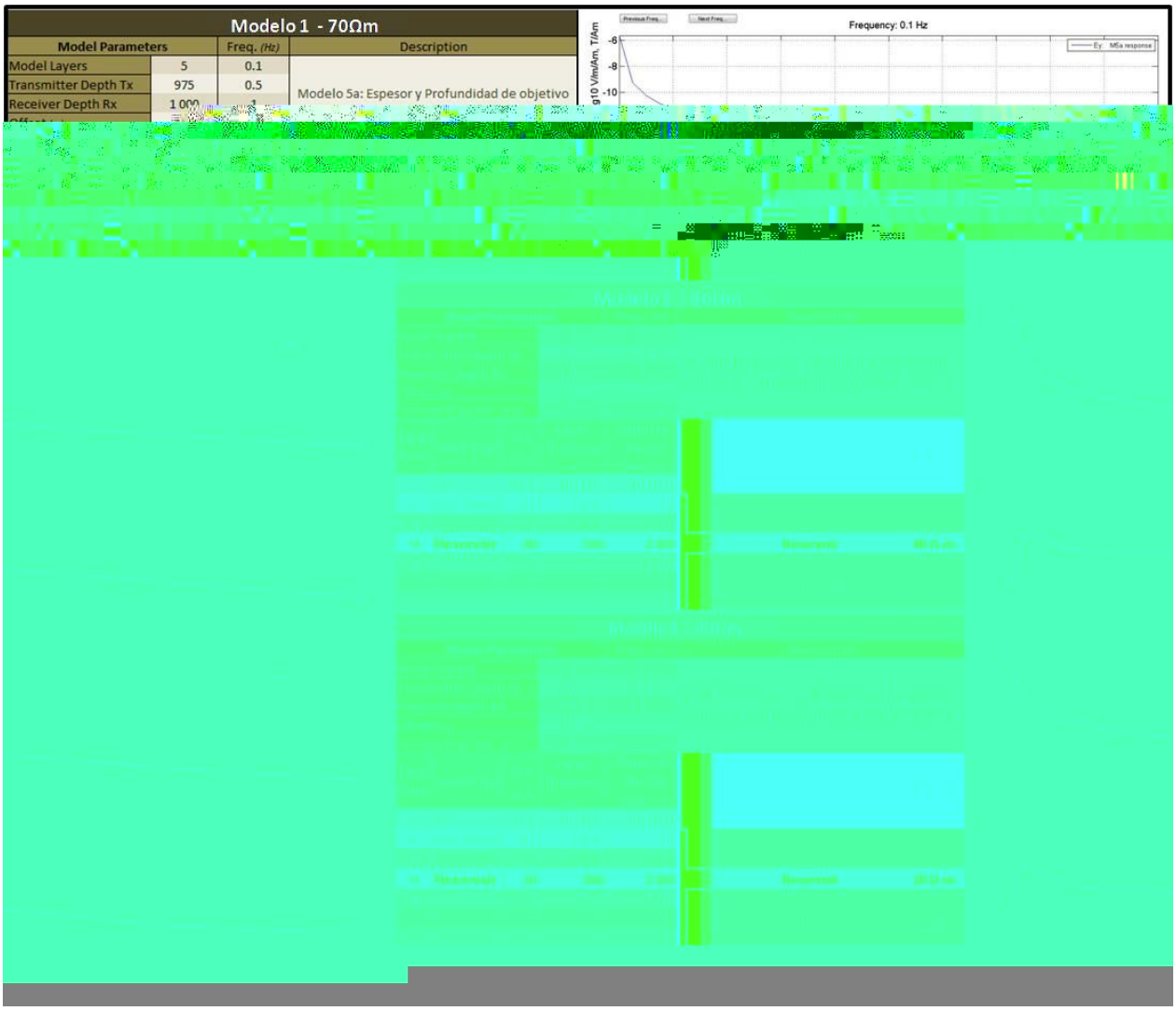


Figura. 5.1. Parámetros de los modelos y las respuestas en amplitud y fase del campo eléctrico E_y.

Inversión de los datos CSEM provenientes del Modelo M0

La figura 5.2 muestra a la izquierda el modelo final obtenido (línea negra) a partir de OCCAM1DCSEM, así como modelos intermedios (líneas grises). Se pueden comparar las respuestas del modelo final con el modelo a partir del cual se obtuvieron los datos que se utilizaron en la inversión. Las gráficas de la derecha presentan las respuestas CSEM en amplitud del campo eléctrico Ey para la frecuencia de 0.1 Hz: para la primera iteración los datos del modelo son representados por los puntos en color azul y la curva azul es la respuesta a estos datos, la curva verde es la respuesta calculada para la iteración final y los puntos rojos son los datos del modelo planteado inicialmente, las

barras representan el ruido de los datos. Podemos observar que para este modelo la curva de iteración final se ajusta en gran manera al modelo planteado inicialmente y que en muy pocas iteraciones (7) llega a una buena solución.

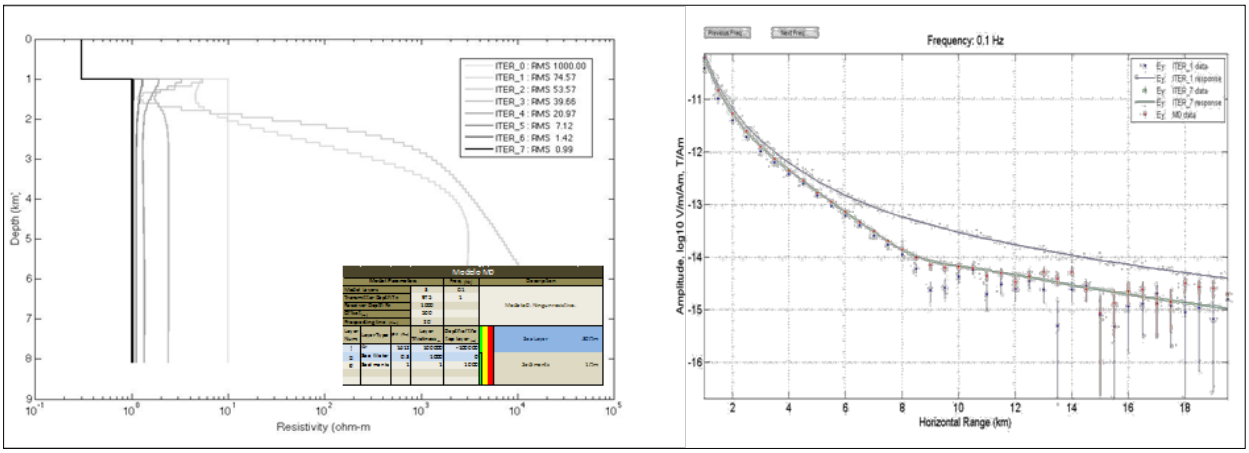


Figura. 5.2. Resultados de la inversión CSEM de los datos provenientes del modelo M0. Izquierda: modelo final e intermedios. Derecha: datos de amplitud del campo eléctrico E_y para la frecuencia de 0.1 Hz y respuestas del modelo inicial y final.

Resultado de la inversión de los datos CSEM de los Modelos del Reservorio

Para capas reservorio con resistividades diferentes como las aquí planteadas, obtuvimos como resultado que: la inversión de datos con Occam1DCSEM pudo modelarlas sin ningún problema. Como se observa en la figura 5.3 en los tres modelos el resultado es bueno. Particularmente, para el caso del modelo M3 en el que se puede apreciar que la definición decae considerablemente respecto al modelo M1. Esto es debido a que el contraste entre las resistividades de la capa reservorio y las conductoras que la rodean va disminuyendo a través de los tres modelos. Sin embargo, el resistivo queda bien definido en los tres modelos.

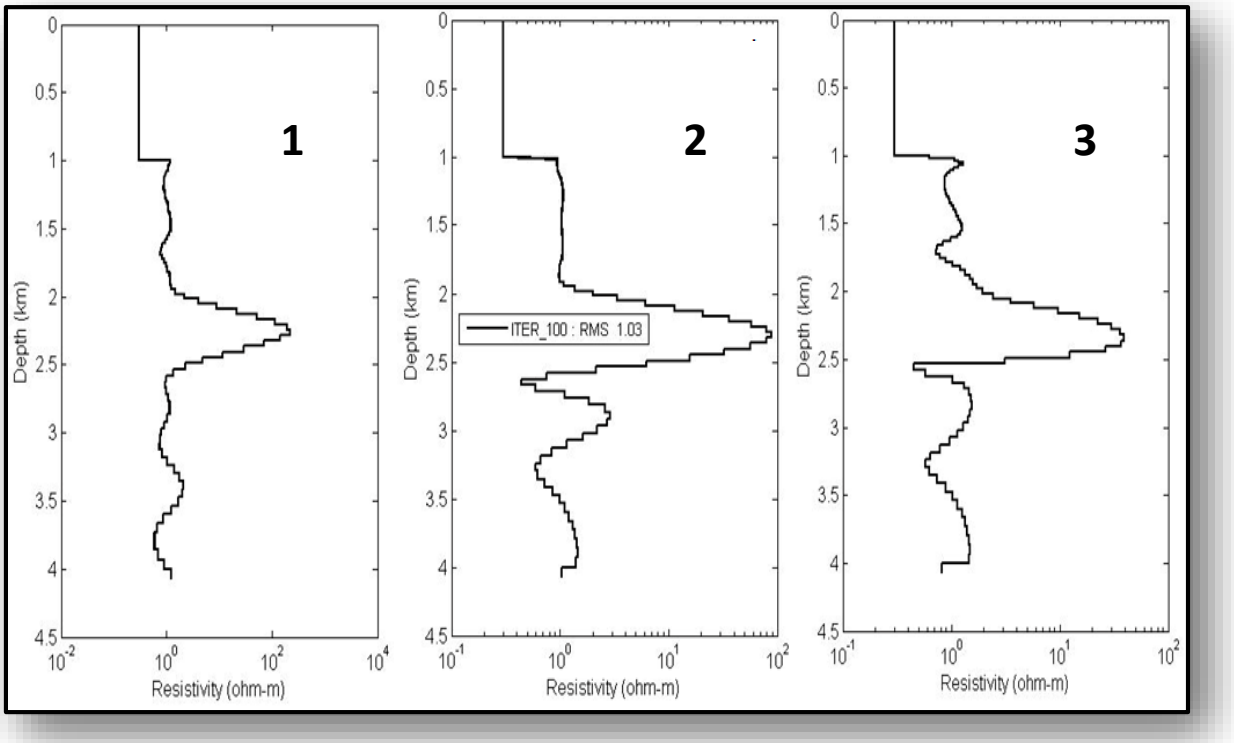


Figura. 5.3 Comparación de los resultados de la inversión para los modelos M1 (70Ωm), M2 (40Ωm) y M3 (20Ωm) para la resistividad de la capa del reservorio.

DISCUSIÓN

La inversión realizada proporcionó información acerca de las condiciones que se pudieran presentar en una capa contendora respecto a la roca adyacente con resistividades similares.

Se determinó que es posible diferenciar una formación contenedora de aceite de otras formaciones saturadas por agua salada conductoras a diferentes profundidades; incluso de existir otros resistivos también estos pueden ser detectados e identificados independientemente.

En el caso de tener capas resistivas gruesas, es posible detectarlas, aun cuando la resistividad de la capa sea pequeña, al menos hasta 20Ωm.

Conforme la profundidad aumenta se torna más difícil de identificar las resistividades por decaimiento de la señal, efectos del basamento, la perdida de porosidad por aumento del gradiente térmico y la carga litostática, que será objeto de estudio de próximos trabajos, para la comprensión de modelos similares al caso del pozo exploratorio supremus-1 de 1100 metros de profundidad.

CONCLUSIONES

El método electromagnético de fuente controlada es una herramienta muy potente porque al adicionarlo a un volumen sísmico, aumenta potencialmente la certidumbre del éxito en la perforación ya que el contraste de resistividades del yacimiento debido a la resistividad del aceite que satura la roca contra las formaciones adyacentes es muy alta, dando la posibilidad de poder discriminar a las estructuras sin posibilidad producción. En condiciones offshore esta herramienta adquiere una mayor plusvalía si se toma en cuenta los altos costos de operación y renta de equipo, así como las condiciones extremas en las que se trabaja. Lo anterior aunado a los numerosos casos de estudio en los que se han aplicado satisfactoriamente, resulta interesante invertir en su aplicación paro también en la investigación para el desarrollo y mejora de los algoritmos e instrumental.

REFERENCIAS

Archie, G.E., 1942, The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics, Trans. AIME, Vol. 146.

Bazán, G. y Ortiz, G. 2008. Reservas de Hidrocarburos. Energía a debate. Marzo 2008 (www.energiaadebate.com/Articulos/marzo2008/Bazanmarzo 2008.htm).

Cagniard L., 1953, Basic Theory of the Magneto-Telluric Method of Geophysical Prospecting, Geophysics Vol. 18: 605–635.

Constable, S. y Srnka, L.J. 2007, Marine Controlled-Source Electromagnetic Methods An introduction to marine controlled-source electromagnetic methods for hydrocarbon exploration, Geophysics, Vol. 72, No. 2.

EMGS, 2011, The marine controlled source electomagnetic (CSEM) Method, Mexican summer school 2011, Manual, México D.F.

Fischer, P. A., 2005, New EM technology offerings are growing quickly, World Oil, Vol 226, N6

Hesthammer, J., Stefatos, A., Fanavoll, S., Danielsen, J., 2010, CSEM Performance In Light Of Well Results, The Leading Edge, June 2010 pp 31-41.

Holten, T., and Grude, E., 2009, Vertical source, vertical receiver, electromagnetic technique for offshore hydrocarbon exploration, First Break - Special Topic, Vol. 27., pp 90.

Leonardon E.G., 1928, Some Observations Upon Telluric Currents and Their Applications to Electrical Prospecting, Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity, 33: 91–94.

Parasnis, D.S., Orellana, E., 1970, Principios de geofísica aplicada, Madrid España, ed. Paraninfo.

Petróleos Mexicanos Exploración y Producción 2008, Aguas Profundas un nuevo reto. Eventos y presentaciones Sala de prensa, Marzo 10 de 2008:

http://www.pemex.com/index.cfm?action=news&sectionID=8&catID=11300&contentID=17758

Worthington, P., 1985, The Evolution of shaly-sand concepts in reservoir evaluation, The Log Analyst, Vol 26, no. 1.

CARACTERIZACIÓN GEOLÓGICA DE LOS SISTEMAS TURBIDÍTICOS DEL EOCENO INFERIOR EN EL CAMPO SAN ANDRÉS, CUENCA DE CHICONTEPEC UTILIZANDO ATRIBUTOS SÍMICOS

Fernando Alvarez San Román[17]
Gelder Éneo Cámara Beauregard[17]
Jorge Alberto Acosta Hernández[18]
Alma lucia Trejo Gonzalez[19]

RESUMEN

La Cuenca de Chicontepec geológicamente pertenece a la Provincia Tampico–Misantla y estadísticamente obtuvo en el año 2000 el 27% de las reservas probadas y certificadas a nivel nacional de 19,453 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (Castillo, 2005), dado a esto en las últimas décadas se considera un área de gran interés económicamente por su potencial petrolero de producción en areniscas del Eoceno Inferior asociadas a un sistema de depósito de Turbiditas. En el área de estudio se han realizado exploraciones y perforaciones de pozos para tener información geológica y estratigráfica especifica del subsuelo de manera directa, pero cuando esto no es posible los atributos sísmicos, que son algoritmos matemáticos que se ejecutan sobre un set de datos símicos de reflexión y sus valores contenidos tales como, amplitud, fase y frecuencia, nos permiten obtener de manera indirecta, información geológica asociada a la presencia y distribución de las distintas facies sedimentarias de un sistema turbidítico.

INTRODUCCIÓN

[17] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.
[18] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB
[19] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Fernando.alvarez@ujat.mx.

El área de estudio tiene un área de levantamiento sísmico de 568 Km^2, alrededor del alto de San Andrés, y se encuentra a 35 Km al SE de la ciudad de Poza Rica, Veracruz. Geológicamente el área del San Andrés se ubica en la porción Sur de la Cuenca Tampico-Misantla (Figura 1). Los rasgos que definen la Cuenca en el área San Andrés están ligados a bloques de basamento remanentes de la apertura del Golfo de México (Figura 2).

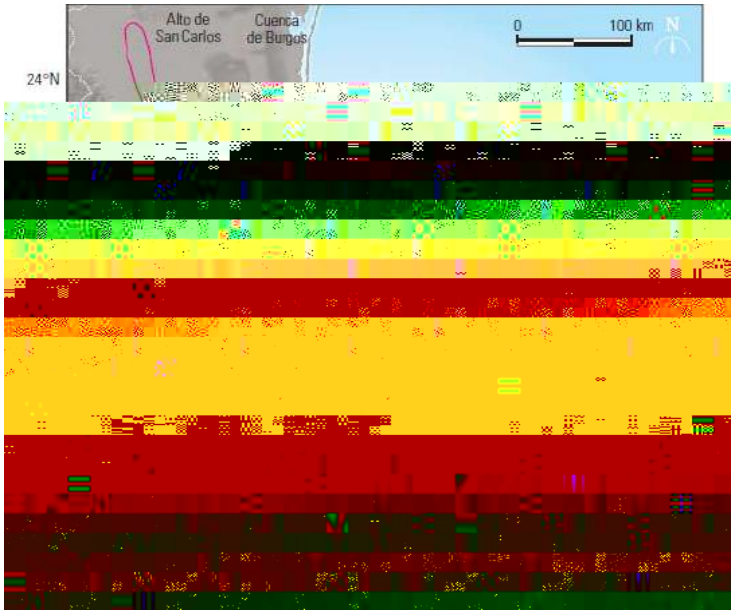


Figura 1. *Ubicación del bloque San Andrés*

difícil la interpretación de las facies y la correlación entre los afloramientos y su continuidad subterránea. Mediante los atributos sísmicos y atributos especiales como la descomposición espectral, nos ayuda a tener una mayor precisión de lo que estamos buscando, en este caso la mejor vista de canales, que ayuda a saber la dirección de los depósitos.

Los atributos sísmicos se aplican a un intervalo de profundidad o entre horizontes o un valor de espesor; lo que se busca es detectar un cambio de facie (tipo de roca asociado a su composición dada por el ambiente sedimentario y las condiciones geológicas y topográficas del área), dentro del horizonte o inclusive la presencia de fluidos, dado esto, por el contraste de impedancias, para ello se calculan diferentes atributos y ayudará a ir obteniendo algunas propiedades para tener mayor certidumbre y comprensión de lo que hay en el área, de igual forma realizando el cálculo del atributo de descomposición espectral, tomando en cuenta igual la información de los pozos que ya se han perforado en esta área y haciendo de esto el interés de contribuir al conocimiento de los sistemas turbidíticos describiendo los principales depósitos del campo San Andrés, Cuenca de Chicontepec.

OBJETIVO GENERAL

Objetivos.

Delimitar la secuencia de depósito de la formación Chicontepec, asociada a sistemas de aporte sedimentario de tipo turbidíticos, mediante el uso de atributos sísmicos.

Elaborar el modelo sedimentario para los sistemas turbidíticos del Eoceno Inferior, determinando las direcciones de aporte sedimentario en base a los elementos geológicos que están presentes en el área de estudio.

Delimitar áreas con características asociadas a la presencia de rasgos sedimentarios, como parte del reconocimiento de uno de los elementos del sistema petrolero, roca almacén.

Metas

Realizar interpretación sísmica sobre los horizontes asociados a las edades Eoceno Inferior, parte Inferior, parte Media y parte Superior.

Realizar la extracción de Atributos sísmicos y estructurales, tales como, Amplitud Instantánea, Amplitud RMS, Frecuencia Instantánea, Fase Instantánea, Polaridad Aparente, Respuesta a la Fase, Coseno de Fase, Sweetness, Thin Bed Indicator, Ancho de Banda Instantáneo, Q- Instantánea, Semblanza, Diferencia de Forma de Onda, Máxima Curvatura y Mínima Curvatura.

Interpretación de Mapas de Atributos Sísmicos y estructurales para la delimitación de áreas de interés prospectivo y para elaboración del modelo sedimentario.

MATERIALES Y MÉTODO

Esta sección describe los mapas de atributos sísmicos, así como las características de cada uno de los atributos calculados.

Mapas de atributos sísmicos

El análisis de atributos sísmicos suele comenzar con un análisis de las propiedades de las rocas. Los atributos han sido durante mucho tiempo utilizado para proporcionar información y detalles sobre las estructuras geológicas, litología, estratigrafía y propiedades de yacimientos en secciones sísmicas (Taner, 2001). Los cálculos de atributos descomponen los datos sísmicos en atributos constituyentes, no existen normas que regulen cómo se calculan los atributos o incluso lo que pueden ser. De hecho, cualquier cantidad calculada a partir de datos sísmicos se puede considerar un atributo. También los atributos sísmicos pueden proveer control de calidad en el procesamiento de datos. Al interpretar en cortes de tiempo (time slices) los analistas pueden fácilmente identificar características geológicas tales como fallas y canales, o bien artefactos de procesamiento tales como falsas estructuras y huellas de adquisición, lo que permite optimizar los parámetros de procesamiento (Chopra y Marfurt, 2006). Cientos de atributos sísmicos se han inventado, calculados por una

amplia variedad de métodos, incluyendo el análisis complejo de traza, estadísticas de intervalo, medidas de correlación, análisis de Fourier, análisis tiempo-frecuencia, transformada de ondicula, componentes principales, y diversos métodos empíricos. Sin importar el método, los atributos se utilizan como filtros para revelar las tendencias o patrones, pueden combinarse para predecir unas facies sísmicas o una propiedad como la porosidad. La interpretación cualitativa de los atributos individuales ha dominado análisis de atributos a la fecha, el futuro pertenece al análisis cuantitativo de atributos múltiples para la predicción geológica.

Diferencia de forma de onda

Concepto: Los atributos de onda comprenden aquellos atributos instantáneos que son calculados en el pico de la traza envolvente y tienen una relación directa con la transformada de Fourier de la onda, en la vecindad del pico de la envolvente. La Transformada de Fourier (TF) es la herramienta matemática que permite determinar qué valores del número de onda k y con qué amplitud A(k) entran en el paquete de ondas. Considerando una onda electromagnética plana con número de onda k0 y frecuencia angular $\omega 0$:

$$\Psi(x,t) = \Phi_0 \operatorname{sen}(k_0 x - \omega_0 t)$$

Las proporciones reflejadas y refractadas de una onda sísmica incidente en un límite entre dos medios dependen de las características de los medios vp, vs y r y del ángulo de incidencia. Las razones de las amplitudes de la onda reflejada y de la onda incidente Ar/Ai son las raíces cuadradas de las razones de las energías correspondientes a la onda reflejada y la onda incidente Er/E Þ Ar/Ai = Ö (Er/Ei), según GRANT & WEST, (1965). Tomando en cuenta que la Amplitud es una propiedad que depende de la energía total de la oscilación.

Ya que a través de la amplitud podemos observar las proporciones reflejadas y refractadas de una onda sísmica incidente en un límite entre dos medios que dependen de las características de los medios Vp, Vs y del ángulo de incidencia. En pocas

palabras en la diferencia de ondas podemos observar las diferencias y cambios de la litología agrupándolas por cada color el mismo comportamiento.

La Figura 3 muestra el mapa calculado para el atributo de Diferencia de Forma de Onda en el cual se pueden apreciar en rojo las facies sedimentarias de los canales.

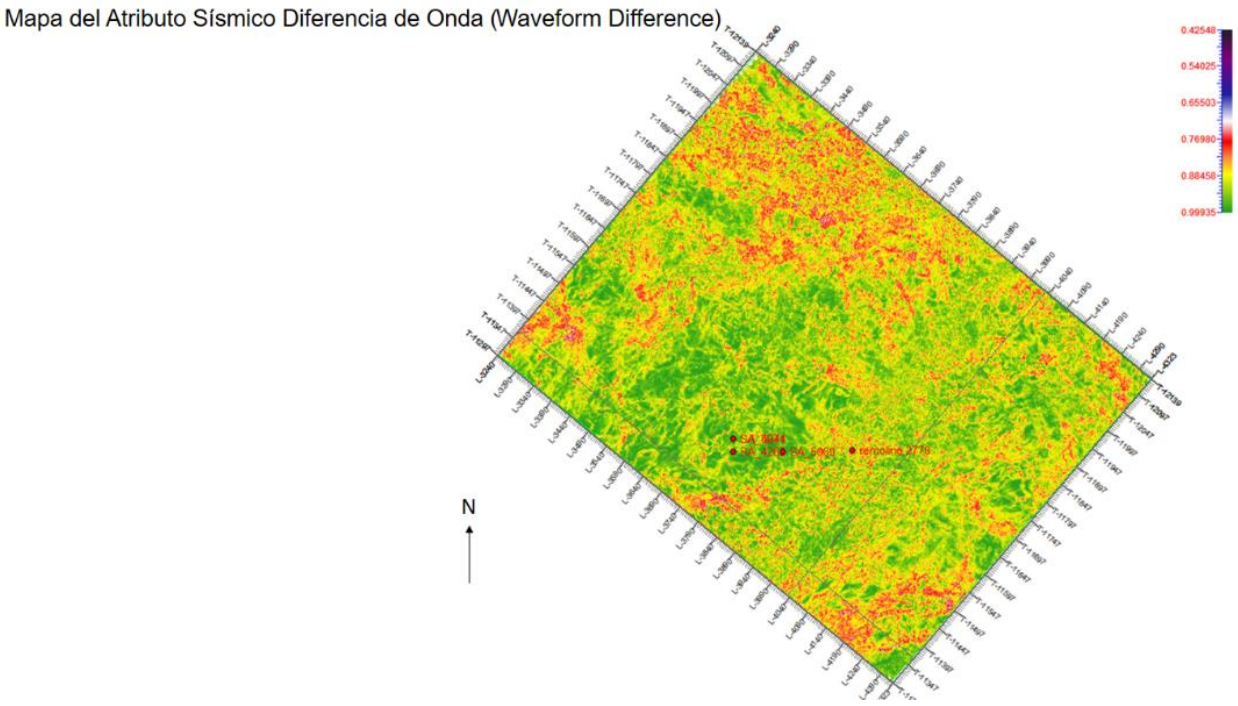


Figura 3. Mapa Calculado para el atributo de Diferencia de Forma de Onda.

Amplitud instantánea

Concepto: Forma parte de los atributos instantáneos, representa la variación instantánea de varios parámetros y son calculados muestra por muestra. La Amplitud instantánea (Ai) es un parámetro fundamental que permiten caracterizar una señal en un instante de tiempo determinado, además de estudiar sus variaciones en el tiempo. Se han propuesto diversos métodos para estimar Ai. Por esto, a través del estudio de los cambios de la intensidad de la reflexión, se puede tener idea sobre los cambios litológicos importantes, discontinuidades y limites asociados a cambios significativos en

el nivel del mar o ambientes depositacionales. Cambios laterales muy marcados pueden estar asociados al fallamiento o la presencia de hidrocarburos. Este último factor se ejemplifica a través de las grandes amplitudes asociadas a acumulaciones de gas conocidos como puntos brillantes.

La Figura 4 muestra el atributo de Amplitud Instantánea

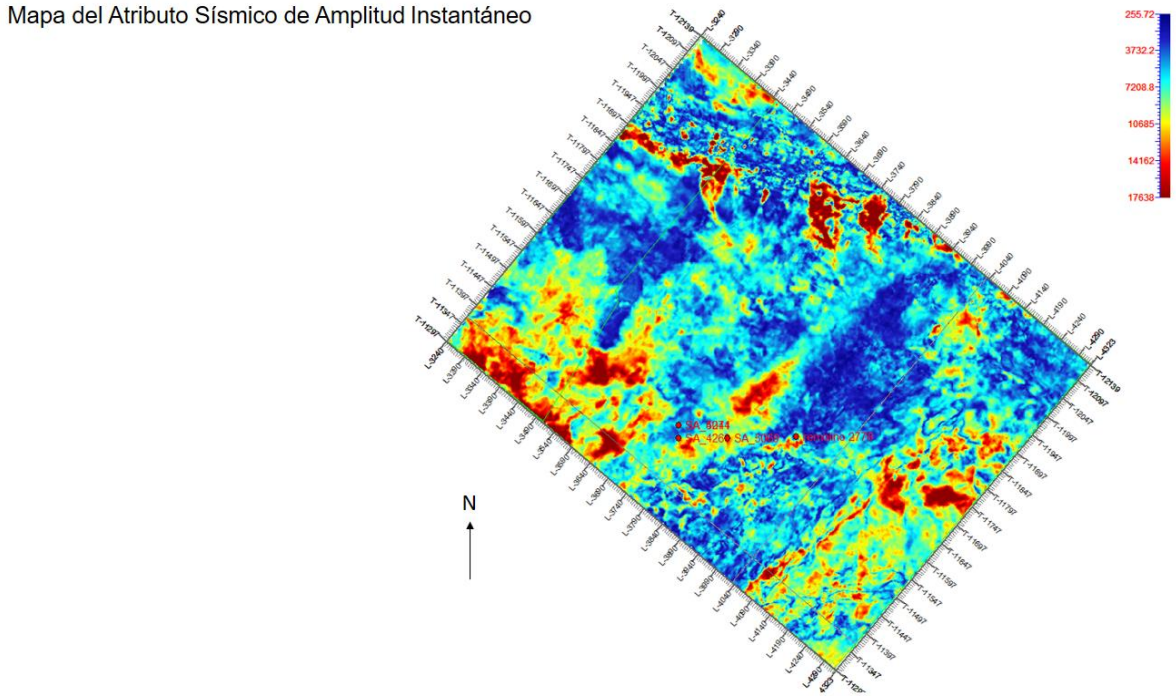


Figura 4. Mapa Calculado para el atributo de Amplitud Instantánea.

Impedancia acústica relativa

Concepto: Este atributo calcula la suma en ejecución de la traza a la que se aplica un filtro de corte bajo. Es un indicador de los cambios de impedancia, en un sentido relativo (Figura 5). El filtro de corte bajo se aplica para eliminar el desplazamiento de DC, que es típico en los datos de impedancia (si el valor del filtro de corte bajo es cero, entonces no se aplica). La traza calculada es el resultado de la integración simple de la traza compleja. Representa la aproximación del componente de alta frecuencia de la impedancia acústica relativa. La impedancia acústica es una propiedad intrínseca de las

rocas y se define como el producto entre la densidad de las rocas del subsuelo y la velocidad de las ondas acústicas cuando se propagan a través de ellas. Cada roca, de acuerdo con su composición mineralógica y contenido de fluidos, posee una impedancia acústica más o menos distintiva. Se puede decir que las impedancias acústicas de las rocas se encuentran enmascaradas dentro de la información sísmica y que, mediante el proceso de inversión de los datos sísmicos de reflexión, se recuperan las impedancias acústicas individuales de las capas rocosas, a través de la extracción de la componente sísmica u Ondícula lo cual permite caracterizar al yacimiento que se está estudiando con mayor precisión.

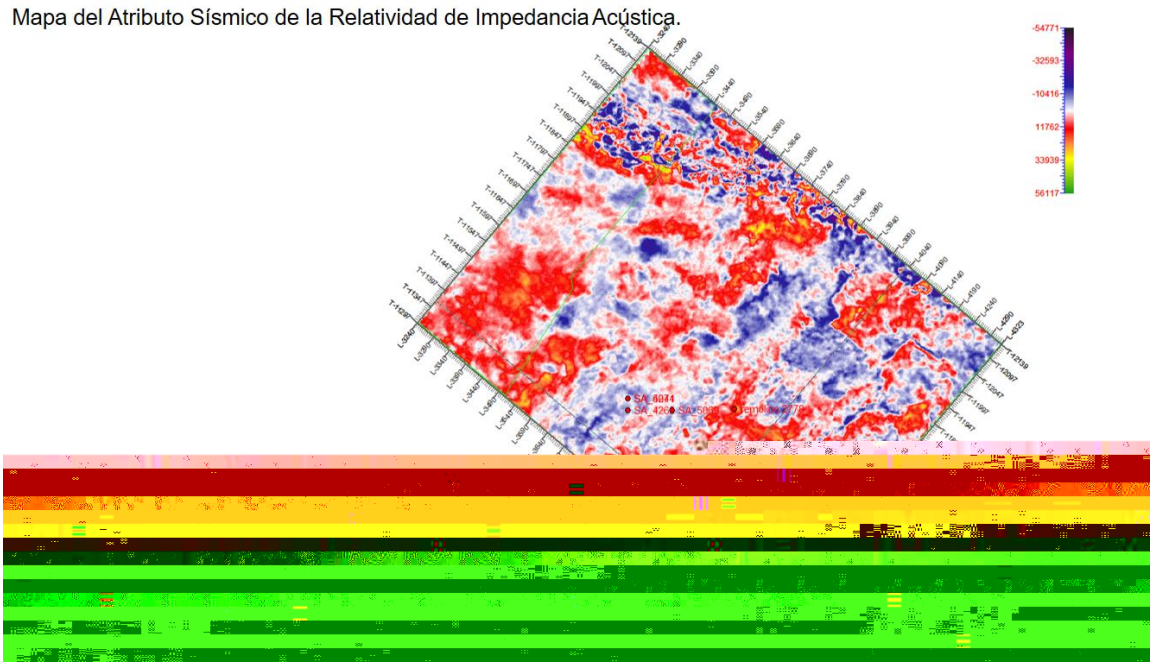


Figura 5. Mapa Calculado para el atributo de Impedancia Acústica Relativa.

Sweetness

Concepto: Este atributo es útil para ubicar petróleo y gas en un yacimiento debido a los fuertes valores de amplitud que producen. Además, las arenas de los canales generalmente producen reflejos más fuertes que las lutitas que las rodea, por lo que el atributo Sweetness es útil para identificar los canales. Si el contraste de la impedancia

mismas características y sus variaciones están asociadas a las distribuciones de facies sedimentarias del mismo sistema de depósitos (figura 7). También en las cuales se pueden observas los elementos estructurales como la Plataforma de Tuxpan al Norte, parte de la Sierra Madre oriental al sur y entre ellos el Alto de San Andrés.

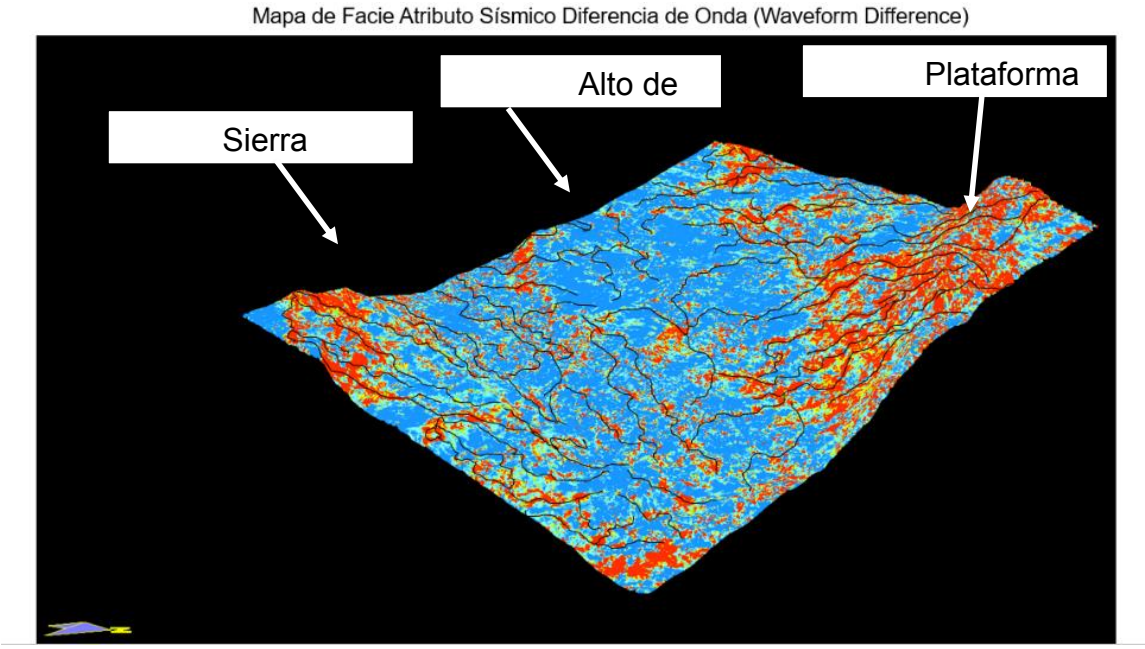


Figura 7. *Mapa interpretado Diferencia de Forma de Onda.*

Interpretación del mapa de atributo Amplitud Instantánea

En este atributo de Amplitud Instantáneo las escalas de los colores son asociados al sistema de depósito (Figura 8), pero nos mide más que nada la amplitud, en este caso el color rojo está asociado a la amplitud más alta y los azules a las amplitudes más bajas, asociados a las facies sedimentarias del sistema de depósito, pero está controlado por las variaciones laterales, ya que a nivel lateral la variación de la impedancia acústica se va a ver reflejada en la conformación de una Ondícula con valores de amplitud asociados a las propiedades físicas del medio, por donde las señales están viajando, ya que también lateralmente están las variaciones del sistema de depósito a nivel de facies sedimentarias, es decir la señal baja y toca el canal y toca una amplitud y obtiene el color rojo, mientras vaya la señal pasando por ese canal le va seguir asignando el mismo color y cuando el canal se acabe a facies sedimentarias

asociadas a la presencia de arcillas, la señal que pase por ahí va a tener otra connotación de la amplitud ya que lateralmente se obtuvo un contraste de impedancia asociado a una amplitud más alta o más baja dado por un cambio litológico generado por el cambio de facies sedimentarias del sistema de depósito, como anteriormente definimos igual este nos ayuda a tener idea sobre los cambios litológicos importantes. En este modelo nuestro intervalo de muestro en sísmica, fue con una frecuencia de muestreo de 2ms, tomando en cuenta que la cantidad que se tomó en la resolución fue de 4 bits

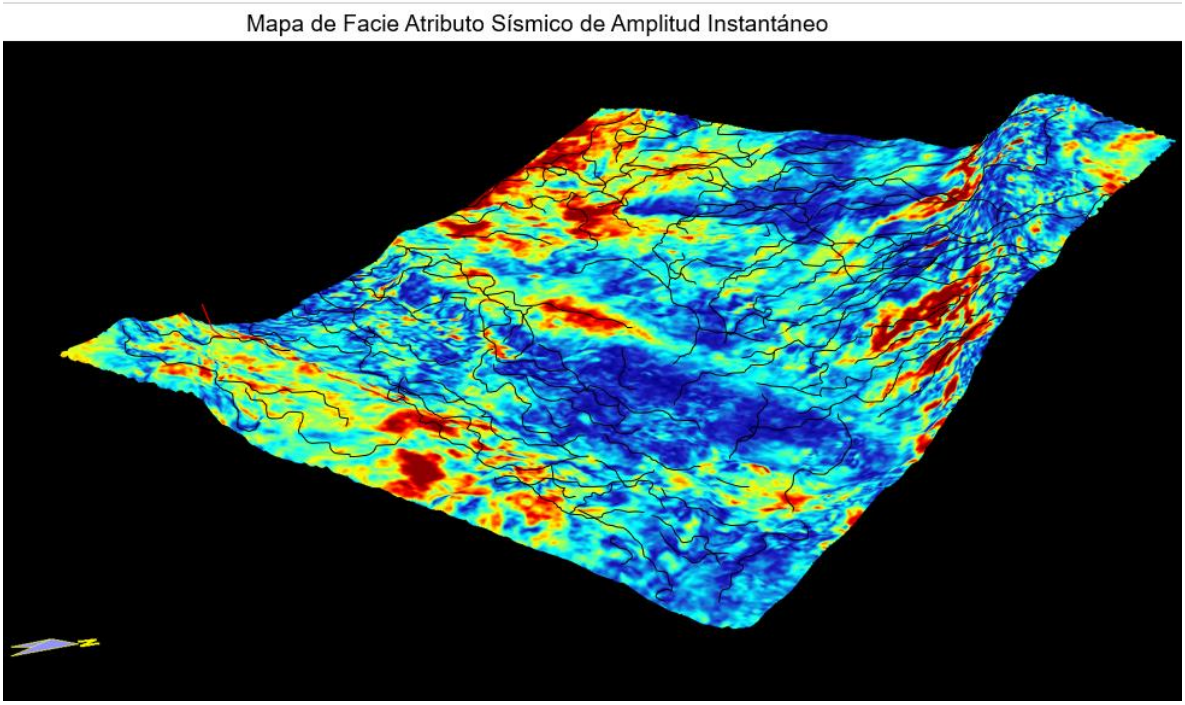


Figura 8. *Mapa interpretado Diferencia de Forma de Onda.*

Interpretación del mapa de Impedancia Acústica Relativa

La Impedancia Acústica Relativa a nivel del despliegue visual en un mapa de atributos asociado a la estructura interpretada, muestra las variaciones laterales en los cambios de impedancia acústica relativa, exclusivamente asociado a esta propiedad, es decir lateralmente se tiene cambios de impedancia acústica que va de valores de impedancia que se tiene en la escala mostrando así en el mapa (Figura 9) las tendencias a nivel de las características asociadas a un modelo de depósito, como en los anteriores, lo cual las tendencias van a ser que los mismos colores asociados a la escala que se muestra,

indica las tendencias de la dirección del aporte sedimentario y la presencia de los elementos de un sistema de aporte como canales, que son los que se observan en la figura 9 marcados, pero asociados al análisis de valores de impedancia acústica relativa en la escala de valores que van del más grande de 5617 a una escala baja -54771, representando de color verde las más grandes, extrapoladas a nivel del mapa, muestra elementos con las misma características sedimentarias, ya que cada roca, de acuerdo a su composición mineralógica y contenido de fluidos, posee una impedancia acústica más o menos distintiva. Este modelo es casi similar al de Amplitud Instantáneo, aunque en este modelo no se logra ver con claridad, ya que no es un mapa que ayuda a definir con detalle, debido a que no se modifica amplitudes ni frecuencias, solo analiza los valores de impedancia acústica relativa asociado a esos valores de amplitud de frecuencia dentro del mapa, en la figura 9 se muestra la tendencia de los canales y su dirección y que debe corresponder a las interpretaciones de los otros mapas.

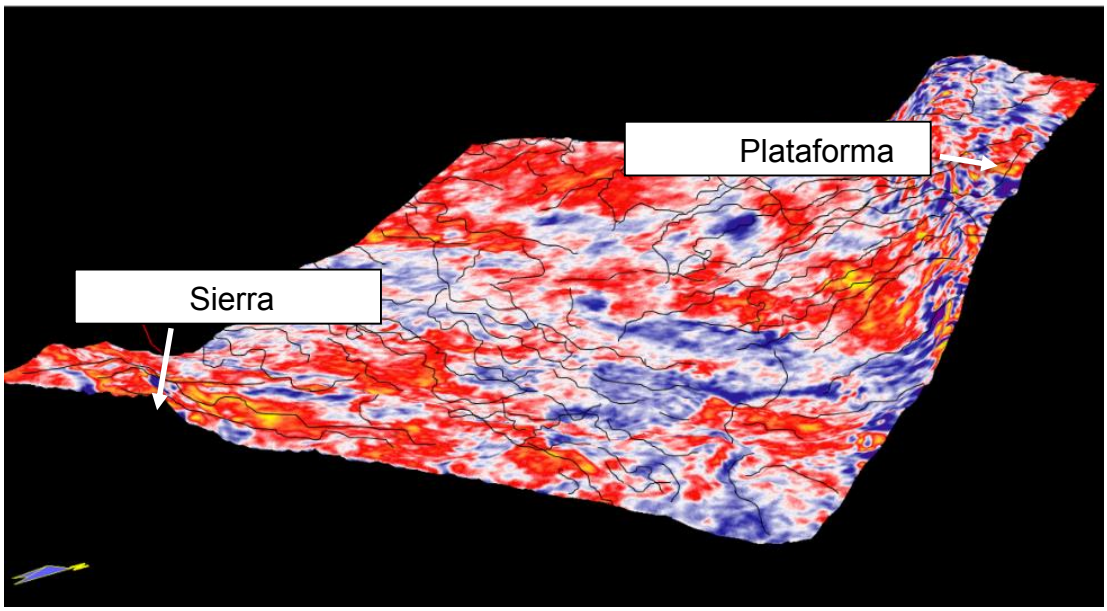


Figura 9. *Mapa interpretado Impedancia Acústica Relativa.*

Interpretación del mapa del atributo Sweetness

Este atributo realiza un suavizado de los valores de amplitud a manera de distribución lateral dentro del despliegue en el mapa (Figura 10) que se generó, muestra un poco

más suavizada la imagen a nivel de que enfoque los elementos de aporte sedimentario en el área de estudio, similar al mapa de amplitud instantánea. En este mapa se interpreta canales de aporte sedimentario que vienen en dirección del Norte al suroeste, porque los valores de amplitud son asociados a esos elementos estructurales en los cuales el aporte sedimentario está pasando, también en la parte del sur podemos mostrar que vemos por la elevación de la Sierra Madre Oriental cómo se va bajando los canales hacia un paleocanal, pero el principal controlador de la dirección de aporte es por la Plataforma de Tuxpan, analizando así que existen distintos elementos que realizan el aporte sedimentario, en este caso este atributo ayuda a enfocarnos a estos elementos estructurales sedimentarios que ayuda al transporte y dirección de los canales.

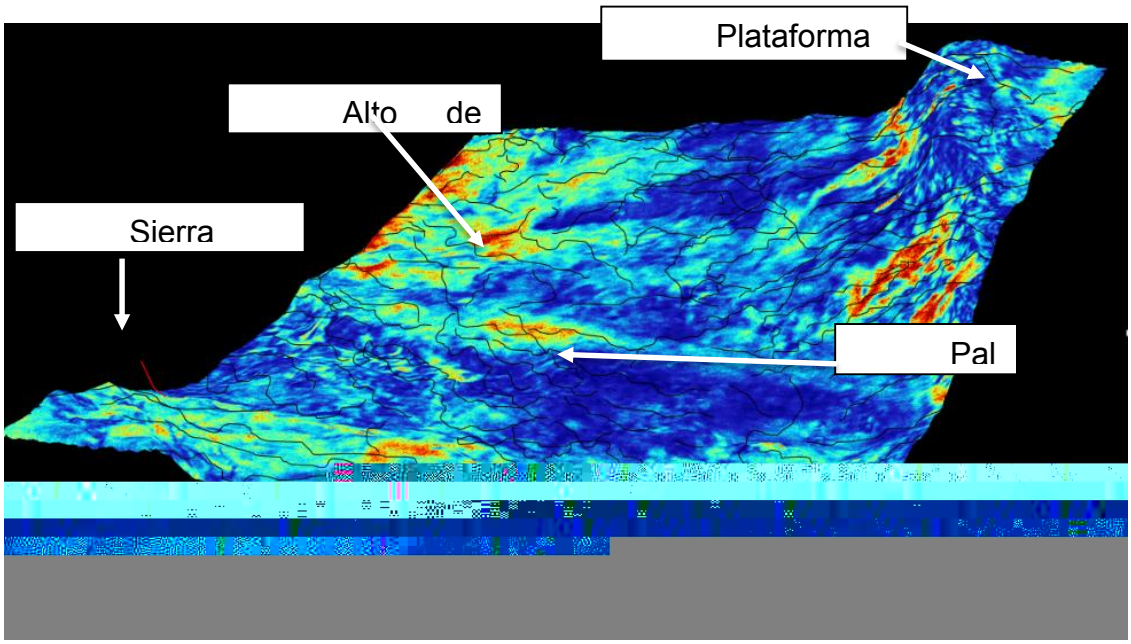


Figura 10. *Mapa interpretado Impedancia Acústica Relativa.*

Modelo estratigráfico.

Una vez ya interpretado los horizontes sísmicos, los mapas de los atributos de diferencia de Onda, Amplitud Instantánea, Impedancia Acústica Relativa y Sweetness. Todo esto concluye con la elaboración del modelo sedimentario (Figura 11), en donde se encuentran las distribuciones de facies sedimentarias del mismo sistema de

depósito, también agrupándolas conforme a su propiedad para cada atributo, en el mapa estructural de cada uno de los atributos observamos las elevaciones de los elementos estructurales como la Plataforma de Tuxpan al Norte, parte de la Sierra Madre oriental al sur y entre ellos el Alto de San Andrés que se encuentra en medio de estos elementos y un canal que en el atributo de Amplitud Instantánea los recalca también y fallas debido a estos elementos de depósito, y de la misma manera al observar que la Plataforma de Tuxpan es el principal en dar la dirección de los canales por su máxima altura, bajándolos hacia el alto de San Andrés que se puede ver como un tope, que realiza un cambio de dirección a los canales y baja hacia un paleocanal, que con cuerdo a las edades geológicas y los eventos que se ocasionaron en el paleocanal de Chicontepec, igual la Sierra Madre oriental juega un papel importante que crea otra dirección de los canales que bajan de ella, depositándolos igual al canal de Chicontepec pero hacia la dirección Noroeste, canales que también fueron vistos en los diferentes atributos, dando la configuración de los sistemas turbidíticos para el Eoceno Inferior, las cuales pueden ser definidas y delimitadas mediante el uso de atributos sísmicos y estructurales.

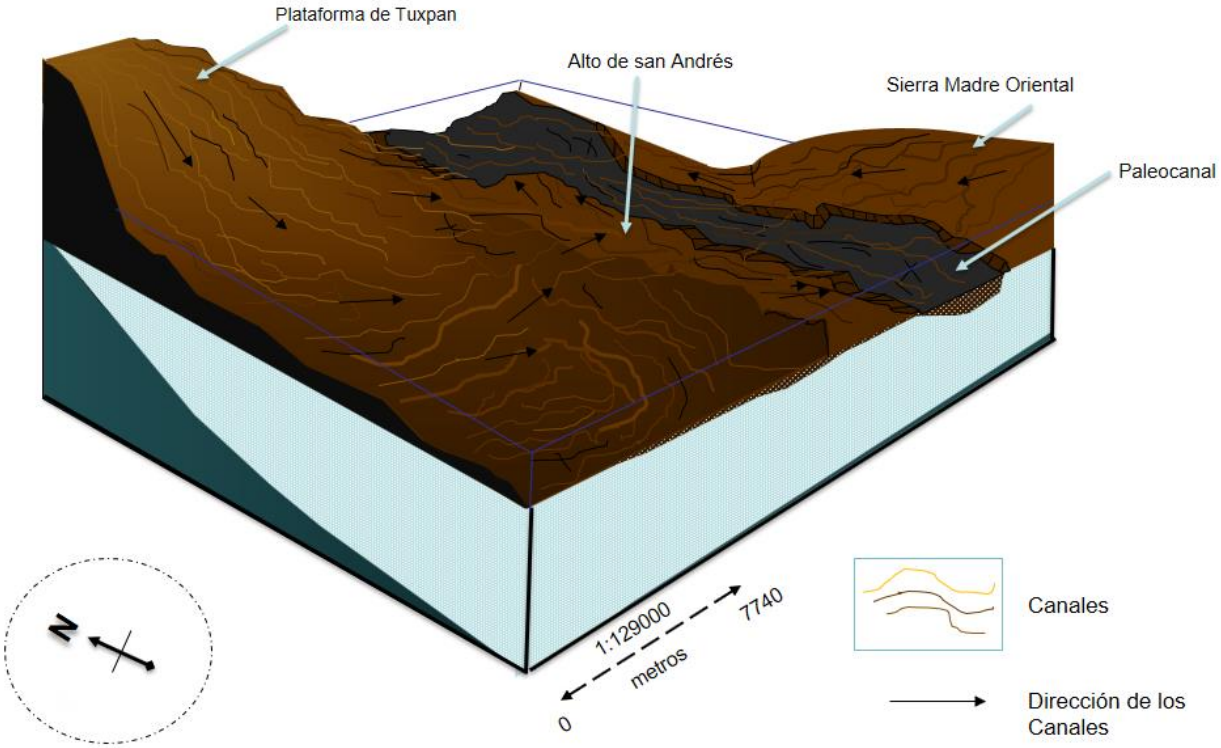


Figura 11. *Modelo sedimentario para el Eoceno Inferior.*

CONCLUSIONES

Se obtuvo mediante interpretación sísmica la superficie que representa la geomorfología de la formación Chicontepec del Eoceno Inferior, la cual es la base para obtener el modelo sísmico-estructural que determinó las condiciones en cuanto a la dirección del aporte sedimentario y las características de las reflexiones a nivel de sistemas de depósito turbidíticos. Dicha superficie interpretada muestra altos y bajos estructurales, asociando el alto más predominante ubicado al SE del a área de estudio, a la Plataforma de Tuxpan (Figura 11), la cual generó depósitos con facies sedimentarias de canales rectos en su parte proximal cercana a la plataforma y hacia la parte del pie de talud y cuenca, generó facies meándricas debido al cambio en el relieve topográfico de la misma.

REFERENCIAS

Castillo Mayol, M. A. (2005). Caracterización Geoquimica de los aceites de la Cuenca de Chicontepec. México, D. F., México

Chopra and Kurt J. Marfurt 2006. Volumetric curvature attributes adding value to 3D seismic data interpretation

Hart et.al 2008. Channel detection in 3-D seismic data using sweetness

Orozco Santamaría, D. M. (25 de septiembre de 2008). La formación del petróleo en el sur del Golfo de México: Predicción de su calidad. México, D. F., México.

PEMEX. (2000). “Un siglo de la perforación en México”.

Santiago A., et. al. (1984). Geologia Petrolera de Mexico. Evaluacion de formaciones de Mexico. Mexico: Petroleos mexicanos y Schlumberger Offshore Services.

Taner et. Al 2001. Mapping igneous intrusive and extrusive from 3D seismic in Chicontepec.

CREACIÓN DE UN MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD DE INUNDACIÓN PARA LA CIUDAD DE VILLAHERMOSA USANDO EL MÉTODO MNDWI SOBRE IMÁGENES SATELITALES LANDSAT

Pas. Eduardo Merinos Sosa [20]
M.C. Guillermo Chávez Hernández [21]
M.C. Carmen Maricela Gómez Arredondo[22]

RESUMEN

La definición principal del término “Percepción Remota” refiere a la adquisición de información acerca de un objeto sin estar en contacto directo con el mismo. Sin embargo, la Percepción Remota (también conocida como Teledetección), se enfoca en el estudio de técnicas basadas en el electromagnetismo para adquirir información. Estas técnicas abarcan el uso de todo el espectro electromagnético; desde ondas de frecuencia baja a través de ondas de radio y microondas hasta las regiones de rayos gamma del espectro (Elachi & van Zyl, 2006). Este estudio se enfocará en relacionar un modelo de riesgo de inundación creado a partir de un análisis sobre un Modelo Digital de Superficie (MDS o DSM, por sus siglas en inglés), con la distribución espacial de las zonas de humedales intermitentes, las cuales serán delimitadas utilizando técnicas de Percepción Remota sobre imágenes del satélite Landsat 8.

INTRODUCCIÓN

La teledetección espacial o percepción remota es una técnica con la cual se puede adquirir información de un objeto mediante el análisis de imágenes, las cuales se obtienen mediante un dispositivo que no está en contacto físico con el objeto. En un principio se fundamentaba en la fotografía aérea, mismas que actualmente se pueden obtener mediante sensores instalados en satélites o plataformas aéreas, sin embargo,

[20] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.
[21] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. guillermo.chavez@ujat.mx.
[22] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.

la percepción remota no se dedica solo a la adquisición de imágenes, también incluye los procesos posteriores que la imagen requiere (Chuvieco, 1995). Los sistemas de percepción remota tienen como uno de sus objetivos principales captar imágenes de un objeto o cuerpo; uno de los objetos de estudio más populares son zonas con riesgo o susceptibilidad a fenómenos naturales o antropogénicos, como inundaciones, desplazamientos de tierra en general, fenómenos meteorológicos, incendios, pérdida de vegetación, o el avance de la mancha urbana.

Centro es el municipio donde se encuentra Villahermosa, la capital del estado de Tabasco y cuenta con 684,847 habitantes (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2015). El estado cuenta con una red hidrológica bastante compleja, en la que destaca la cuenca más importante del país, Grijalva – Usumacinta, esto debido a que el río Usumacinta es el más caudaloso de México. Uno de los aspectos más importantes de la ciudad de Villahermosa radica en ser la capital del segundo estado con mayor producción de hidrocarburos en el país, aportando 44% del PIB nacional en el sector de la minería en 2015 (Secretaria de Economía, 2017). Y, por lo tanto, ha sido el centro de operaciones de la industria petrolera en el sur de México por muchos años.

Las inundaciones son una realidad recurrente en toda la entidad que, sin embargo, muchas veces pasa desapercibida debido a lo común que estas son en zonas cercanas a cuerpos de agua, sobre todo a los ríos. La inundación suscitada en el año 2007 en el estado de Tabasco logró anegar 62% de la superficie total del estado, generando 850,000 damnificados solamente en el estado. Los daños se estimaron en más de 31 mil millones de pesos, siendo los daños más importantes la perdida de patrimonios familiares, daños en carreteras y en puentes, la pérdida de 570 mil hectáreas agrícolas, así como daños en la industria y los servicios (Jiménez, 2011).

La situación de Villahermosa como ciudad susceptible a inundaciones

Villahermosa es una ciudad que ha mostrado una susceptibilidad alta hacia eventos de inundación; registrándose las últimas dos inundaciones en los años 1999 y 2007 (Arreguín Cortés, et. Al., 2014) por lo que es necesario analizar las causas de tales fenómenos. Esto debido a que la intensidad, duración y frecuencia de las lluvias

extremas se encuentra en aumento y es muy probable que eventos de lluvias atípicas sean más frecuentes en el futuro (Westra, et. Al., 2014).

Regionalmente, la ciudad está situada en su totalidad sobre la Llanura Costera del Golfo Sur, misma que comprende el territorio costero desde el sur de Veracruz, casi todo el Estado de Tabasco y parte de los estados de Chiapas, Oaxaca y el sur de Campeche, específicamente en la subregión de Llanuras y pantanos tabasqueños.

La fisiografía de Tabasco está dominada prácticamente en su totalidad por un paisaje de ríos, lagos y pantanos; tal propiedad es debida a la existencia del sistema de ríos que nace desde la Sierra de Chiapas, para el caso de la cuenca del Grijalva y desde parte del norte de la Sierra de Guatemala, para el caso de la cuenca del Usumacinta. Normalmente ambas cuencas son consideradas como una sola debido a su cercanía y mutua influencia hidrológica.

Investigaciones acerca de las inundaciones en la región

Dado que la ciudad de Villahermosa está situada sobre una zona de humedales, las inundaciones han sido parte de su historia casi desde su fundación (Arreguín Cortés, et al., 2014). Sin embargo, los eventos de inundación del 2007 hicieron eco en el mundo científico, generando una serie de publicaciones acerca del impacto y prevención de inundaciones.

Ramos J., Marrufo L. y González F.J. (2009) llevaron a cabo un estudio para el mapeo de la extensión y profundidad de inundación utilizando un modelo Digital de elevación derivado de datos aéreos de LiDAR (Detección Laser), datos GPS de campo para sitios sin cambios en su morfología y datos GPS de la profundidad de la inundación en distintos puntos, obteniendo como resultado la extensión total de la inundación en las inmediaciones de la ciudad de Villahermosa que pudo ser utilizado para una evaluación de la vulnerabilidad a inundaciones tomando en cuenta las barreras topográficas detalladas con el Modelo Digital de Elevación mencionado.

Reyes-Olvera y Gutiérrez-González (2016) desarrollaron un modelo que mide el riesgo a partir de tres factores principales: Vulnerabilidad, Costo de los bienes expuestos y Peligrosidad o Probabilidad de ocurrencia de un evento de inundación (Figura1). La agrupación de estos factores fue por municipalidad, en donde el municipio de Centro concentró el mayor riesgo (principalmente debido a la cantidad de bienes expuestos).

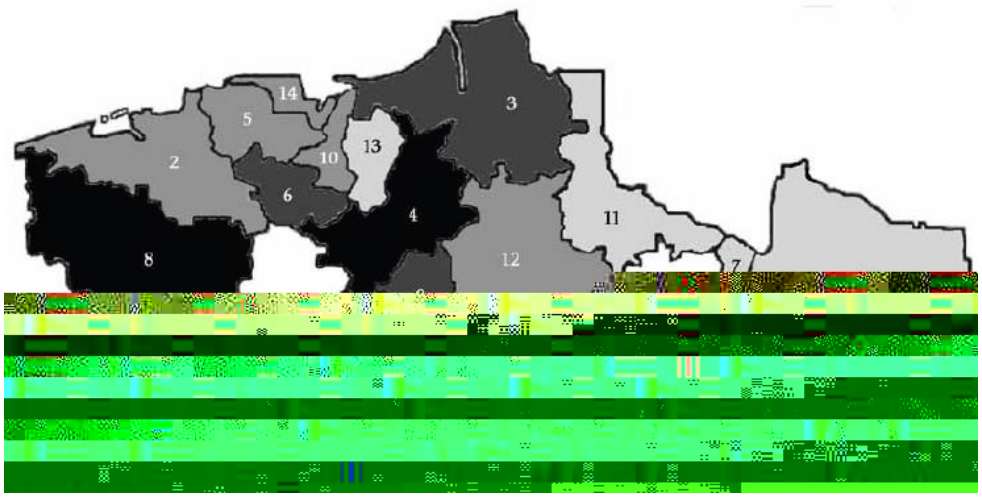


Figura 1. *Mapa de índice de riesgo propuesto (Reyes-Olvera & Gutiérrez-González, 2016).*

¿Por qué crear un mapa de susceptibilidad a inundaciones?

Villahermosa, siendo la capital del estado de Tabasco es no solo de importancia social sino económica en la región, por lo que, las inundaciones tienden a dejar no solo daños materiales inmediatos sino también una pérdida económica significativa constante, durante y después del desastre. Según estudios llevados a cabo por el Centro Nacional de Prevención de Desastres (CENAPRED), entre los años 2000 y 2012 los daños documentados y pérdidas en el sector vivienda sumaron 22971.2 millones de pesos. Análogamente, los recursos desembolsados del 2009 al 2012 de parte del Fondo de Desastres Naturales (FONDEN) fueron del orden de los 1445.7 millones de pesos (Galindo, et al., 2015).

El programa Landsat es una serie de misiones de satélites capaces de observar la Tierra el cual es administrado por La Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio (NASA) y el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS). Ha estado en funcionamiento desde 1972 proveyendo de imágenes satelitales en distintas longitudes de onda del espectro electromagnético. Una imagen Landsat se compone de distintas bandas, las cuales representan distintas secciones del espectro electromagnético, las longitudes de onda registradas en una banda dependen del sensor utilizado para adquirir la imagen por lo que cada sensor otorga cierto número de bandas para cada imagen.

Dado que las bandas son imágenes fijadas sobre un mismo espacio y datum solo hace falta llevar a cabo la operación entre las bandas 3 y 6 (Verde y SWIR 1 para OLI) en una calculadora de raster. Suponiendo que en una imagen los valores máximos son representados con colores claros y viceversa: La banda 3 resalta la mancha urbana en máximos y la vegetación en mínimos; la banda 6 resalta los cuerpos de agua en mínimos y la vegetación en máximos; el MNDWI resalta el agua en máximos y cualquier otro elemento en mínimos.

Delimitación de cuerpos de agua

De acuerdo con García (1964) el clima de Villahermosa es tropical con lluvias en verano, aunque normalmente las lluvias pueden presentarse puntualmente todo el año. Se sabe que Villahermosa está situada sobre una fisiografía pantanosa por lo que existen cuerpos de agua intermitentes; mapear los cuerpos de agua es entonces más efectivo en temporada de creciente. La imagen adquirida para este objetivo pertenece a diciembre del 2015; se busca que la imagen cuente con la menor cantidad de nubosidad posible pero también con la mayor cobertura de agua posible.

Uso del MNDWI para delimitar cuerpos de agua

Se mapearán los cuerpos de agua existentes en la temporada de crecientes en Villahermosa usando MNDWI. Para llevar a cabo esta tarea es necesario establecer un umbral sobre el cual se conoce que la imagen representa un cuerpo de agua, esto es

relativamente sencillo dado que en una imagen derivada del cálculo de MNDWI todo valor positivo representa un cuerpo de agua y todo valor negativo representa cualquier otro elemento. Entonces, para una calculadora raster, el cálculo buscado es $MNDWI > 0$; el resultado de este cálculo consiste en una imagen binaria en la que todo pixel con valor 1 representará un cuerpo de agua y todo pixel con valor 0 representará cualquier otro elemento.

De acuerdo al estudio realizado por Brivio, et al. (2002), el resultado del análisis de Costo de distancia es dominado por el relieve (MDS o MDT de entrada), de modo que cambios en el relieve modifican en gran medida la extensión final de una creciente o inundación. Debido a que el estudio a realizar tiene como objetivo una ciudad se utilizarán los resultados del método PCA para generar un Modelo Digital de Superficie.

Análisis de Costo de Distancia

Dado que se asume que el cálculo de costo de distancia puede ser útil para mapear la susceptibilidad de un lugar a ser inundado por un cuerpo de agua se lleva a cabo el proceso a partir del MDS generado.

El cálculo de costo de distancia debe iniciar en algún punto, de modo que se modela la susceptibilidad a inundaciones, los puntos de inicio del cálculo será un polígono con el calibre de los ríos que rodean la ciudad de Villahermosa: Carrizal, Grijalva, La Sierra (Teapa), Pichucalco y Viejo Mezcalapa (Río seco).

Finalmente, se lleva a cabo el cálculo del raster de Costo de distancia, usando como superficie de costo el MDS generado y alternamente el MDT original (con sus respectivos mapas de pendientes), con el objetivo de hacer una comparación de la extensión de la susceptibilidad en caso de que no existiese ni la ciudad ni una infraestructura de bordos. El resultado del cálculo es un raster en el cual los valores se incrementan con la distancia y la pendiente (Figura3).

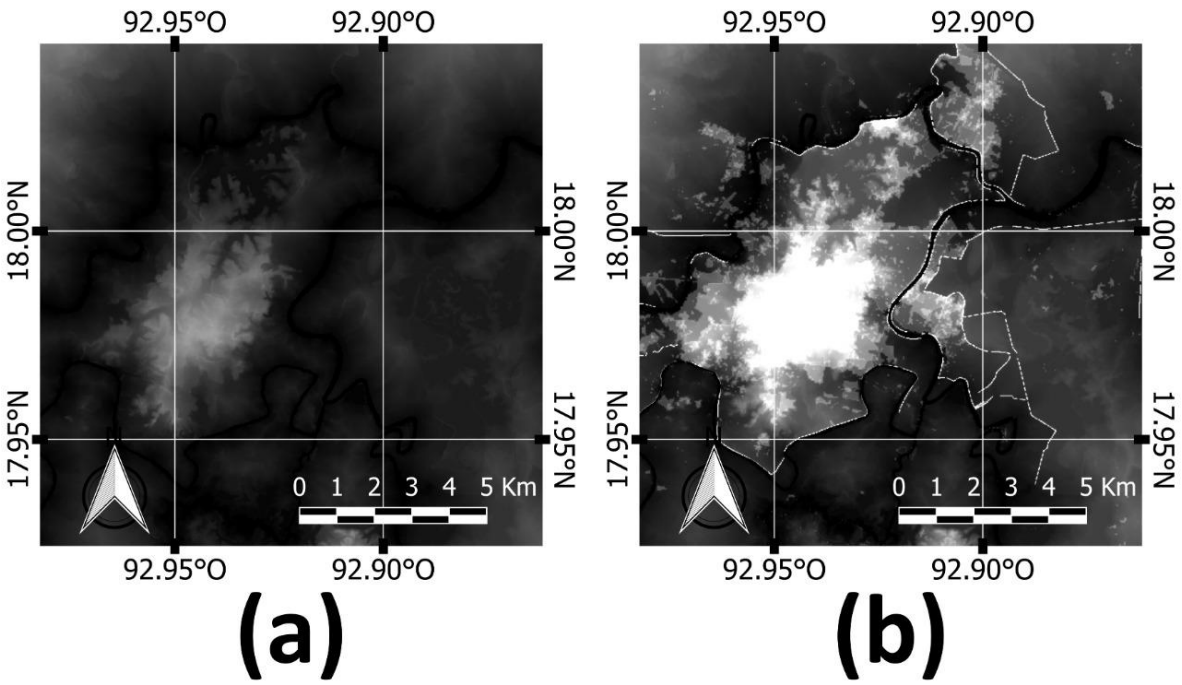


Figura 3. *Comparación entre escenario de susceptibilidad: (a) Sin infraestructura de bordos ni ciudad y (b) Con infraestructura de bordos y ciudad*

RESULTADOS

Para la generación y análisis de resultados se generaron 2 mapas diferentes: Uno construido con el análisis de costo de distancia sobre el MDS generado y otro sobre el MDT sin modificaciones; ambos asistidos con la ubicación de cuerpos de agua mayores a través del cálculo de MNDWI realizado en una imagen Landsat. Esto, con el objetivo de observar el cambio existente en la clasificación de la susceptibilidad entre un sitio con y sin infraestructura

Mapa de calibración (MDT)

Para calibrar la susceptibilidad a mostrar en los mapas es necesario comprender los límites de una inundación real en la zona de estudio. El propósito de llevar a cabo el análisis de costo distancia sobre el MDT sin modificaciones es determinar qué zonas han sido más propensas a inundaciones y ajustar la mayor susceptibilidad en esas zonas, método usado por Brivio, et al. (2002). Se utilizó el mapa de zonas urbanas

inundadas en la ciudad de Villahermosa en la inundación del 2007 mostrado por Comisión Nacional del Agua (s.f.) (Figura4).

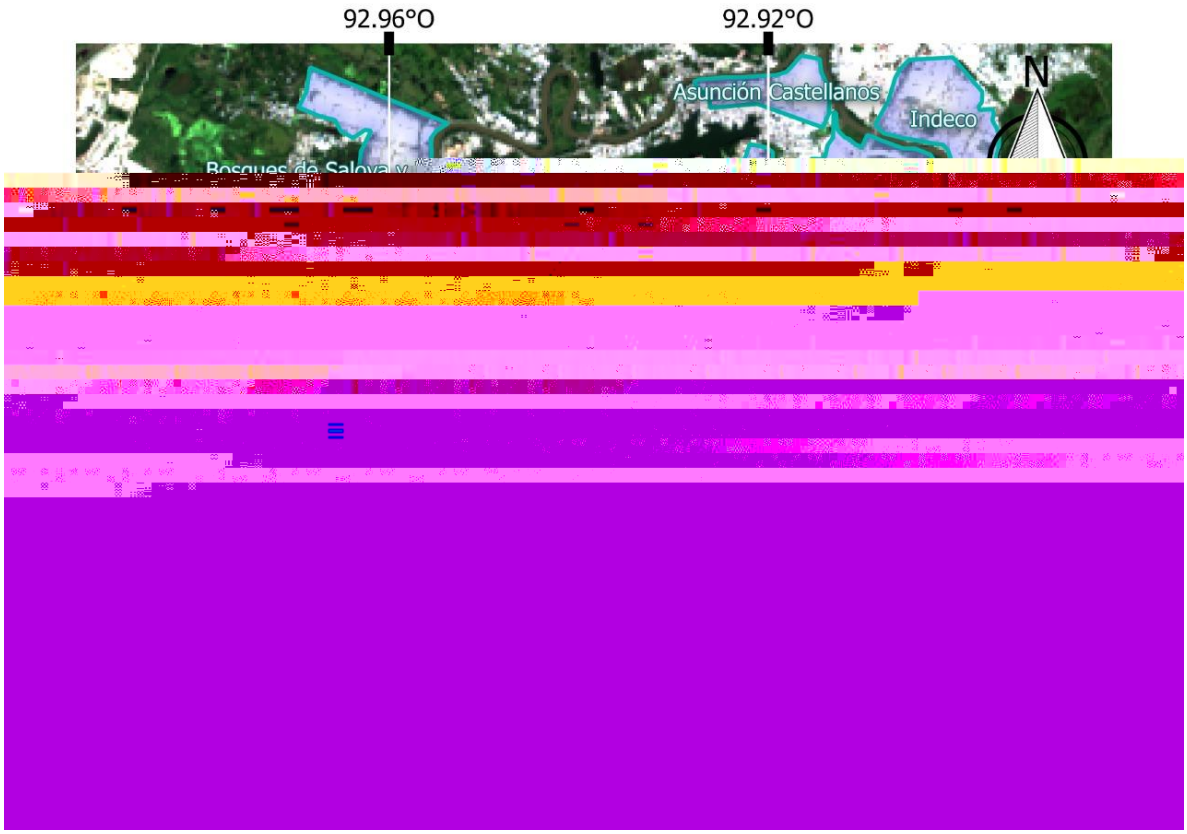


Figura 4. *Imagen satelital de la ciudad de Villahermosa con información de zonas urbanas afectadas por las inundaciones en el año 2007.*

Para llevar a cabo la calibración se georreferenció la Figura6 y se midió el valor máximo del raster de costo de distancia en la extensión máxima de la inundación, con valores de aproximadamente 660 (unidades del raster); de este modo se asignaron los intervalos (10 – 330) y (330 – 660) para las clases “Muy alta” y “Alta” de susceptibilidad. Para asignar las últimas dos clases, “Media”, “Baja” y “Muy baja” se dividió el valor máximo del raster en tres partes: (660 – 2270), (2270 – 3500) y (3500 - ∞) (Figura5).

Valor <=	Color	Etiqueta
10		Cuerpos de agua
330		Muy alta
660		Alta
2270		Media
3500		Baja
inf		Muy Baja

Figura 5. *Umbralización de valores máximos de intervalos para clases de raster de costo de distancia.*

Existen varias sobreestimaciones y subestimaciones en la calibración realizada. Sin embargo, muchas de las mismas corresponden al hecho de que es evidente que el mapa de zonas urbanas inundadas solamente resalta los límites de las colonias o fraccionamientos inundados y no el avance de la inundación. Así mismo, la inundación pudo ser evitada en algunos sitios modelados con susceptibilidad “Alta” lo cual evitaría que se encontrasen resaltados en el mapa de zonas urbanas inundadas (Figura6).

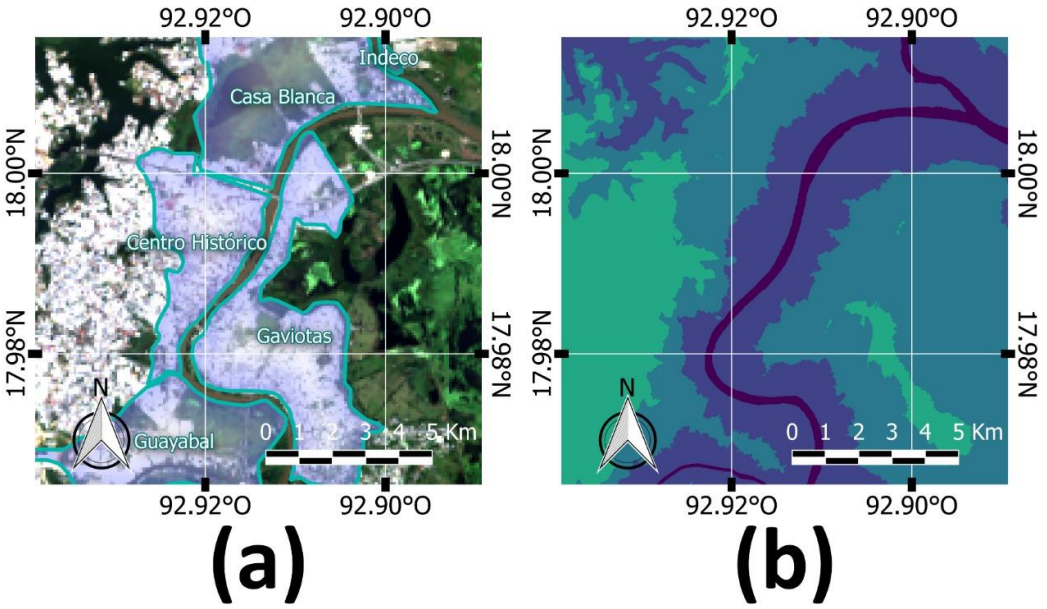


Figura 6. *Comparación de: (a) Mapa de zonas urbanas inundadas y (b) Susceptibilidad modelada a partir de calibración*

A partir de la calibración se genera el primer mapa de susceptibilidad a inundaciones, el cual modela el probable avance de una inundación en los distintos ríos que rodean a la ciudad de Villahermosa (Figura7).

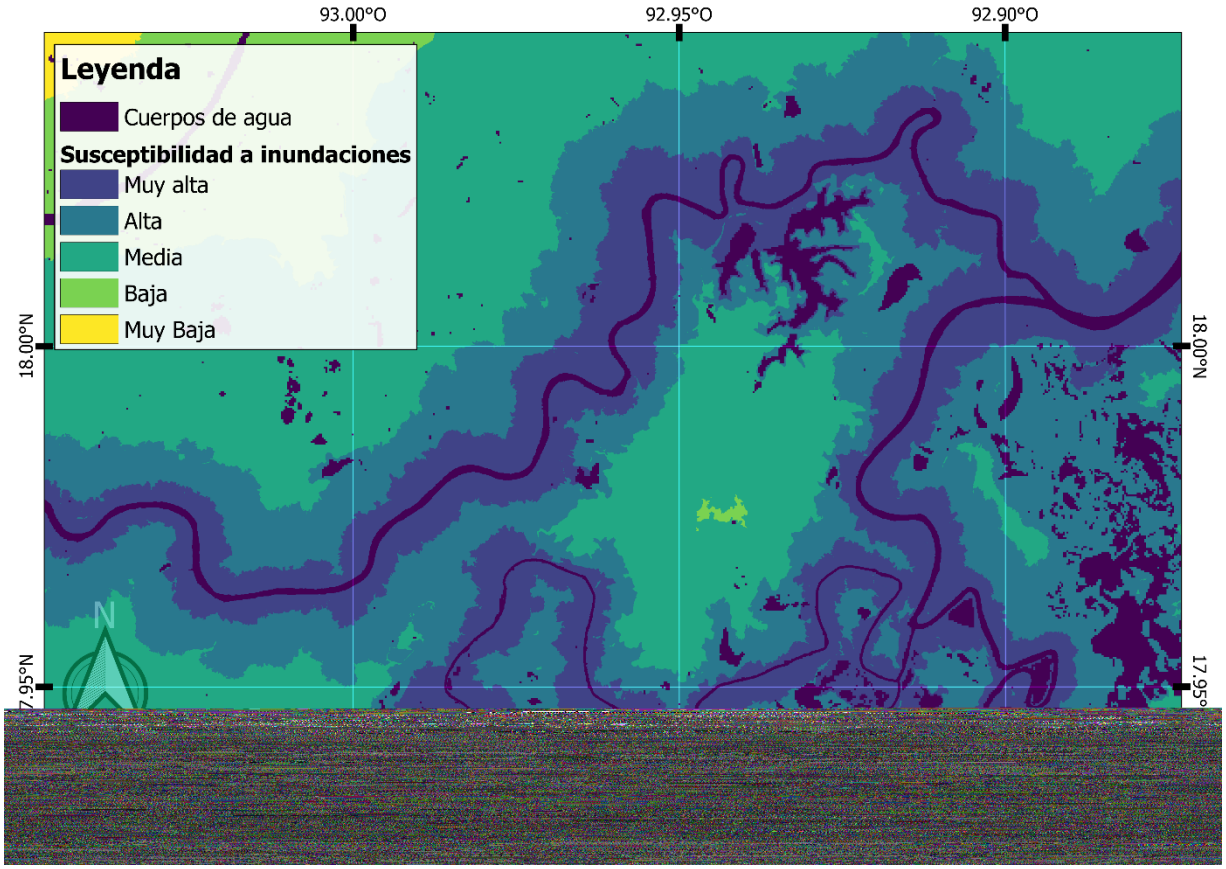


Figura 7. *Mapa de susceptibilidad a inundaciones creado a partir del MDT y calibrado de acuerdo al Mapa de zonas urbanas inundadas en 2007.*

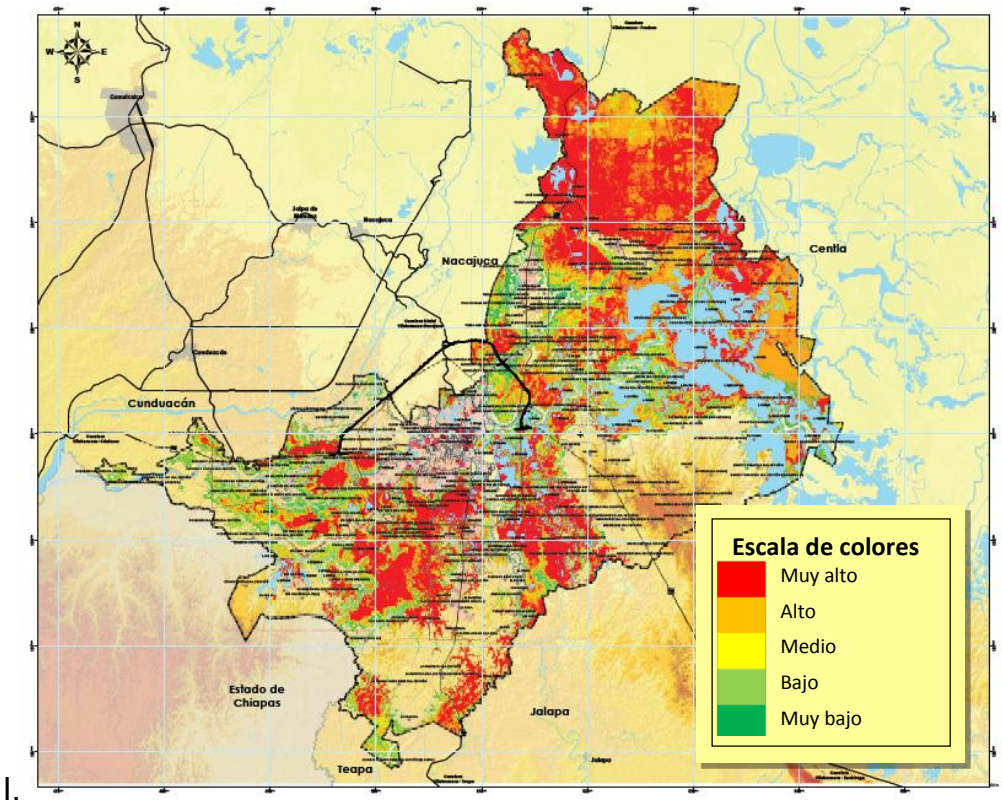
Es importante mencionar que el mapa no modela el avance máximo de las inundaciones del 2007 a pesar de haber sido calibrado con información referente a las mismas, sino un probable panorama en caso de una inundación en sitio. Esto, debido a que normalmente se aplican medidas de emergencia en las zonas más vulnerables, como trabajos de costalería, que en ocasiones son efectivos y evitan la inundación de un sitio.

Mapa de susceptibilidad a inundaciones (MDS)

Como producto final del proyecto se generó el mapa de susceptibilidad a inundaciones haciendo uso del MDS y de los valores de umbralización de la Figura7; dado que ambos mapas modelan el mismo esfuerzo, pero con “obstáculos” distintos, entre los que se encuentran la infraestructura de bordos para inundaciones (Figura8).

sobrepase su NAMO (Ochoa, 2013), esto quiere decir que el río Carrizal es poco propenso a desbordar situación que afecta directamente en la interpretación del mapa de susceptibilidad. Sin embargo, esto no elimina completamente la posibilidad; en caso de desbordar, el escenario esperado sería el modelado en el mapa de susceptibilidad.

Sin embargo, es preciso mencionar que la mayoría de los modelos de susceptibilidad a inundaciones suelen ser generados sin tomar en cuenta la existencia de la infraestructura contra inundaciones. Por ejemplo, Galindo *et al*. (2015) presenta un mapa de inundaciones para el municipio de Centro, Tabasco, creado a partir de modelaciones hidráulicas sobre un MDT pero que no considera las zonas urbanas como zona de estudio, de modo que muestra el comportamiento de una inundación, pero solo en las zonas menos habitadas del municipio (Figura9). De manera similar, el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo en conjunto con el Instituto de Protección Civil del Estado de Tabasco presentaron el “Mapa temático de susceptibilidad de peligros por inundaciones”. Sin embargo, no se publicó ninguna de las metodologías utilizadas para generar este mapa (Gobierno del Estado de Tabasco, 2018) (Figura10).



I.

Figura 9. *Mapa general de inundaciones para el municipio de Centro, Tabasco. Obtenido de: Galindo el Al. (2015).*

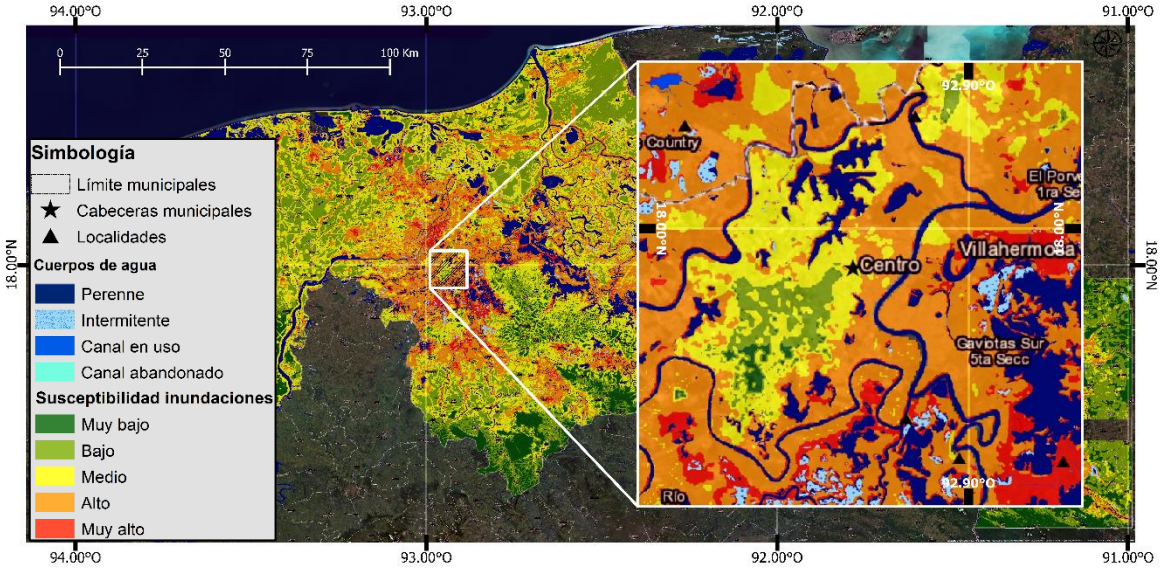


Figura 10. *Visualización de la ciudad de Villahermosa en el Mapa de susceptibilidad de peligros de inundación para el Estado de Tabasco (Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, 2018).*

CONCLUSIONES

Al ser comparado con el Mapa general de inundaciones del municipio de centro, es sencillo ver como el modelo de costo de distancia aplicado en el MDT, coincide en la estimación de la susceptibilidad a inundaciones para la zona sur de la ciudad, mientras que, en comparación con el Mapa de susceptibilidad de peligros de inundación para el Estado de Tabasco, muestra un comportamiento similar en la mayoría de los flancos de los ríos, especialmente para el río Grijalva. De modo que podemos confirmar la efectividad del modelo de costo de distancia como un método viable para medir la susceptibilidad a inundaciones en ríos. Con la aplicación de obstáculos como edificios e infraestructura de bordos se observa un cambio importante en el comportamiento general del modelo, debido al aumento general del esfuerzo necesario para que una inundación alcance ciertas zonas. El Mapa de susceptibilidad a inundaciones, generado con el MDS (Figura 10) evidencia la manera en que la infraestructura de bordos puede afectar el comportamiento de una inundación, al disminuir la susceptibilidad a inundaciones de manera local, siempre y cuando cumplan su función.

Es importante destacar que el análisis de costo de distancia es capaz de modelar el alcance máximo de una inundación o un aumento en el calibre de un río. Sin embargo, este no es modelo hidrológico; por lo que no es posible modelar la intensidad, fuerza o velocidad de una inundación, solamente su alcance máximo (susceptibilidad). El modelo tiene la capacidad de ser utilizado como herramienta de apoyo en la búsqueda de nuevas y mejores zonas para ubicar infraestructura que disminuya efectivamente el efecto de una inundación en las poblaciones con mayor susceptibilidad.

REFERENCIAS

Arreguín Cortés, F., Rubio Guitérrez, H., Domínguez Mora, R., & de Luna Cruz, F. (2014). Análisis de las inundaciones en la planicie tabasqueña en el periodo 1995-2010. Tecnología y Ciencias del Agua, 5-32.

Brivio, P. A., Colombo, R., Maggi, M., & Tomasoni, R. (2002). Integration of remote sensing data and GIS for accurate mapping of flooded areas. International Journal of Remote Sensing, 23(3), 429-441.

Comisión Nacional del Agua. (s.f.). Las inundaciones de Tabasco de 2007. Villahermosa, Tabasco, Mexico.

Elachi, C., & van Zyl, J. (2006). Introduction to the Physics and Techniques of Remote Sensing. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Galindo, A., Ruiz, A., Morales, H. A., Sánchez, L., Carrizales , E., & Villegas, P. (2015). Atlas de Riesgos del Municipio de Centro 2015. Villahermosa: H. Ayuntamiento Constitucional de Centro, Tabasco.

García, E. (1964). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. Ciudad de México: Instituto de Geografía - UNAM.

Gobierno del Estado de Tabasco. (15 de Febrero de 2018). Presentan mapas temáticos del Atlas Estatal de Riesgos. Obtenido de Gobierno del Estado de Tabasco: https://tabasco.gob.mx/noticias/presentan-mapas-tematicos-del-atlas-estatal-de-riesgos

Jiménez, J. E. (1 de Noviembre de 2011). Recordando la Gran Inundación de 2007 en Tabasco. Tabasco HOY, pág. http://www.tabascohoy.com/nota/81424.

Ochoa, R. (2013). Secretos en El Macayo. Construcción y tecnología en concreto, 14-19.

Oficina de las Naciones Unidas para la Reducción del Riesgo de Desastres. (2015). Marco de Sendai para la Reducción del Riesgo de Desastres. Ginebra.

Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. (2018). Mapa de susceptibilidad de peligros de inundación. Villahermosa, Tabasco, México.

Ramos Hernández, J. G. (2008). Introducción. En CONAGUA, Plan Hídrico Integral de Tabasco (págs. 1-24).

Reyes-Olvera, A. L., & Gutiérrez-González, E. (marzo-abril, 2016). Modelación del riesgo de inundaciones en el estado de Tabasco en el periodo 1961-2007. Tecnología y Ciencias del Agua, 7 (2), 99-114.

McFeeters, S. K. (1996). The use of the Normalized Difference Water Index (NDWI) in the delineation of open water features. International Journal of Remote Sensing, 17(7), 1425-1432.

Westra, S., Fowler, H. J., Evans, J. P., Alexander, L. V., Berg, P., Johnson, F., . . . Roberts, N. M. (2014). Future changes to the intensity and frequency of short-duration extreme rainfall. Reviews of Geophysics, 52-3, 522-555.

Xu, H. (2006). Modification of normalised difference water index (NDWI) to enhance open water features in remotely sensed imagery. International Journal of Remote Sensing, 27(14), 3025-3033.

Yang, H., Wang, Z., Zhao, H., & Guo, Y. (2011). Water body Extraction Methods Study Based on RS and GIS. Procedia Environmental Sciences, 2619 – 2624.

ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL PARA LA PRECIPITACIÓN EN EL ESTADO DE TABASCO PERIODO 1980-2010

Est. Manuel Salud Antonio Pérez[23]
M.C. Quintiliano Angulo Córdova[24]

RESUMEN

Haciendo uso del análisis geoestadístico en un SIG para el auxilio de planificación y administración de los recursos hídricos regionales, se modela la distribución espacial de la precipitación en el estado de Tabasco. Los objetivos del estudio fueron: (1) usar métodos geoestadísticos para estimar, analizar modelar y caracterizar la variabilidad espacial de la precipitación de 30 años de 1980-2010 usando datos medidos y simulados de precipitación, (2) interpolar mapas de precipitación representando el comportamiento mensual del periodo mencionado.

Los datos de precipitación fueron obtenidos de la base de datos CLICOM contándose con 39 estaciones distribuidas en los 17 municipios del estado de Tabasco. El análisis geoestadístico facilitó la incorporación de la correlación espacial de los datos medidos y simulados para interpolar una superficie continua de precipitación. Los valores altos obtenidos se localizaron en la serranía del estado, decreciendo gradualmente hacia el oeste.

INTRODUCCIÓN

Los métodos de interpolación climática disponibles en los SIG (Sistemas de Información Geográfica), en principio han sido creados para predecir la distribución espacial de diversos fenómenos o elementos naturales. Estos métodos de interpolación se pueden dividir en dos grupos específicos: los locales que pueden ser polígonos de Thiessen e inverso de distancia ponderada (IDP), métodos que han sido de los más

[23] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Manuelsap18@hotmail.com.
[24] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.

frecuentemente utilizados en la predicción climática y desarrollo cartográfico (New & Hulme, 2000; Vicente-Serrano et al., 2003), y por otra parte se encuentran los geo-estadisticos que pueden ser Kriging, co-Kriging y Spline (Vicente-Serrano et al., 2003; Apaydin et al., 2004).

A pesar de que hay varios métodos que pueden ser usados para estimar variables meteorológicas, puede ser difícil determinar cuál es el que mejor reproduce las condiciones reales. Cada método tienes sus ventajas y desventajas y dependen fuertemente de las características del conjunto de datos: un método que funciona muy bien para algunos datos puede no ser el correcto para otros. Es también importante especificar los objetivos de la interpolación, debido a que diferentes objetivos pueden requerir diferente criterio para la evaluación de la interpolación (Borga & Vizzaccaro 1997, Caruso & Quarta 1998, Campling et al. 2001).

Para evaluar la bondad de métodos de interpolación de datos climáticos en México pueden citarse, el análisis comparativo desarrollado por Diaz et al., en 2008, en el que evaluó cuatro métodos de interpolación para representar espacialmente la precipitación particularmente en la región de sotavento y barlovento del Golfo de México, concluyendo que el método thin plate smoothing spline fue el de mayor eficiencia. Por otra parte el trabajo de Nuñez Daniel et al., 2014 y el trabajo presentado en el congreso internacional de Ingeniería Geomática y Topográfica por Portales Cristina et al., 2008 apunta a la generación de modelos de regresión lineal múltiple (MRLM) utilizando variables que tienen alta influencia en la distribución de la precipitación.

OBJETIVO GENERAL

1. Usar métodos geoestadísticos para estimar, analizar modelar y caracterizar la variabilidad espacial de la precipitación de 30 años de 1980-2010 usando datos medidos y simulados de precipitación.

2. Interpolar mapas de precipitación representando el comportamiento mensual del periodo mencionado.

MATERIALES Y MÉTODO

El estado de Tabasco geográficamente está ubicado en el sureste de México, entre los 17°15' y 18°39'07" latitud norte y 90°50'23" Y 94°07'49" longitud oeste. Limita al norte con el Golfo de México, al noroeste con el estado de Campeche, al sureste con la República de Guatemala y al sur y oeste con los estados de Chiapas y Veracruz, respectivamente (Figura 1). Esta ubicación registra al territorio tabasqueño en la franja intertropical, formando parte de las zonas cálido-húmedo del país (Larios Romero Juan & Hernández Jorge).

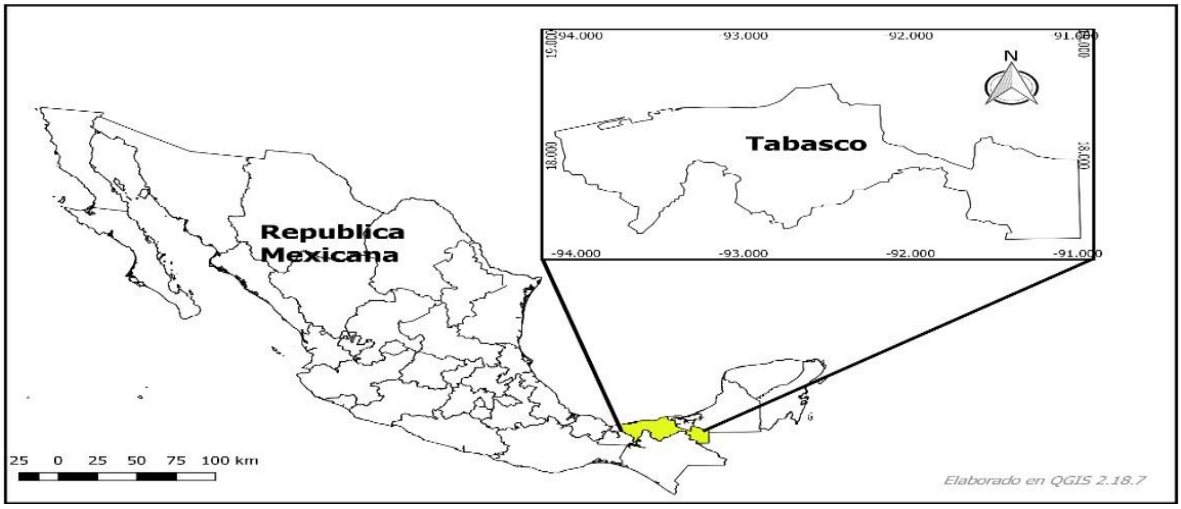


Figura 1. Localización de la zona de estudio

Para estimar el continuo de precipitación con el método de interpolación KO, se utilizaron 39 estaciones meteorológicas distribuidas en todo el estado (Tabla 1) eligiéndose aquellas estaciones que cumpliesen con tener información del periodo de estudio de las que se extrajeron los datos diarios de precipitación (1980-2010) del CLICOM, y posteriormente se realizó el promedio mensual de cada conjunto de datos.

Tabla 1. Datos de estaciones utilizadas en el estudio.

ID	*ESTACIÓN (TABASCO, MEXICO)*	*LONGITUD*	*LATITUD*	*ALTITUD (MSNM)*
1	*Benito Juarez*	*-92.7*	*18.4*	*3*

2	Blasillo	-93.9	18.1	5
3	Centro Experimental W-75	-93.6	18.0	12
4	Cardenas	-93.4	18.0	21
5	Comalcalco (DGE)	-93.2	18.2	10
6	Dos Patrias	-92.8	17.6	60
7	Emiliano Zapata	-91.8	17.7	26
8	Francisco Rueda	-93.9	17.8	7
9	Jalapa	-92.8	17.7	193
10	Jalpa de Mendez	-93.0	18.2	10
11	La Huasteca	-92.9	17.5	80
12	Macuspana	-92.6	17.8	68
13	Paraiso	-93.2	18.0	6
14	Paso de Cunduacan	-93.1	18.0	15
15	Pueblo Nuevo	-92.9	17.9	60
16	Samaria	-93.3	18.0	19
17	San Pedro	-91.2	17.8	36
18	Tapijulapa	-92.8	17.5	60
19	Teapa (DGE)	-93.0	17.6	72
20	Tenosique (SMN)	-91.4	17.5	60
21	Tres Brazos	-92.6	18.4	30
22	Tulipan	-93.3	18.1	20
23	Vicente Guerrero	-92.9	18.4	6
24	Villahermosa (DGE)	-92.9	18.0	24
25	El triunfo	-91.2	17.9	60
26	Gonzalez	-93.8	18.0	8
27	Puyacatengo	-92.9	17.7	86
28	Dos Montes	-92.8	18.0	14
29	Campo Exp. Puyacatengo	-92.9	17.5	25
30	Oxolotan	-92.8	17.4	36
31	Aquiles Serdan	-92.7	17.8	58
32	Poblado C-09	-92.5	18.2	7
33	Poblado C-15	-93.6	18.1	10
34	Poblado C-16	-93.5	18.1	13

35	*Poblado C-22*	*-93.6*	*18.1*	*12*
36	*Poblado C-28*	*-93.5*	*18.0*	*19*
37	*Poblado C-32*	*-93.5*	*18.0*	*100*
39	*Nacajuca*	*-92.9*	*18.2*	*10*

Kriging Ordinario (KO). Mediante la técnica de interpolación KO se obtiene la interpolación espacial de la precipitación con el fin de generar una superficie climática para el estado de Tabasco. Este método estima el valor de la variable climática, dado un punto de los valores de su alrededor y de un modelo de variograma para esa variable (Nalder & Wein 1998, Johnston et al. 2001).

Para elaborar continuos de precipitación en el estado de Tabasco, se realizó un análisis geoestadístico previo con la finalidad de determinar los parámetros que permitieran obtener continuos de precipitación con mejor bondad estadística, posteriormente se utilizó el módulo Análisis Geoestadístico y la extensión Asistente Geoestadístico, del programa ArcGis 10.4.

Para el método KO se estimaron los datos de transformación y tendencia con ayuda de la aplicación Explorador de datos/ Histograma (Figura 1), identificándose el tipo de transformación que los datos requieren a partir de la distribución.

Como el coeficiente de sesgo permite verificar la normalidad de los datos, en el caso de existir asimetría horizontal, es decir, que los datos no se ajustan a una distribución normal, Wester-Oliver (citado por Menéndez Fernández, M. (2012)) propone evaluar lo siguiente:

- Si $0 < |CS| < 0.5$ se acepta la función de distribución de probabilidad como normal.
- Si $0.5 < |CS| < 1$ es necesario realizar una transformación de los datos del tipo raíz cuadrada.
- Si $|CS| > 1$ es necesario realizar una transformación de tipo logarítmica.

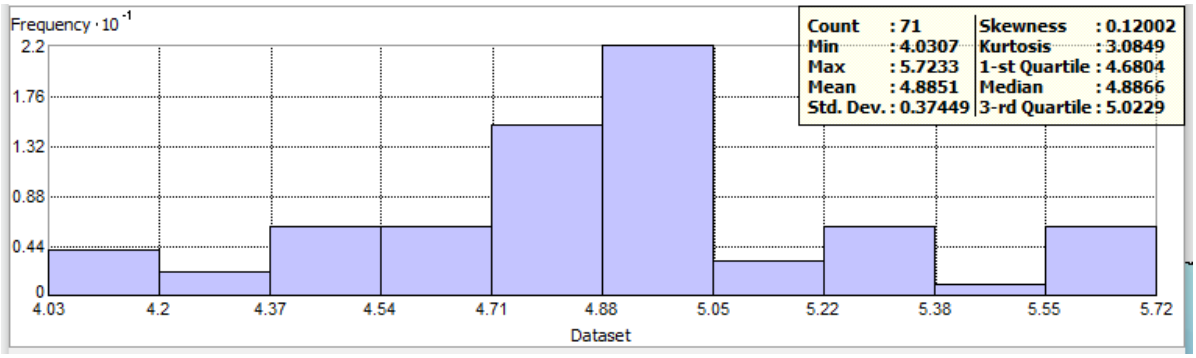


Figura 2.- Histograma de precipitación media mensual.

A fin de saber cuál es la tendencia más adecuada para representar los datos (Figura 2) se utilizó la aplicación Explorador/ Análisis de tendencia, con la finalidad de saber la distribución de estos, los resultados se concentran en la Tabla 2.

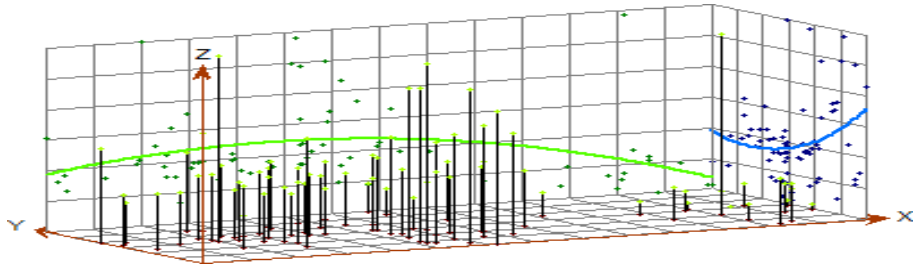


Figura 3.. Gráfico de tres dimensiones donde X y Y son longitud y latitud y Z es valor mensual.

Tabla 2.- Ajuste estadístico por mes de los datos de transformación y tendencia de precipitación.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
Transformación	Log	Log	Log	Log	Log	Log	Log	Log	Log	None	Log	Log
Tendencia	2do Orden	2do Orden	2do Orden	2do Orden	2do Orden	2do Orden	1er Orden	1er Orden	2do Orden	2do Orden	2do Orden	2do Orden

Los métodos de kriging, asumen la isotropía de los datos, de lo contrario puede resultar una estimación sesgada (Martinez-Cob, 1996), para definir si los datos mensuales presentaban anisotropía o isotropía se utilizó el semivariograma del modelo mensual (Figura 3), en este sentido, se definió que abril, mayo, junio y noviembre presentan anisotropía, mientras que el resto de los meses presentan isotropía.

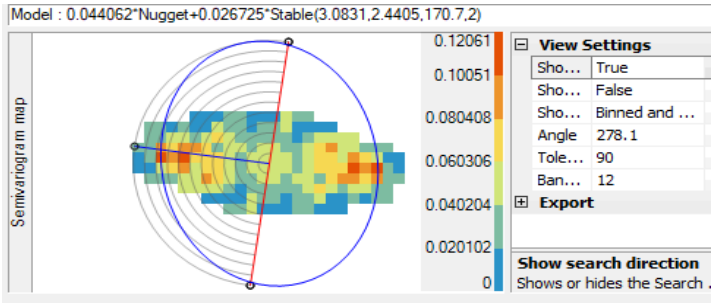


Figura 3.- Mapa del semivariograma del modelo mensual para determinar isotropía o anisotropía de los datos.

Para la verificación de la normalidad con respecto al coeficiente de variación (CV) (Tabla 3). Se debe verificar según Wester-Oliver (citado por Menéndez Fernández, M. (2012)):

Si $CV < 100$ no hay problemas con los valores extremos.

Si $100 < CV \leq 200$los efectos causados por los valores extremos de los datos son tolerables.

Si $CV > 200$se tienen severos problemas con los valores extremos de los datos.

Tabla 3.- Varianza y media de los datos mensuales para la obtención del coeficiente de variación

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
Varianza	1.7	1.8	1.1	1.2	1.4	2.6	1.5	2.5	3.0	2.1	1.7	1.7
Media	4.6	4.1	1.8	1.9	3.4	7.7	5.8	7.8	11.5	10.7	6.7	5.3
Coeficiente de variación	36.62	44.15	61.02	63.45	40.25	33.72	25.65	32.19	26.48	19.15	25.09	33.02

Una vez realizado el análisis exploratorio de los datos, se procede a realizar el análisis estructural de estos mediante la herramienta geoestadística Kriging Ordinario.

riormente se realizó el ajuste de número de vecinos y tipo de sectores que genera el mejor valor de media cuadrática estandarizada (valor que debe ser cercano a uno). Y finalmente se realizó el cálculo de confiabilidad (Tabla 4 y Tabla 5). A partir de estos datos se generó el continuo de precipitación del estado de Tabasco para cada mes. Se muestra la distribución de los parámetros estadísticos en graficas (Figura 4), y los mapas interpolados (Figura 5, Figura 6 y Figura 7).

Tabla 3.- Resultados estadísticos de enero a junio con el método KO.

Parámetro	*Enero*	*Febrero*	*Marzo*	*Abril*	*Mayo*	*Junio*
Media cuadrática	*0.79*	*0.96*	*0.58*	*0.62*	*0.60*	*1.34*
Error promedio estándar	*0.74*	*0.82*	*0.48*	*0.61*	*0.68*	*1.40*
Media cuadrática estandarizada	*1.01*	*1.08*	*1.13*	*1.02*	*1.01*	*1.11*
Confiabilidad	*98.88*	*98.05*	*99.07*	*98.64*	*98.24*	*99.01*

Tabla 4.- Resultados estadísticos de julio a diciembre con el método KO.

Parámetro	*Julio*	*Agosto*	*Septiembre*	*Octubre*	*Noviembre*	*Diciembre*
Media cuadrática	*0.86*	*1.31*	*1.58*	*1.22*	*1.17*	*1.05*
Error promedio estándar	*1.03*	*1.43*	*1.67*	*1.33*	*1.04*	*1.11*
Media cuadrática estandarizada	*0.85*	*0.93*	*0.93*	*0.92*	*1.09*	*0.95*
Confiabilidad	*98.64*	*97.40*	*97.59*	*98.79*	*99.48*	*98.48*

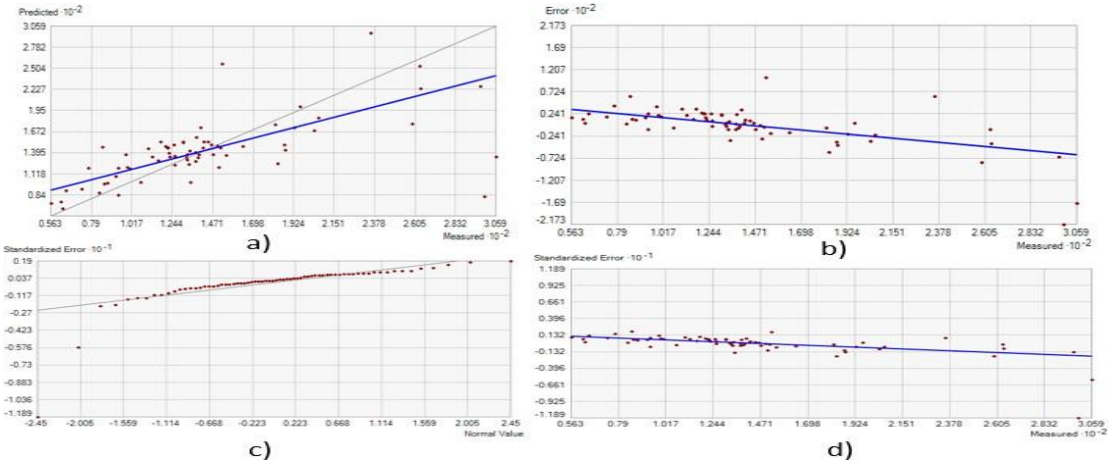


Figura 4.- Gráficas de errores método Kriging Ordinario. a) Predictor, b) error, c) error estandarizado, d) QQ normal.

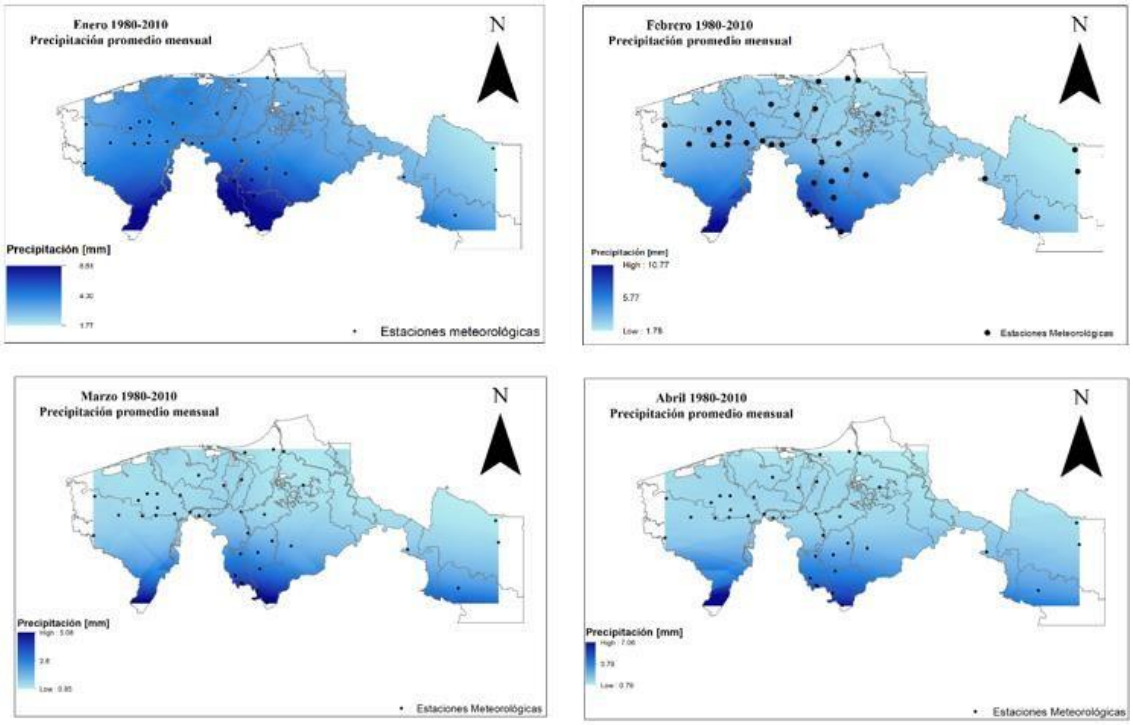


Figura 5.- Mapas continuos de superficie enero, febrero, marzo y abril.

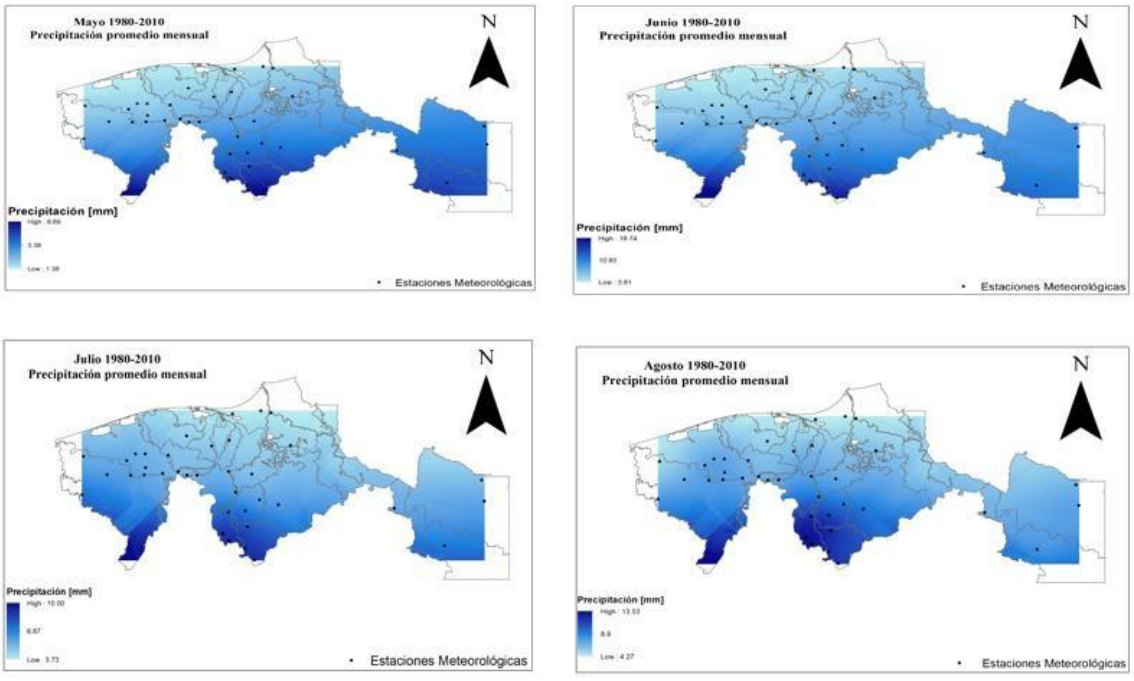


Figura 6.- Mapas continuos de superficie mayo, junio, julio y agosto.

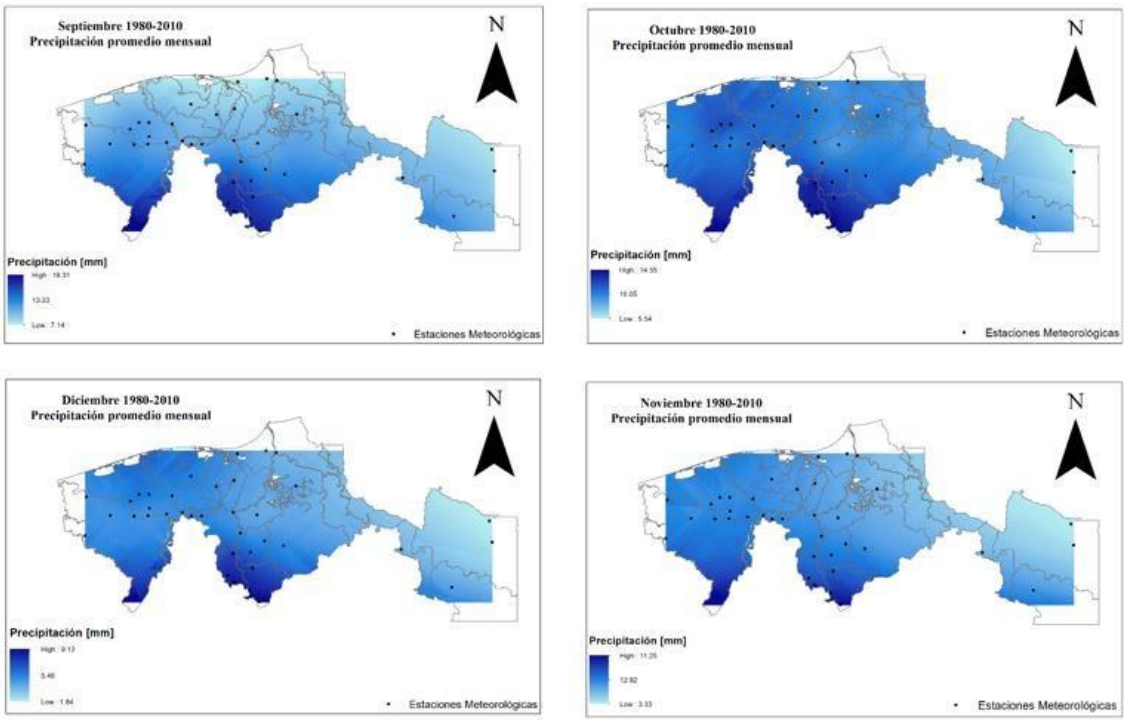


Figura 7.- Mapas continuos de superficie Septiembre, octubre, noviembre y diciembre

RESULTADOS

Los mapas de precipitación generados por la herramienta de análisis geoestadístico mostraron un patrón consistente con la distribución espacio temporal de la precipitación mensual en el área de estudio. Los valores más altos de la precipitación promedio se encuentran en el sur del estado y los valores decrecen hacia el norte mostrando esta tendencia los mapas de febrero a septiembre.

La validación cruzada fue usada como una herramienta diagnóstica de este estudio para el mapeo, evaluando la validez de cada modelo. Valores bajos del error promedio estándar cercanos a la media cuadrática, indican que la variabilidad de predicción ha sido evaluada correctamente, como los valores de la media cuadrática estandarizada fueron cercanos a 1 los errores estándar fueron exactos.

DISCUSIÓN

La determinación del mejor modelo para un conjunto de datos mediante la herramienta de análisis geoestadístico puede generar modelos que sobreestiman o menosprecie los errores.

El modelo kriging ordinario en este estudio estuvo dentro de los parámetros establecidos para la elaboración de los mapas de superficie.

Los valores altos de precipitación fueron consistentes sobre la serranía del estado (debido al gradiente hipsométrico), los mapas de mayo, junio, julio y agosto muestran valores promedio bajos de precipitación debido a que en ese periodo se da la sequía intra-estival, el mapa del mes de octubre registra valores elevados de precipitación tanto en la serranía como en los municipios de Cárdenas, Comalcalco, Jalpa de Méndez y Centro, los meses consecuentes (noviembre, diciembre y enero) muestran una distribución espacial de la precipitación similar.os mapas mensuales de septiembre a enero registraron altos valores de la lluvia en general y no es posible determinar con el análisis geoestadístico si hay error asociado con la medición manual o automática de los datos del pluviómetro.

CONCLUSIONES

El uso del análisis geostadístico de ArcMap (Geostatistical Analyst tool) demostró ser una excelente herramienta para estimar datos donde no existía sobre el área de estudio. Este estudio generó 12 mapas que visualmente y geoestadísticamente representan el campo de precipitación del área de estudio.

La validación cruzada permitió saber si el mapa modelado tiene buena confiabilidad, las tablas 3 y 4 muestran en los mapas mensuales una confiabilidad superior al 95% indicando que dicho interpolador para la precipitación en el área de estudio realizó un modelo aceptable.

Los mapas de precipitaciones históricos y de largo plazo generados con SIG’s proporcionan información visual y estadística misma que puede ser empleada para

determinar la infraestructura de agua y la necesidad de instalaciones de almacenamiento y mejora de gestión de recursos hídricos.

REFERENCIAS

Apaydin, H, F. Kemal Sonmez, Y. Ersoy Yildirim, 2004. Spatial interpolation techniques for climate data in the GAP region in Turkey. Climate Research. 28: 31-40.

Borga M, Vizzaccaro A, 1997. On the interpolation of hydrologic variables: formal equivalence of multiquadratic surface fitting and kriging. J. Hydrol. 195: 160-171.

Campling P, Gobin A, Feyen J, 2001. Temporal and spatial rainfall analysis across a humid tropical catchment. Hydrol Process. 15: 359-375.

Caruso C, Quarta F, 1998. Interpolation methods comparison. Comput Math Applic. 35(12): 109-126.

Díaz Padilla G. et al, 2008. Interpolación espacial de la precipitación pluvial en la zona de barlovento y sotavento del Golfo de México. Agricultura Técnica en México. 34(3): 279-287.

Larios Romero Juan, H. J. (s.f.). Zonificación fisiográfica del Estado de Tabasco. Geografía Agrícola. Recuperado el 11 de septiembre de 2017, de https://chapingo.mx/revistas/articulos/doc/rga-1730.pdf.Martinez-Cob, A., 1996. Multivariate geostatistical analysis of evapotranspiration and precipitation in mountainous terrain.. Journal of Hidrology, 174: 19-35.

Menéndez Fernández M, 2012. Aplicación de técnicas geoestadísticas en la estmación de área basimétrica.

Nalder IA, Wein RW, 1998. Spatial interpolation of climatic normals: test of a new method in the Canadian boreal forest. Agric For Meteorol 92: 211-225.

New, M. & M. Hulme, 2000. Representing twentieth-century space-time climate variability. Part II. Development of 1901 monthly grids of terrestrial surface climate. J. Climatol. 13: 2217-2238.

Nuñez, D. et al, 2014. Uso de modelos de regresión para interpolar espacialmente la precipitación media mensual en la cuenca del rio Conchos. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas, 5(2): 201-213.

Portales C., N. Boronat-Zarcño y J. E. Pardo-Pascual, 2008. Un nuevo método para el cálculo de precipitaciones medias mediante técnicas e interpolación geoestadística considerando las características geográficas y topográficas del territorio. Congreso Internacional de Ingeniería en Geomática y Topografía, IX Congreso Nacional TOP-CAR Valencia.

Vicente-Serrano, S.M., M. A. Saz-Sánchez, J. M. Cuadrat, 2003. Comparative analysis of interpolation methods in the middle Ebro Valley (Spain): application to annual precipitation and temperature. Climate Research. 24: 161-180.

ESTUDIO DE LA CORTEZA EN LA ZONA OCCIDENTAL DE LAS ISLAS MARÍAS MEDIANTE MÉTODOS SÍSMICOS

M.C. Jorge Alberto Acosta Hernández [25]
M.C. Gelder Éneo Cámara Beauregard [26]
DR. Fernando Álvarez San Roman [27]

RESUMEN

El occidente de la República Mexicana está caracterizado por una gran cantidad de eventos sísmicos y actividad volcánica. Esto es debido a la presencia de la subducción de la Placa Rivera debajo del Bloque de Jalisco. La falta de estudios geofísicos en esta zona, motivó a realizar el proyecto nombrado como "Caracterización del peligro sísmico y tsunamigénico asociado con la estructura cortical del contacto Placa Rivera-Bloque de Jalisco" (TSUJAL), cuya campaña marina se realizó entre los meses de febrero y marzo de 2014. Dicho proyecto plantea un estudio geofísico combinando océano y continente, aplicando diferentes métodos de adquisición. El objetivo de esta campaña es la caracterización de la estructura superficial y profunda de la Placa Rivera y el estudio de la deformación tectónica al occidente de la República Mexicana. En el presente trabajo, se muestran imágenes sísmicas de la corteza a lo largo de 173 km del perfil sísmico de reflexión multicanal TS08 en el océano y un modelo de velocidades de 60 km de profundidad que incluye la corteza y manto superior a lo largo de 320 km de longitud sobre una línea sísmica mar-tierra de refracción RTSIM02, los cuales aportan información de la corteza al oeste de las Islas Marías y al norte de la zona de subducción de la Placa Rivera bajo el Bloque de Jalisco. Además, en este trabajo se ha realizado la conversión de la imagen sísmica en el dominio de tiempo al dominio de profundidades y su posterior comparación con el modelo de velocidades obtenido a partir de datos de sísmica de gran ángulo en una línea coincidente.

[25] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Jorge.acosta@ujat.mx.
[26] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Gelder.camara@ujat.mx.
[27] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Fernando.alvarez@ujat.mx.

representan la posición de los disparos realizados en tierra. Dentro de la elipse amarilla se muestran los perfiles desarrollados en este trabajo.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de este trabajo es conocer la estructura cortical superficial y profunda al occidente de las Islas Marías mediante métodos sísmicos, combinando resultados de los estudios de sísmica de gran ángulo y sísmica de reflexión multicanal.

Obtener información de los rasgos geológicos en la zona superficial de la corteza a partir de la interpretación de los datos de sísmica de reflexión. Además, conocer el tipo de estructuras que se encuentran en el límite difuso entre la Zona de Fractura de Tamayo y la Placa Rivera y si estas estructuras se pueden asociar a algún tipo de rasgo comprensivo. A partir de los datos de sísmica de refracción las metas consisten en interpretar la estructura de la corteza y de los primeros kilómetros del manto superior, para definir el buzamiento de la Placa Rivera y cómo varía hacia la parte sur del perfil. También obtener velocidades de las ondas P para cada una de las discontinuidades de la corteza y definir la profundidad de la discontinuidad de Mohorovicic en la parte oceánica, así como el cambio de velocidad correspondiente. Por otro lado, a partir de la sísmica de reflexión las metas consisten en obtener una imagen sísmica de la zona superficial de la corteza, interpretar los rasgos geológicos y hacer la conversión del dominio del tiempo (TWTT) al dominio de las profundidades para su posterior comparación con el modelo de velocidades obtenido.

MATERIALES Y MÉTODO

Datos del perfil sísmico RTSIM02.

Se analizó uno de los siete perfiles de sísmica de refracción que se llevaron a cabo durante el crucero JC098 a bordo del buque de investigaciones oceanográficas inglés RRS James Cook. Este perfil fue nombrado RTSIM02 y se encuentra ubicado al oeste de las Islas Marías, es paralelo a la línea de costa y consta de una línea sísmica mar-tierra de aproximadamente 320 km con orientación de noroeste a sureste, comenzando

en las Islas Marías y finalizando en el poblado de la Ordeña en el municipio de Tomatlán, Jalisco. A lo largo del perfil sísmico se desplegaron 6 Sismómetros de Fondo Oceánico (OBS, por sus siglas en ingles) y se instalaron 4 estaciones sísmicas portátiles en tierra y, además, se utilizaron dos estaciones permanentes de la Red Sísmica y Acelerométrica de Jalisco (RESAJ). El perfil sísmico RTSIM02 fue realizado a lo largo de una línea marina de aproximadamente 230 km en dirección noroeste-sureste al occidente de las Islas Marías en donde se realizaron 749 disparos que fueron registrados por las estaciones sísmicas ubicadas tanto en el continente como en mar (Fig. 1). La fuente de energía sísmica se proporcionó por medio de cañones de volumen de aire comprimido a bordo del RRS James Cook cada 120 segundos. Los datos de sísmica de refracción fueron adquiridos mediante un total de 12 receptores sísmicos.

Fuente sísmica.

En estudios de sísmica marina se utilizan fuentes de energía basadas en la generación de burbujas de aire a alta presión mediante la combinación de cañones de aire de distintos volúmenes. El proceso de disparo comienza con una señal eléctrica enviada desde el controlador de la fuente a través de un software. Dicha señal activa la válvula del solenoide instalada en cada cañón, que provoca la abertura posterior del pistón que mantiene el aire en la cámara del cañón, liberando así el aire comprimido y emitiendo el pulso de energía acústica en el agua. De manera particular, para la adquisición de datos de sísmica de refracción durante la campaña TSUJAL, se utilizaron seis ristras con un total de catorce cañones de aire comprimido modelo Bolt G. Guns 1500 LL y tres compresores Hamworthy 4th 565 W100, además se estuvieron usando equipos de laboratorio para el control del disparo y sincronización de los cañones. Para el perfil sísmico de refracción, se usaron once cañones de aire comprimido y cinco ristras. La separación entre los cañones en la ristra fue de un metro, dichos cañones estuvieron trabajando a 15 m de profundidad con una capacidad total de 6800 in^3 y una frecuencia de disparos cada 120 segundos. Los tres compresores que se emplearon durante la campaña marina proporcionaron una presión de aire de 2000 psi, además la capacidad máxima de suministro fue de 675 m^3/h.

Sistemas de adquisición de datos.

A lo largo del perfil, en mar, aproximadamente cada 35 km se desplegaron 6 de los 16 OBS utilizados en la campaña marina del proyecto TSUJAL. Estos OBS son de periodo corto modelo LC2000SP diseñados y construidos por Scripps Institution of Oceanography (San Diego, Estados Unidos) y fueron proporcionados por la Unidad de Tecnología Marina (UTM-CSIC, España). Los sensores dentro del OBS consisten en hidrófonos HighTech HTI-90-U y un sismómetro Sercel L28 de tres componentes (ver características de los OBS en la tabla 3). Por otro lado, en la parte continental se cubrió una distancia de aproximadamente 75 km donde se instalaron cuatro estaciones sísmicas portátiles, y se utilizaron dos estaciones de la RESAJ. Los equipos utilizados consistieron en Quanterra Q330S (Kinemetrics) con sensores de período corto 1 Hz LE-3D/lite (Lennartz).

Modelado y procesado de datos.

El procesado de datos de sísmica de gran ángulo ha consistido en transformar los datos brutos de cada estación a un formato común PCM. Después, estos datos son convertidos al formato SGY que es posible representar gráficamente en ensamblajes sísmicos (Fig. 2 y 3). Una vez obtenido cada uno de los ensamblajes sísmicos, tanto de las estaciones instaladas en tierra como de los OBS fondeados en el mar, se procedió a hacer la interpretación determinando los arribos de las ondas P y cada una de sus respectivas velocidades aparentes.

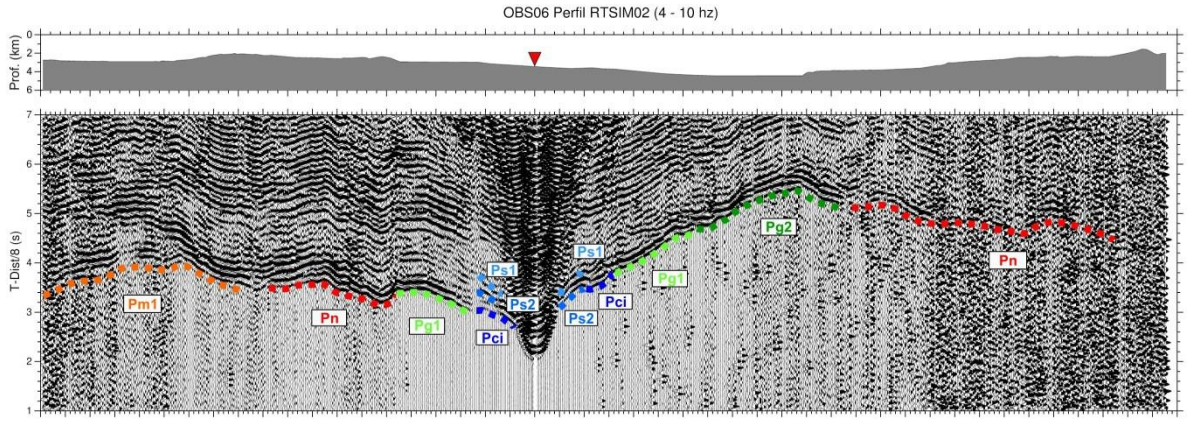


Figura. 2 Ensamblaje sísmico correspondiente a la componente vertical del OBS06 registrando el perfil RTSIM-02.

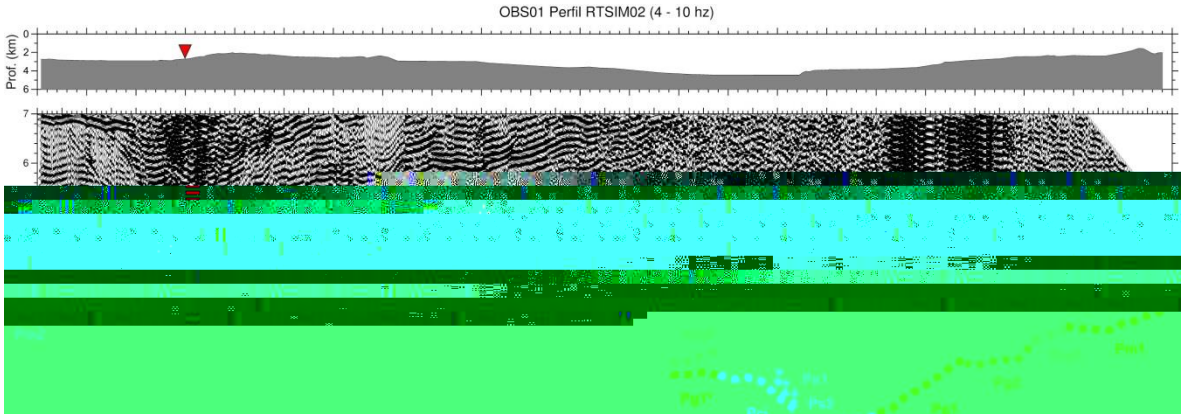


Figura. 3 Ensamblaje sísmico correspondiente a la componente vertical del OBS01 registrando el perfil RTSIM-02.

El modelado de los datos de sísmica de refracción se realizó mediante el software desarrollado por Zelt y Smith en 1992 (Fig. 4). La determinación de un modelo de velocidades de ondas P es un proceso de prueba y error divido en dos etapas donde he usado el método directo con el programa (Tramp) y el método inverso (Rayinvr). El software que se utilizó para visualizar y manipular gráficamente el modelo fue el SeisWide. El modelo final arroja una χ^2 normalizada de 0.8, cerca del caso ideal, con la mayor parte de las fases individuales sobreestimadas ($\chi^2 < 1$).

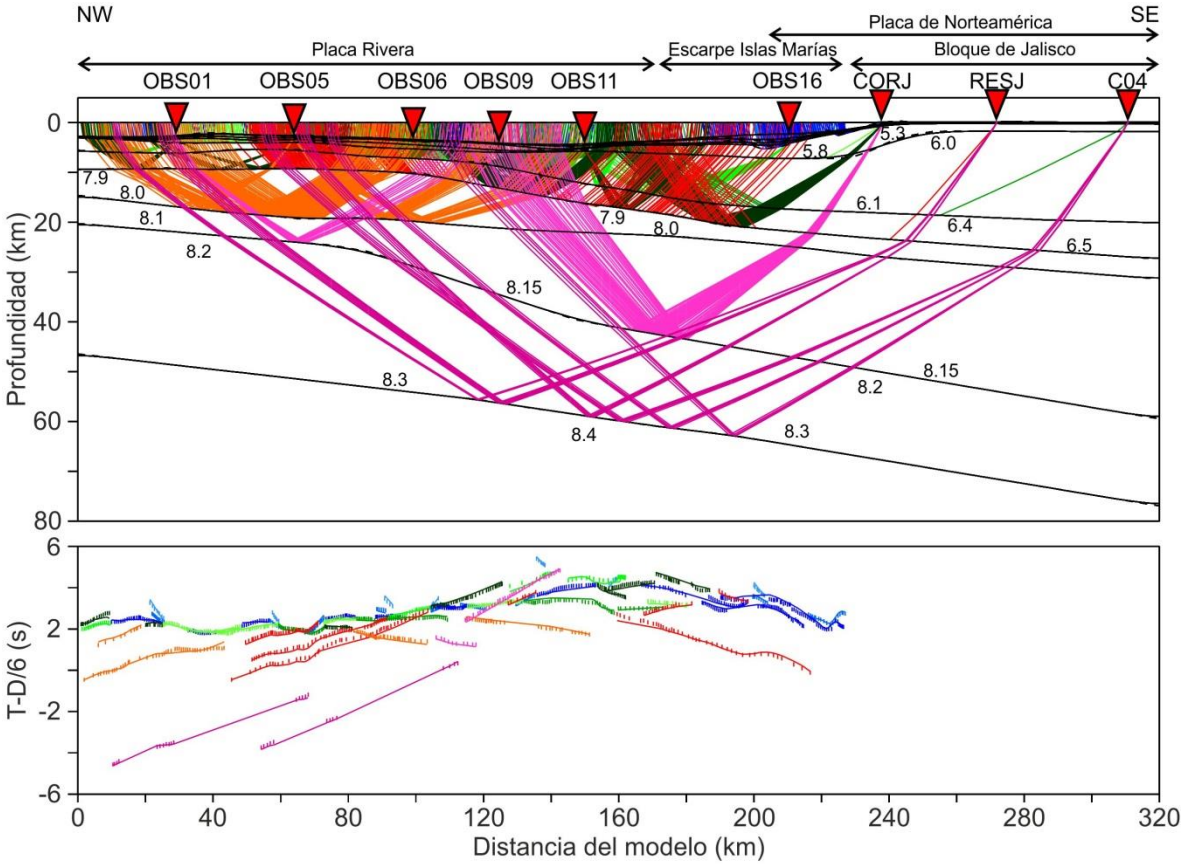


Figura. 4 Tazado de rayos correspondiente al perfil RTSIM-02 y modelo de velocidades con velocidades en km/s. En la parte inferior se muestra la comparación entre los tiempos de recorrido calculados (líneas) y observados (barras verticales).

Datos del perfil sísmico TS08.

El perfil sísmico de reflexión multicanal denominado TS08 (Fig. 1), consta de una línea marina de aproximadamente 173 km al oeste de las Islas Marías y paralelo a la costa del estado de Nayarit. El primer disparo sobre el perfil a bordo del buque RRS James Cook fue el 101 y el último disparo fue el 3546. Por otro lado, el primer Common Depth Point (CDP) fue 100 y el último CDP fue 28189. Sobre el perfil de reflexión se realizaron 3546 disparos cada 50 metros.

Fuente sísmica.

En el desarrollo del proyecto, se emplearon como fuente sísmica cañones de aire comprimido desarrollados por la empresa Bolt Techonology Corporation (ver tabla 5 para conocer los parámetros de la fuente). Específicamente para el perfil (TS08) fueron empleados 12 cañones de aire comprimido divididos en 4 ristras (Fig. 5), alimentados por 4 compresores de aire de la marca Hamworthy.

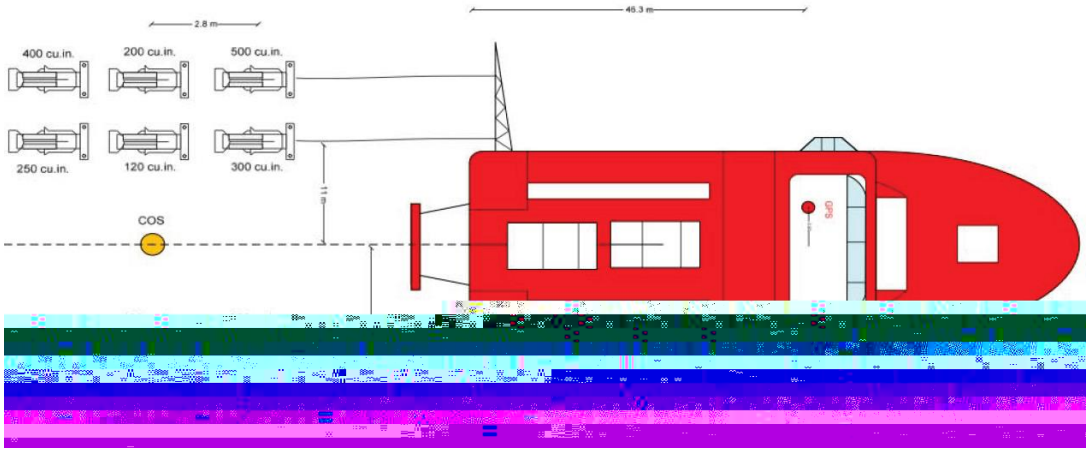


Figura. 5 – Configuración de la ristra de cañones de 3540 pulgadas cubicas, utilizada durante la adquisición de los datos de sísmica de reflexión multicanal (MCS) sobre perfil TS08.

Sistemas de adquisición de datos.

Un elemento básico en la adquisición de datos de sísmica de reflexión marina es la ristra de receptores conocida como streamer (ver parámetros en la tabla 6). Este consiste en una serie de grupos de hidrófonos convenientemente espaciados que registran la señal acústica procedente del suelo y subsuelo marino, estos cables van sumergidos detrás de la embarcación a una profundidad fija durante toda la adquisición de datos. Se utilizó un streamer de 5.85 km como receptor durante la adquisición del perfil TS08, con un total de 468 canales (8 hidrófonos por canal), la distancia entre los canales fue de 12.5 m, por lo tanto la distancia CMP (Common MidPoint) es de 6.25 m, el intervalo de muestreo fue de 2 ms. El CMP nominal resultante fue de entre 58 y 59

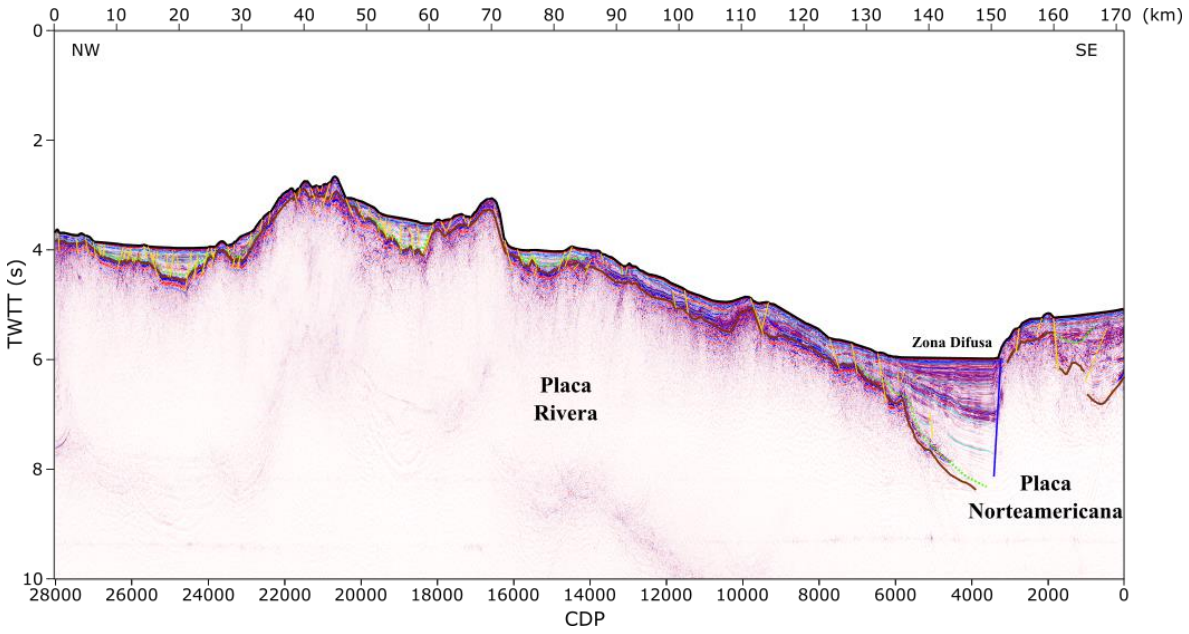


Figura. 7 – Sección sísmica interpretada.

En la figura 7, la escala horizontal superior representa la distancia a lo largo del perfil sísmico, la escala horizontal inferior indica el número de CDP y la escala vertical representa el tiempo doble en segundos (TWTT). Las líneas en color amarillo indican fallas geológicas, las líneas punteadas en color verde muestran las cuencas sedimentarias, líneas en color cian indican reflectores (horizontes). La línea continua en color negro representa el fondo marino, la línea en color café a lo largo de la sección sísmica muestra el basamento acústico y por último la línea continua en color azul indica una falla geológica activa.

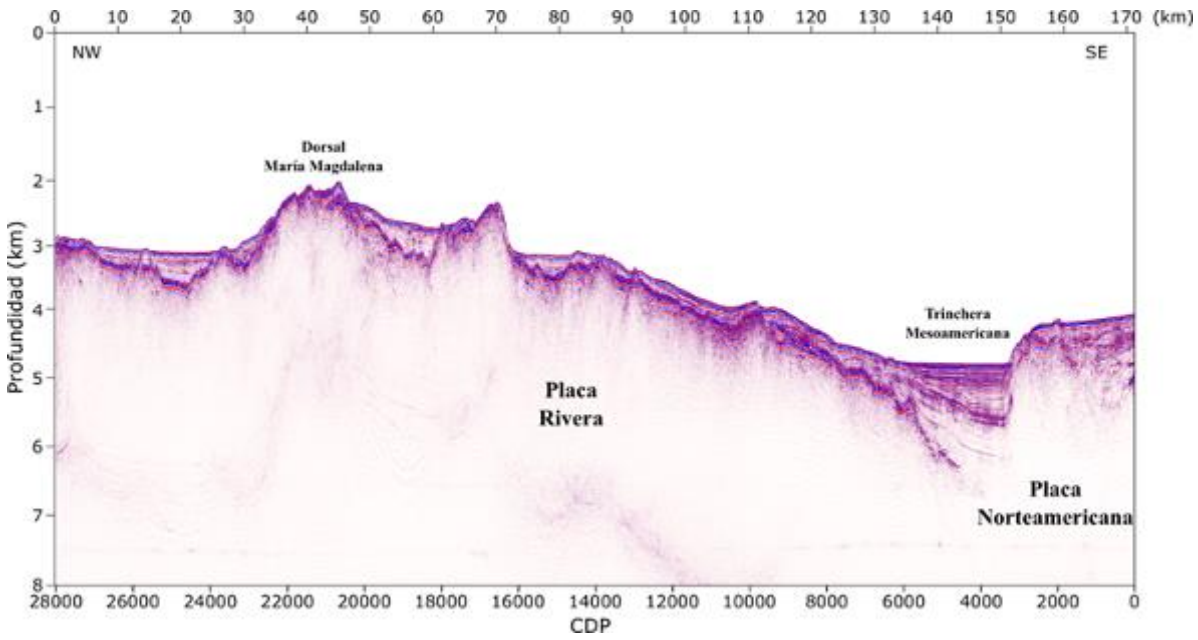


Figura. 8 – Sección sísmica apilada. La escala horizontal superior representa la distancia a lo largo del perfil sísmico, la escala horizontal inferior indica el número de CDP y la escala vertical representa la profundidad en metros.

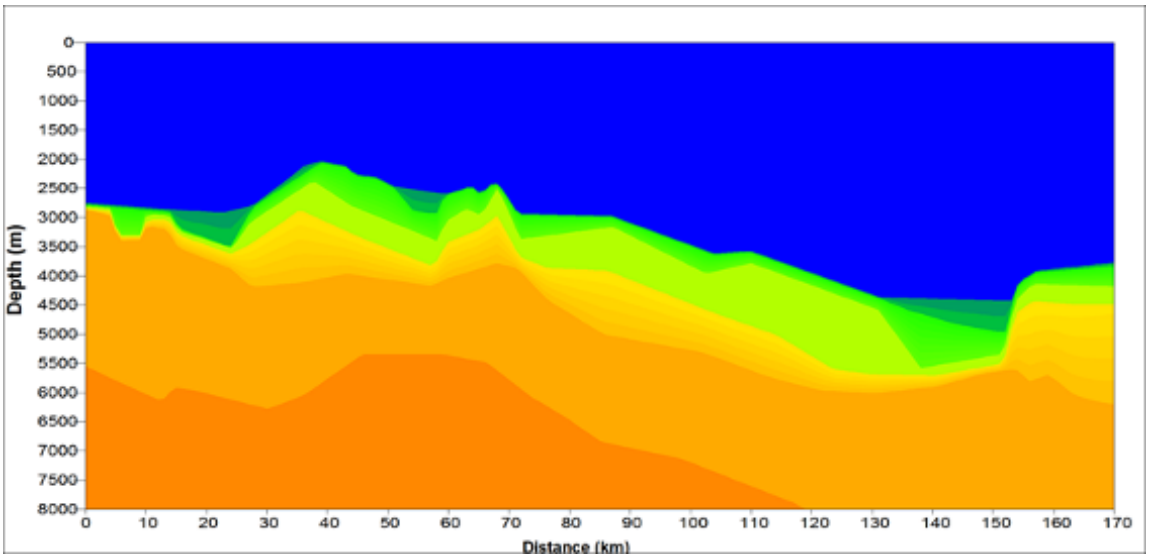


Figura. 9 – Imagen de la sísmica de refracción. La escala horizontal superior representa la distancia a lo largo del perfil sísmico y la escala vertical representa la profundidad en metros.

DISCUSIÓN

El estudio realizado en este trabajo sobre los perfiles sísmicos TS08 y RTSIM02, de reflexión multicanal y refracción, respectivamente, proporcionó un modelo estructural de la corteza en dirección NW-SE paralelo a las Islas Marías y a la Trinchera Mesoamericana, en la región más septentrional de la zona de subducción de la Placa Rivera bajo el Bloque de Jalisco. El estudio realizado en la corteza oceánica proporciona información sobre varias cuencas sedimentarias controladas estructuralmente, que indican la complejidad de la zona. Los datos de sísmica de reflexión proporcionan una imagen con mayor resolución de la ubicación de estas cuencas sedimentarias, mientras que a partir del estudio de sísmica de gran ángulo se ha podido establecer que las profundidades de estas cuencas oscilan entre 1 y 3 km con velocidades de 2.0 a 2.2 km/s. De hecho se comprobó que la diferencia de tiempos que se obtuvo en la sísmica de reflexión para las cuencas sedimentarias, la cual oscila entre los 0.5 s y 3 s de TWTT da como resultado la profundidad obtenida en la sísmica de gran ángulo, estas cuencas están abarcando casi el 50% del área de estudio. En este estudio también se ha podido caracterizar la Dorsal María Magdalena y una secuencia de fallas normales asociadas a la formación de un graben al sureste y un medio graben al noroeste. Además, en ambos estudios se ha podido definir el relieve, velocidad y profundidad del basamento acústico mediante un reflector en TWTT y una discontinuidad sísmica cuyo contraste de velocidad es de 4.4-5.3 km/s y profundidad que alcanza los 3 y 4 km bajo el fondo marino. La zona de contacto entre la Placa Rivera y la Placa de Norteamérica está caracterizada por sedimentos que buzan hacia el sureste, debido a que se encuentra limitado por una falla normal y forma pliegues de arrastre no se puede asegurar la presencia de una subducción. Según Tinoco-Villa (2015) en esta región han aparecido diferentes enjambres sísmicos indicando actividad en la zona, pero aún no se ha podido determinar el mecanismo de falla asociado a dicha sismicidad. En cuanto a la estructura cortical en esta región, se ha podido establecer la profundidad de la Moho que alcanza 10 km en la Placa Rivera y se engrosa hasta los 22 km en la zona más meridional del modelo. Sin embargo, no ha sido posible determinar la posición de la Moho mediante el estudio de sísmica de

reflexión multicanal debido a la falta de energía y a pesar de que se aplicó una ganancia a los datos.

CONCLUSIONES

La información cortical al oeste de las Islas Marías y al norte de la zona de subducción de la Placa Rivera bajo el Bloque de Jalisco aportada por ambos perfiles revela la presencia de 7 cuencas sedimentarias que van desde los 0.6 km hasta los 1.6 km de espesor.

No es posible definir la discontinuidad entre la corteza y el manto a partir de la imagen de MCS debido a la falta de resolución temporal. Sin embargo, dicha discontinuidad se encuentra bien caracterizada a partir de los datos de sísmica de refracción, donde es posible definirlo a una profundidad de 10 km en la parte NW del perfil que aumenta gradualmente hacia el SE hasta 22 km y con un contraste de velocidad de 6.5 km/s a 7.9 km/s.

En la parte central del perfil sísmico de refracción se observa un ligero buzamiento a los 15 km de profundidad con un ángulo de 8°.

El modelo de sísmica de refracción permite establecer una profundidad máxima de 60 km y valores máximos de velocidad de 8.4 km/s.

Existe una buena correlación entre los datos adquiridos mediante sísmica de gran ángulo y los datos obtenidos mediante sísmica de reflexión, ya que una vez realizada la conversión de TWTT a profundidad se encontró una similitud en los espesores para cada capa y cuenca sedimentaria entre los dos tipos de adquisición.

REFERENCIAS

Bandy, E. L., Kostoglodov, V., Hurtado-Díaz, A. y Mena, M. (1999). Structure of the southern Jalisco subduction zone, Mexico, as inferred from gravity and seismicity. Geofísica Internacional, 38, 127-136.

Bartolomé, R., Córdoba, D. y Núñez-Cornú, F. J. (2014). Informe de Campaña TSUJAL.

Eissler, H. K. y McNally, K. C. (1984). Seismicity and tectonics of the Rivera Plate and implications for the 1932 Jalisco, Mexico, earthquake. Journal of Geophysical Research, 89, 4520-4530.

Núñez-Cornú, F.J., Córdoba, D., Dañobeitia, J.J., Bandy, W. L., Ortiz-Figueroa, M., Bartolomé, R., Núñez, D., Zamora-Camacho, A., Espíndola, J.M., Castellón, A., Escudero, C.R., Trejo-Gómez, E., Escalona-Alcázar, F. De J., Suárez-Plascencia, C., Nava, A., Mortera, C., Grupo de trabajo TsuJal. (2016). Geophysical Studies across Rivera Plate and Jalisco Block, Mexico: TsuJal Project. Seismological Research Letters, 1(87), 53-72.

Tinoco-Villa, M.E., (2015). Detección y análisis de enjambres sísmicos en la corteza oceánica del sur de las Islas Marías. (Tesis de maestría). Universidad de Guadalajara, Centro de Sismología y Volcanología de Occidente, Puerto Vallarta, Jalisco. México.

Yerneni, S., Phadke, S., Bhardwaj, D., Chakraborty, S. y Rastogi, R. (2005). Imaging subsurface geology with seismic migration on a computing cluster. Current Science, vol. 88, no. 3, pp. 468-478, 264, 265, 266, 267.

Yilmaz, Ö. (2001). Seismic Data Analysis. Processing, inversion, and interpretation of seismic data. Society of Exploration Geophysicists. Segunda edición. Tulsa, Oklahoma. 2027 p.

Zelt, C.A. y Smith, R.B. (1992). Seismic traveltime inversion for 2-D crustal velocity sctructure. Geophysical Journal International, 108, p. 16-34.

Escuela de Minas de la Universidad de Colorado, en los Estados Unidos de América. http://www.cwp.mines.edu/cwpcodes/

Glosario de Schlumberger 2017. http://www.glossary.oilfield.slb.com/

APLICACIÓN DEL CLORURO DE (S)-NAPROXÉN EN LA VALORACIÓN DE LA MEZCLA RACÉMICA DE LA 3-HIDROXI-3-(2-NITROFENIL)-1-FENILPROPAN-1-ONA

Nombre del autor[28]
Nombre del autor[28]
Nombre del autor[28]

RESUMEN

Se presenta el estudio de la aplicación de un agente de resolución quiral de fácil acceso como lo es el cloruro de (S)-naproxén para la valoración de la mezcla racémica de una β-hidroxicetona derivada de la condensación aldólica entre el 2-nitrobenzaldehido y la acetofenona. Se implementó la reacción de generación del cloruro de ácido con buenos rendimientos. La esterificación del racemato con el agente de resolución generó la mezcla de diasterómeros que fue analizada mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C.

INTRODUCCIÓN

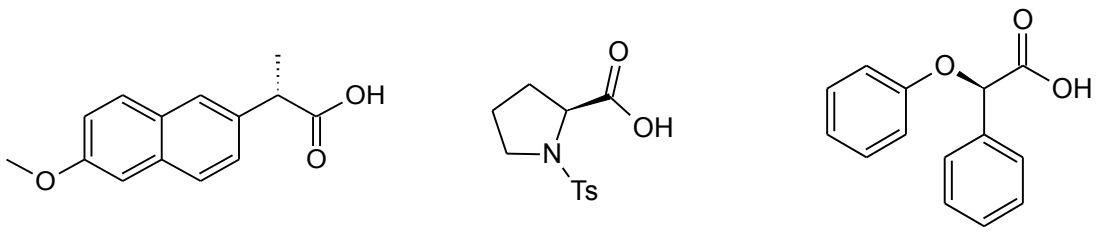
La valoración y separación de mezclas racémicas engloban a una serie de procedimientos generales empleados en la síntesis asimétrica que involucran a la inducción quiral como estrategia fundamental. Esta inducción quiral puede llevarse a cabo mediante procesos de cristalización selectiva de un enantiómero presente en una mezcla racémica, lo cual se provoca ya sea mediante el uso de solventes quirales o por la adición durante la cristalización de una especie quiral, que favorece preferentemente la precipitación de un enantiómero sobre el otro; estos son ejemplos de procedimientos fisicoquímicos cuya evolución estará determinada por la cinética de los equilibrios de precipitación de las especies quirales presentes, así como por los aspectos termodinámicos que regulan la estabilidad en disolución de los complejos diasteroméricos que se forman durante el proceso de cristalización selectiva. (Quiroga, 2007).

[28] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. carlos.lobato@ujat.mx.

Otra estrategia empleada es la derivatización química, para ello se emplea una molécula conocida como agente de resolución quiral, el cual reacciona con los componentes de la mezcla de enantiómeros. La reacción entre el agente de resolución quiral y el par enantiomérico puede generar una mezcla de diasterómeros y en este caso se trata de un procedimiento conocido como “conversión a diasterómeros”. Por otro lado, el agente de resolución quiral puede reaccionar selectivamente con uno de los dos enantiómeros que se desean separar, dejando libre al otro enantiómero; este procedimiento es conocido como “resolución cinética”. Sea que el papel del inductor quiral vaya en la dirección de una conversión a diasterómeros o bien se dirija a través de la resolución cinética, el proceso fundamental es generar especies diasteroméricas susceptibles de ser valoradas en su composición mediante métodos espectroscópicos como la Resonancia Magnética Nuclear, o bien puedan ser separadas en condiciones cromatográficas estándar o mediante procesos simples de cristalización. (Eliel y Wilen, 2008).

Existen por supuesto, diferentes agentes de resolución quiral con diversos ámbitos de aplicación, aunque en general se espera que sean química y ópticamente estables, que después de la separación puedan recuperarse fácilmente y que sean reutilizables (Juaristi, 2007). La selección adecuada de un agente de resolución quiral dependerá del grupo funcional al cual estará dirigida la reacción de derivatización que se empleará para el proceso de valoración o separación.

En este sentido, los cloruros de ácidos quirales han mostrado su eficacia cuando se emplean como agentes de resolución quiral en mezclas racémicas de alcoholes y aminas, generando en el primer caso ésteres y en el segundo amidas. Dada la reactividad del cloruro de ácido, normalmente es preparado antes de su empleo a partir del ácido correspondiente (Smith, 2016). Ejemplo de ácidos quirales que se han empleado como precursores de agentes de resolución se muestran en la figura.



(**1**) (**2**) (**3**)

(*S*)- naproxén tosilato de (*S*)-prolina ácido (*R*)-fenoxi,fenilacético

Figura 1. Estructuras de ácidos quirales empleados como precursores de agentes de resolución (Fuente: elaboración propia)

La generación del cloruro de ácido es una reacción que tiene buenos o excelentes rendimientos, siempre y cuando se sigan los procedimientos de seguridad y manejo apropiados para los reactivos de halogenación, dentro de los cuales se encuentran: el cloruro de tionilo, el pentacloruro de fósoforo y el cloruro de oxalilo. (Laird, 2013)

En el caso específico del (*S*)-naproxén (**1**), cuyo nombre IUPAC es ácido (*S*)-2-(6-metoxi-2-naftil)-propiónico, se ha empleado exitosamente en la valoración y separación de mezclas racémicas de alcoholes y aminas quirales. De esta forma Krasnov y colaboradores (2002) reportaron la preparación del cloruro de (*S*)-naproxén **4** a partir del ácido **1** empleando cloruro de oxalilo y lo aplicaron para la valoración de la mezcla racémica de derivados de tetrahidroquinolina **5** mediante la generación de las amidas diasteroméricas **6** y **7**, empleando trietilamina como catalizador tal y como se muestra en la figura 2. La determinación de las proporciones de diasterómeros **6** y **7** fue realizada mediante estudios de Resonancia Magnética Nuclear uni y bidimensional de ^{1}H y ^{13}C, señalando que se encontraban en una proporción 1:1, la separación del par de diasterómeros se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta eficiencia.

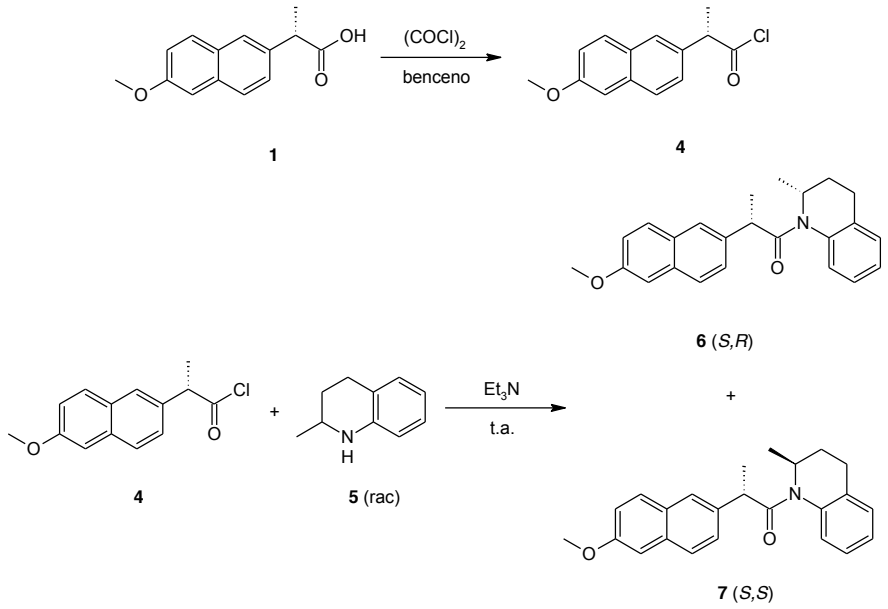


Figura 2. Preparación del agente de resolución **4** y aplicación para la valoración de la mezcla racémica **5** mediante la generación del par de amidas diasterómeras **6** y **7** (modificada de Krasnov, 2002)

En el 2015, Gruzdev y colaboradores reportaron la resolución del racemato de la benzotiazina **8**(rac), mediante la reacción diasteroselectiva con **4**, generando la amida diasterómera **9** (*S,S*) con un 99% de exceso diasteromérico, los autores puntualizaron además que el enantiómero **8**(*R*) no reaccionó con el agente de resolución, como se muestra en la figura 3. Cabe mencionar que el exceso diasteromérico fue valorado mediante estudios de Resonancia Magnética Nuclear uni y bidimensional de ^{1}H y ^{13}C, mientras que los procesos de separación se realizaron empleando cromatografía líquida de alta eficiencia.

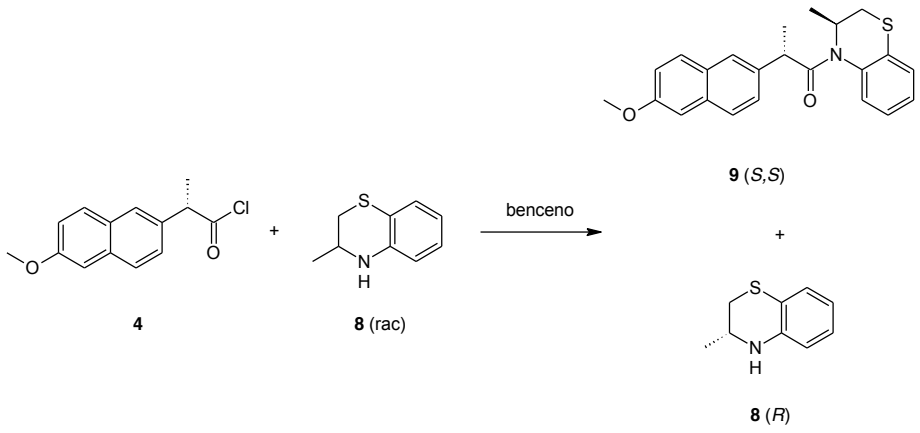
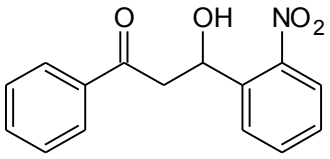


Figura 3. Resolución de la mezcla racémica **8** mediante reacción con el agente de resolución **4** (modificada de Gruzdev, 2015)

Tomando en consideración el papel del cloruro de (*S*)-naproxén como agente de valoración y resolución de mezclas racémicas, en este reporte se presenta su aplicación en la valoración de □-hidroxicetonas racémicas, tomando como estructura modelo a la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-fenilpropan-1-ona racémica (**10**) previamente sintetizada por este grupo de trabajo (Alarcón, 2014) y cuya estructura se muestra en la figura 4.



10

Figura 4. Estructura de la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-fenilpropan-1-ona racémica (**10**) empleada en este estudio (fuente: elaboración propia)

OBJETIVO GENERAL

Derivatizar la mezcla racémica de la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-fenilpropan-1-ona (10) por reacción con el cloruro de (*S*)-naproxén (4) para la obtención de la mezcla de ésteres diasteroméricos.

Valorar la aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear uni y bidimensional de ^{1}H y ^{13}C como herramienta para el análisis de la mezcla diasteromérica obtenida

MATERIALES Y MÉTODO

Aspectos generales de la metodología:

Los espectros de RMN unidimensionales de ^{1}H, ^{13}C, así como los espectros bidimensionales de correlación homonuclear (COSY) y heteronuclear (HMBC, HSQC) se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance III a una frecuencia de 600 MHz para hidrógeno y 150 MHz para carbono-13. Los desplazamientos químicos están referidos a

tetrametilsilano que fue empleado como referencia interna. Los desplazamientos químicos (□) están expresados en ppm y las constantes de acoplamiento (*J*) en Hz. La numeración usada para la elucidación espectroscópica es independiente a la nomenclatura.

Las rotaciones ópticas $[\alpha]_D^{25}$ se determinaron en un polarímetro Pekin Elmer Modelo 341 a 25°C utilizando la línea D de sodio. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Jones y no fueron corregidos.

Para la cromatografía en capa fina (CCF) se utilizaron cromatofolios Merck de sílice 60 con indicador fluorescente, detectándose los productos con luz ultravioleta a 254 y 365 nm. Para la cromatografía en columna se utilizó sílice Aldrich con tamaño de malla 70/230. Todos los reactivos empleados para la síntesis, así como para la caracterización espectroscópica fueron de grado analítico y espectroscópico respectivamente (Sigma Aldrich).

a) Síntesis de la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-fenilpropan-1-ona (**10**) racémica

La figura 5 muestra el esquema de reacción para la obtención de la □-hidroxicetona **10**.

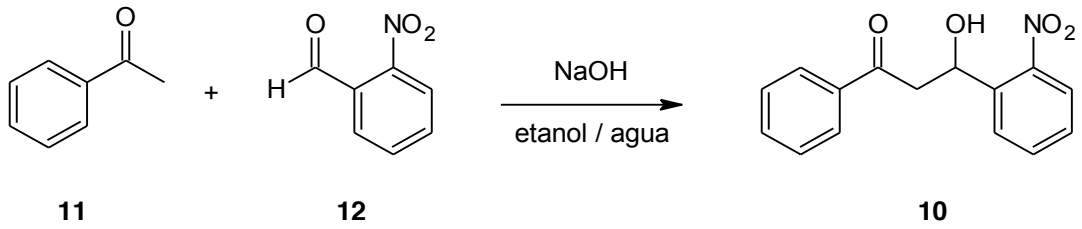


Figura 5. Esquema de reacción para la obtención del compuesto **10** (modificada de Alarcón, 2014)

Para la síntesis del compuesto **10** se efectuó una reacción de condensación aldólica entre la acetofenona **11** (1 eq) y el nitroaldehído **12** (1.2 eq), en presencia de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0.02 M (5 eq) que se mezcló a volúmenes

iguales con etanol. Esta solución se añadió lentamente a los reactivos manteniendo al matraz de reacción en un baño de hielo. Terminada la adición se dejó la reacción por un tiempo de 3.0 horas con agitación vigorosa, permitiendo que el baño de hielo llegara a temperatura ambiente por sí solo. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina (hexano:acetato de etilo, 70:30) cada 30 minutos, en contraste con la materia prima y hasta observar el consumo total de los reactivos de partida. La purificación del crudo de reacción se realizó mediante cromatografía en columna, empleando una mezcla 70:30 de hexano y acetato de etilo. El producto de reacción fue caracterizado por sus propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas.

b) Síntesis del cloruro de (S)-naproxén (**4**)

La figura 6 presenta el esquema de reacción para la obtención del compuesto **4**.

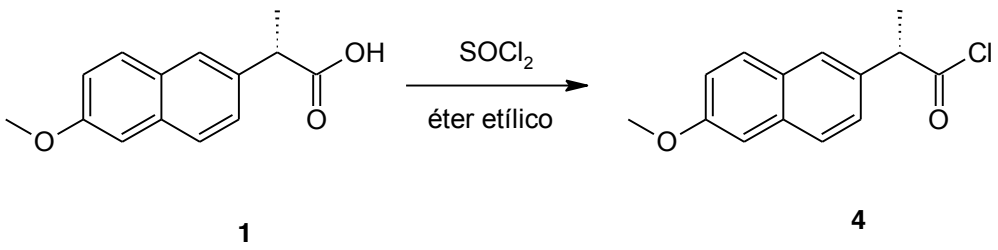


Figura 6. Esquema de reacción para la obtención del compuesto **4** (modificada de Méndez, 2018)

Se colocaron 100 mg de naproxén en un matraz redondo previsto de un agitador magnético, posteriormente se agregaron 10 equivalentes de $SOCl_2$ disueltos en 10 mL de éter etílico anhidro y se colocó en agitación vigorosa por 1 hora. La reacción se monitoreó por CCF observándose el consumo total de la materia prima, concluida la reacción se eliminó el disolvente por destilación a presión reducida en un rotoevaporador. El crudo de reacción se sometió a alto vacío por 30 minutos para eliminar residuos de disolvente y óxidos de azufre generados en la reacción. El

producto fue caracterizado por sus propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas; para continuar con la reacción de esterificación se redisolvió en tolueno anhidro.

c) Reacción de esterificación entre los compuestos **4** y **10**

En la figura 7 se presenta el esquema de reacción entre el agente de resolución quiral **4** y la □-hidroxicetona **10**.

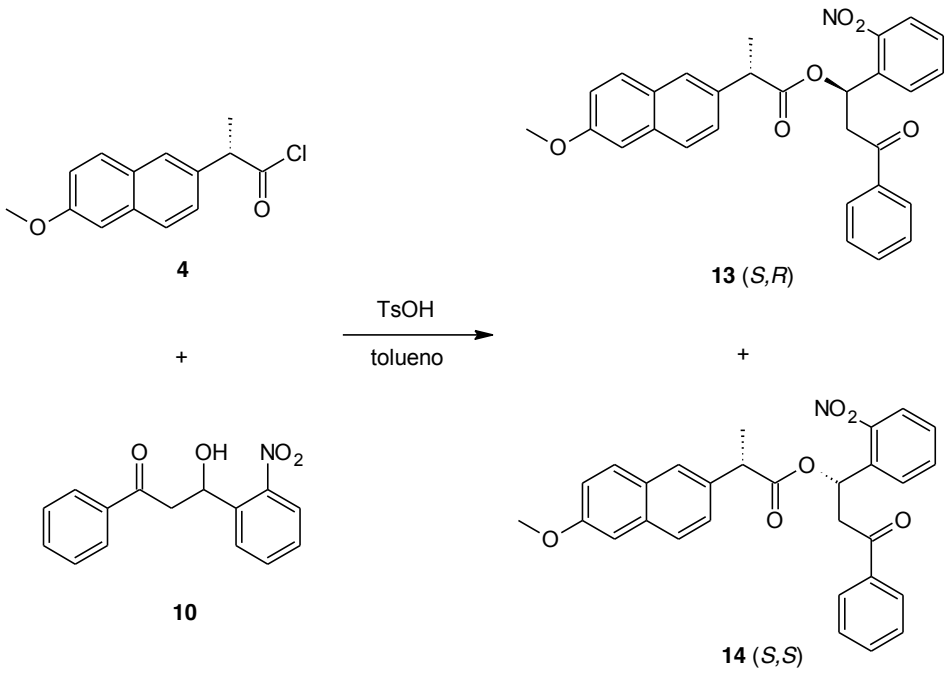


Figura 7. Esquema de la reacción de esterificación entre el agente de resolución **4** y la □-hidroxicetona racémica **10** (modificada de Méndez, 2018)

Para realizar la esterificación de la mezcla de enantiómeros se procedió de la siguiente forma, el compuesto **10** (1 eq.) se disolvió en tolueno anhidro y se inyectó directamente al matraz de reacción que contenía al agente de resolución **4** (2 eq) disuelto también en tolueno anhidro. La mezcla de reacción se colocó en un sistema de reflujo que previamente purgado para mantener una atmósfera de nitrógeno. La reacción procedió por 90 minutos en condiciones de reflujo y se observó el avance de la misma por CCF (diclorometano:metanol, 80:20) cada 30 minutos, observándose el consumo de la materia prima y la aparición de productos de reacción menos polares. No fue posible la separación por cromatografía en columna o por cristalización diferenciada, por lo que se

procedió a valorar el crudo de reacción mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

RESULTADOS

a) Síntesis de la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-fenilpropan-1-ona (**10**) racémica

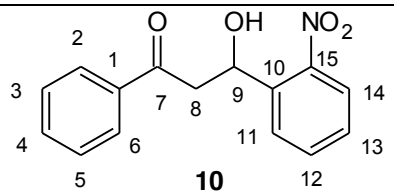
La tabla 1 muestra los resultados obtenidos para la síntesis del producto **10**.

Tabla 1. Resultados de la síntesis del compuesto **10** (fuente: elaboración propia)

Rendimiento de la reacción:	97.30 %
Apariencia del producto:	Sólido de color blanco
Punto de fusión:	125 °C
$[\alpha]_D^{25}$:	0.0

En la tabla 2 se concentran los datos de la espectroscopía por Resonancia Magnética Núclear de ^{1}H y ^{13}C del producto **10**.

Tabla 2. Señales en el espectro de ^{1}H (600 MHz) y ^{13}C (150 MHz) del producto **10**. Disolvente $CDCl_3$ (fuente: elaboración propia)



10

Posición	^{1}H □ (ppm), (I, m)*, J (Hz)	^{13}C □ (ppm)
1	---	140.48
2	8, (2H, d), 7.8	128.44
3	7.49, (3H, t), 7.8	128.86
4	7.49, (3H, t), 7.8	133.53
5	7.49, (3H, t), 7.8	128.86

6	8.00, (2H, d), 7.8	128.44
7	---	198.60
8	3.41, (1H, dd), 3.6, 16.8 3.45, (1H, dd), 7.8, 16.2	65.49
9	5.84, (1H, dd), 4.2, 3.6	133.10
10	---	137.45
11	7.93, (1H, d), 8.4	128.68
12	7.71, (1H, t), 7.5	133.65
13	7.60, (1H, t), 7.2	128.49
14	7.95, (1H, d), 8.4	124.30
15	---	148.15
OH	4.89, (1H, s)	---

I= integración, m=multiplicidad: d=doble, dd=doble de doble, q=cuarteto, s=simple

b) Síntesis del cloruro de (S)-naproxén (**4**)

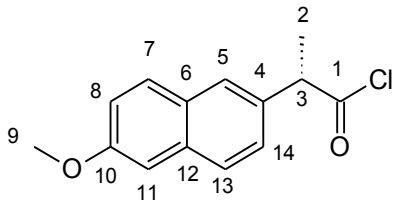
La tabla 3 presenta los resultados obtenidos en la síntesis del compuesto **4**.

Tabla 3. Resultados de la síntesis del compuesto **10** (fuente: elaboración propia)

Rendimiento de la reacción:	80.00 %
Apariencia del producto:	Sólido de color blanco
Punto de fusión:	85 °C
Observaciones	Se descompone fácilmente en presencia de humedad

La tabla 4 muestra un concentrado de la asignación de las señales de RMN de 1H y 13C del compuesto 4

Tabla 4. Señales en el espectro de ^{1}H (600 MHz) y ^{13}C (150 MHz) del compuesto **4**. Disolvente $CDCl_3$ (fuente: elaboración propia)



4

Posición	^{1}H □ (ppm), (I, m)*, J (Hz)	^{13}C □ (ppm)
1	---	181.21
2	1.50, (3H, d), 7.2	18.65
3	3.78, (1H, q), 6.9	45.78
4	---	135.40
5	7.62, (5H, d), 2.4	129.41
6	---	127.76
7	7.32, (1H, dd), 1.8, 8.4	129.84
8	7.05, (2H, dd), 2.4, 9	119.57
9	3.82, (3H, s)	55.90
10	---	158.22
11	7.02 (1H, d), 1.8	106.11
12	---	134.34
13	7.60, (1H)	129.41
14	7.05, (2H, dd), 2.4, 9	126.72

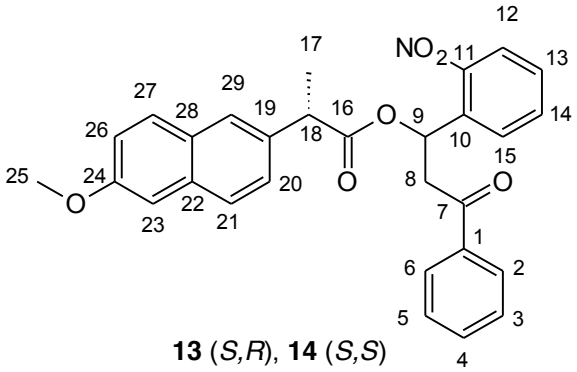
I= integración, m=multiplicidad: d=doble, dd=doble de doble, q=cuarteto, s=simple

c) Reacción de esterificación entre los compuestos **4** y **10**

La derivatización a diasterómeros por esterificación del producto **10** con el agente de resolución **4** llevó a la formación del par de diasteroisómeros **13** y **14**, con un rendimiento del crudo de reacción del 97.0 %. En la cromatografía en capa fina se observaron los dos productos esperados, pero no fue posible separarlos, por ello se decidió realizar experimentos de RMN uni y bidimensional en el crudo de reacción. Las

tablas 5 y 6 presentan respectivamente un resumen de las asignaciones de señales selectas y correlaciones homo y heteronucleares encontradas en el proceso de elucidación espectral.

Tabla 5. Asignación de señales selectas en los espectros de ^{1}H (600 MHz) y ^{13}C (150 MHz) de la mezcla de diasterómeros **13** y **14**. Disolvente $CDCl_3$ (fuente: elaboración propia)

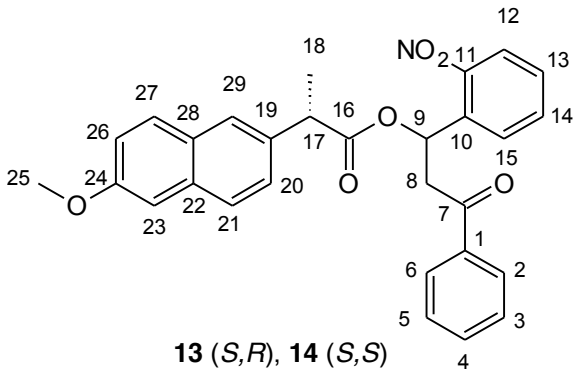


13 (*S,R*), **14** (*S,S*)

Posición	^{1}H □ (ppm), (I, m)*, J (Hz)	Posición	^{13}C □ (ppm)
H8, H8’	4.05, (2H, q), 6.9	C7	190.61
H9	5.08, (1H, dd), 6.0, 7.2,	C8	45.14
H17	1.51, (3H, d), 7.2	C9	55.32
H18	3.78, (1H, q), 7.2	C16	175.19
H25	3.84, (3H, s)		

I= integración, m=multiplicidad: d=doble, dd=doble de doble, q=cuarteto, s=simple

Tabla 6. Correlaciones homonucleares (COSY) y heteronucleares (HSQC, HMBC) encontradas en la mezcla de diasterómeros **13** y **14**. Disolvente $CDCl_3$, frecuencia de resonancia: ^{1}H (600 MHz) y ^{13}C (150 MHz) (fuente: elaboración propia)



13 (*S,R*), **14** (*S,S*)

Experimento	Correlaciones	Experimento	Correlaciones	Experimento	Correlaciones
COSY	H17, H18	HSQC	C9, H9	HMBC	C16, H17
	H8, H9		C17, H17		C16, H18
			C18, H18		C7, H2
					C7, H6

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos tanto para la síntesis del producto **10**, coinciden con lo reportado previamente por Alarcón en el 2014. La determinación de la actividad óptica concuerda con lo esperado, ya que al tener un valor de 0.00 indica que se trata de una mezcla de enantiómeros. El análisis de los espectros de RMN muestra señales que coinciden con la estructura esperada. Cabe resaltar la diferenciación en los desplazamientos químicos observada en los hidrógenos diasterotópicos de la posición 8, en donde uno de los hidrógenos se encuentra desplazado a frecuencias ligeramente más altas (3.45 ppm) muy probablemente por un efecto de desprotección del sistema de carbonilo. Igualmente la presencia de la señal simple en 4.89 ppm confirma la presencia del grupo alcohol en la estructura. Por otro lado, se identifican claramente las señales de los carbonos *ipso* de las posiciones 1, 10 y 15 en 140.48, 137.35 y 148.15 ppm respectivamente, así como la señal del carbono de carbonilo de la posición 7 desplazado a frecuencias altas en 198.60 ppm. La simetría del anillo aromático unido directamente al grupo carbonilo provocó que los carbonos de las posiciones 2 y 6, así

como los carbonos de las posiciones 3 y 5 tuvieran respectivamente desplazamientos químicos equivalentes en 128.44 y 128.86 ppm.

En el caso del compuesto **4**, las señales obtenidas en RMN coinciden con la estructura esperada, resaltando la señal doble centrada a 1.50 ppm que corresponde al metilo del centro estereogénico (posición 2), el cuarteto centrado en 3.78 ppm que corresponde al hidrógeno del metino del centro estereogénico (posición 3) y el singulete localizado en frecuencia relativamente alta en 3.82 ppm y que se asigna para el metilo del metoxilo aromático. Por otro lado en el espectro de carbono se identifica claramente la señal a frecuencia alta con un desplazamiento químico de 181.21 ppm y que corresponde al grupo carbonilo del cloruro de ácido, las señales de los carbonos *ipso* del sistema de naftaleno en 135.40 ppm (asignada a la posición 4) y 158.22 ppm (asignada a la posición 10) además de las señales de los dos grupos metilo: el grupo metoxilo más desprotegido y desplazado a frecuencias altas con un desplazamiento de 55.90 ppm y el metilo del centro estereogénico desplazado a frecuencias más bajas con un desplazamiento de 18.65 ppm.

La complejidad espectral de la mezcla de diasterómeros 13 y 14 llevó a un análisis simplificado de las señales, centrándose en la asignación de posiciones selectas dentro de la estructura. De esta forma se observó que los dos hidrógenos del metileno de la posición 8 que se encuentran desplazados a 4.05 ppm y muestran una constante de acoplamiento promediada a 6.9 Hz. Se identificó además el hidrógeno de la posición 9 desplazado a frecuencias altas con un desplazamiento químico de 5.08 ppm y que muestra acoplamiento diferenciado con los dos hidrógenos de la posición 8, mostrando dos constantes de acoplamiento ligeramente diferentes (6.0 y 7.2 Hz). Se encuentran presentes también las señales correspondientes al metino del centro estereogénico (H18) como un cuarteto centrado en 3.78 ppm y el metilo correspondiente (H17) identificado como un doble centrado en 1.51 ppm. Por último, se encontró el singulete del metoxilo en 3.84 ppm. En lo que respecta al carbono 13, se identificaron las señales correspondientes a los dos grupos carbonilo presentes en la estructura, el carbonilo de la cetona en 190.61 ppm y el carbonilo del éster desplazado a frecuencias ligeramente más bajas a 175.19 ppm. Los otros dos carbonos asignados claramente corresponden

al metileno de la posición 8 en 45.14 ppm y el metino de la posición 9 en 55.32 ppm. Las asignaciones mencionadas son consistentes con el análisis de las correlaciones homonucleares y heteronucleares encontradas en los experimentos bidimensionales que se llevaron a cabo.

CONCLUSIONES

Se corroboró la presencia del racemato en la síntesis de la 3-hidroxi-3-(2-nitrofenil)-1-fenilpropan-1-ona **10**, dado que la determinación de la actividad óptica para el producto de reacción fue cero. Se implementó un procedimiento adecuado para la obtención del cloruro de ácido **4** derivado del (*S*)-naproxén mediante la reacción del ácido correspondiente y cloruro de tionilo. Esta transformación transcurre con un rendimiento aceptable (80.00 %), siendo necesario mantener condiciones anhidras en el proceso de síntesis y en el manejo del producto de reacción para evitar su descomposición. El agente de resolución así obtenido probó su efectividad para derivatizar la mezcla de la β-hidroxicetona probada, generando los diastereoisómeros correspondientes. Sin embargo, no fue posible la separación de los mismos. A pesar de ello, la información proporcionada por el análisis mediante RMN del crudo de reacción resultó útil para la determinación de aspectos estructurales relevantes en la mezcla de compuestos obtenidos además de permitir una aproximación preliminar hacia el uso de derivados de ácidos quirales como agentes de resolución de enantiómeros.

REFERENCIAS

Alarcón, E. (2014). Síntesis y Exploración de la Adición tipo Michael en Enonas y Determinación de la Actividad Antiinflamatoria de Nitrochalconas. (Tesis de Maestría). Cunduacán: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Eliel, E. L., Wilen, S. (2008). Stereochemistry of organic compounds 8th. Ed. New York: Wiley. 1267 p.

Gruzdev, D. A.; Chulakov, E. N.; Sadretdinova, L. S.; Kodess, M. I.; Levit, G. L.; Krasnov, V. P. (2015). Synthesis of enantiomers of 3-methyl- and 3-phenyl-3,4-dihydro-

2H- [1,4] benzothiazines and their 1,1-dioxides via an acylative kinetic resolution protocol. Tetrahedron: Asymmetry. 26, 186–194.

Juaristi, E. (2007). Introducción a la Estereoquímica y el análisis conformacional. México: Porrúa-El Colegio Nacional. 352 p.

Krasnov, V. P.; Levit, G. L.; Andreeva, I.N.; Grishakov, A. N.; Charushin, V. N. and Chupakhin, O. N. (2002). Kinetic resolution of (±)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline and (±)-2-methylindoline. Mendeleev Commun., 12(1), 27–28.

Laird, T. (Ed.). March's Advanced Organic Chemistry 7th. Ed. Washington: American Chemical Society, 2013, 992 p.

Méndez, J. (2018). Valoración por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de mezclas racémicas de β-hidroxicetonas empleando cloruro de naproxéno como agente de resolución. (Tesis de Maestría). Cunduacán: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Quiroga, M. F. (2007). Estereoquímica, Madrid: Editorial Síntesis. 253 p.

Smith, M.B. (2016). Organic Synthesis 4th. Ed. New York: Academic Press.1106 p.

REACCIONES RADICALARIAS DE TRANSFERENCIA DE ÁTOMO APLICADA A LA SÍNTESIS DE 2-(2-OXO-3-FENILCICLOHEXIL)-ACETONITRILO

I.Q. Diego Díaz Bautista [29]
Dr. Ever A. Blé González[29]
Dr. Miguel A. Vilchis Reyes[29]
Dr. Luis Fernando Roa de la Fuente [29]

RESUMEN

En este trabajo se muestra la síntesis y caracterización por resonancia magnética nuclear de 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo intermediario importante para la síntesis total del alcaloide (±) galantano.

INTRODUCCIÓN

Los alcaloides de *amarillidaceae* son moléculas que han demostrado poseer actividades biológicas como antiproliferativos, antivirales y analgésicos. El primer alcaloide aislado de esta familia a partir de un extracto de *Narcissus pseudonarcissus* fue el licorano el cual demostró poseer actividades biológicas importantes.(Ghavre, Froese, Pour, & Hudlicky, 2016). Con el paso de los años se demostró que los alcaloides derivados de licorano poseían también actividad biológica y es por ello que los químicos sintéticos mostraron interés en estas moléculas y desarrollaron estrategias de síntesis para la formación del sistema tetracíclico (Esquema 1) las estrategias de síntesis reportadas se basan principalmente en la formación de los anillos D y C, el anillo B es formado comúnmente con una reacción de Bischler-Napieralsky o Pictet-Spengler.(Ghirardi et al., 2016)

[29] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Diego_diazbautista@hotmail.com.

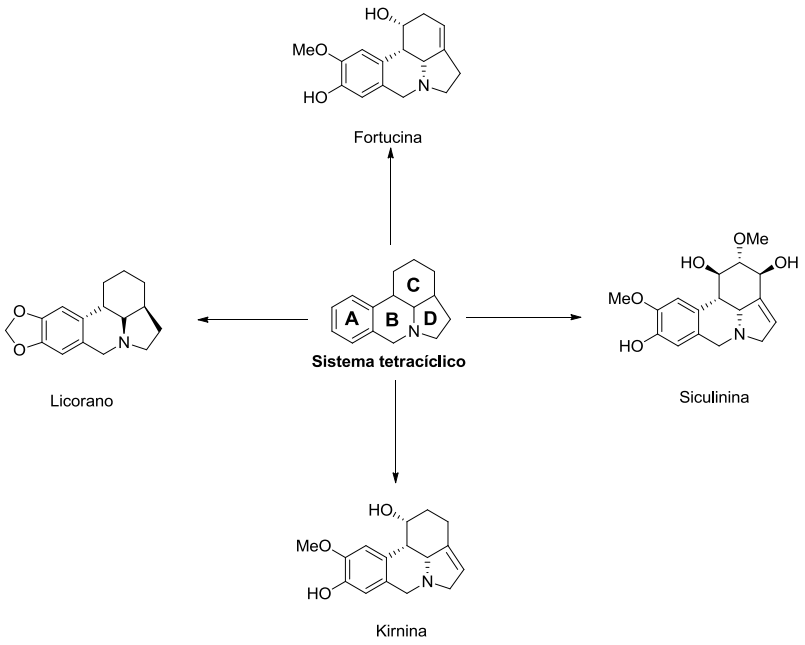


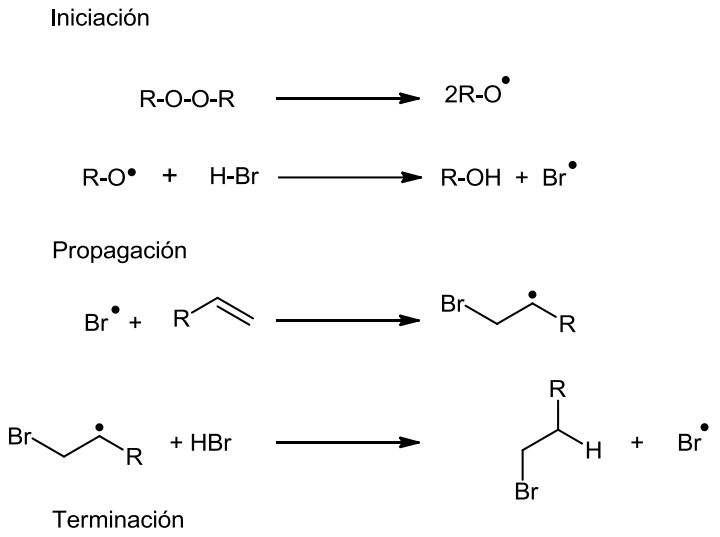
Figura 1. Alcaloides con sistema tetracíclico

Las reacciones radicalarias se han utilizado como importantes herramientas en síntesis orgánica desde su descubrimiento por Kharasch. Estas tienen la ventaja que pueden formar enlaces C-C y C-heteroátomo que de manera iónica no, además se llevan a cabo de manera suave y en medio neutro facilitando procesos de tipo *one-pot*.

Para que una reacción radicalaria de transferencia de átomo sea exitosa, requiere la presencia de un enlace relativamente débil entre el átomo de carbono y el heteroátomo o grupo que será transferido, con el fin de facilitar la iniciación.

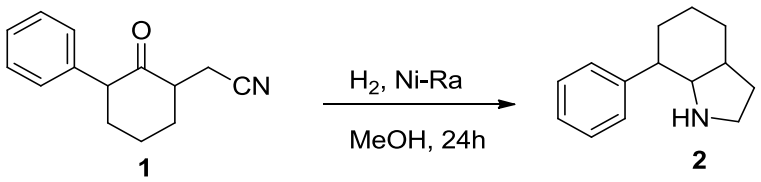
Las reacciones radicalarias se desarrollan de la siguiente manera:

El primer paso consiste en la iniciación de la reacción mediante termólisis del peróxido y sustitución homolítica con el HBr. Posteriormente, en las etapas de propagación se realizan la adición del radical Br• a la olefina y la transferencia de átomo de hidrógeno, permitiendo de esta manera un proceso en cadena.(Byers, 2001)



Esquema 1. Mecanismo general de una reacción radicalaria

Debido a lo expuesto anteriormente en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo mediante una metodología radicalaria, con la idea de aprovechar la química del nitrilo y carbonilo ya que se puede observar que mediante una reducción y ciclación intramolecular se forma el anillo D del núcleo de alcaloides presentados en la Figura 1.



Esquema 2. Reducción de nitrilo

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar 1-acetoxi-6-fenilciclohexeno a partir de 2-fenilciclohexanona.

Sintetizar 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo mediante la reacción radicalaria de transferencia de átomo.

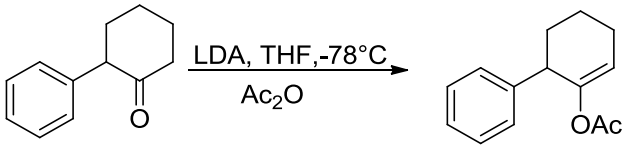
Caracterizar por RMN-^{1}H y ^{13}C.

MATERIALES Y MÉTODO

De acuerdo con el análisis retrosintético del Esquema 3, la síntesis de 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo se puede llevar a cabo en 2 pasos:

1) El nitrilo podría ser generado a través de una secuencia radicalaria-iónica entre el enol y yodoacetonitrilo.
2) El enol podría ser preparado a partir de 2-fenilciclohexanona y anhídrido acético, los cuales están disponible comercialmente.

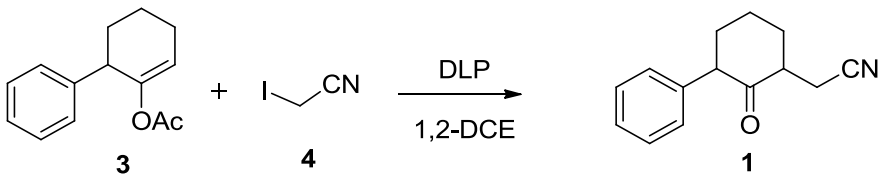
- Síntesis de 1-acetoxi-6-fenilciclohexeno



5 **3**

La formación del acetato de enol se lleva a cabo haciendo una modificación a la metodología reportada en la literatura.(Eames, Coumbarides, Suggate, & Weerasooriya, s. f.) A un matraz de dos bocas con agitador magnético en atmosfera de N_2 se adiciona 1.5 mL de THF seco y 0.16 mL (1.148 mmol, 2 eq) de diisopropilamina. El matraz se enfria a -78°C y se agrega gota a gota 0.344 mL de n-BuLi (0.861 mmol, 2.5 M, 1.5 eq) la solución se agita por 30 min en atmosfera de N_2, transcurrido ese tiempo se añadia una solución de 2-fenilciclohexanona (100 mg, 0.574 mmol, 1 eq) en 1.37 mL de THF seco gota a gota vía cánula. Después de agitar la reacción por 30 minutos se adiciona lentamente 0.108 mL (1.148 mmol, 2 eq) de anhídrido acético. La reacción se dejó en agitación por 1.5 horas hasta temperatura ambiente. Al finalizar la agitación una solución de NH_4Cl (1 mL) se adiciona y el disolvente se elimina presión reducida. La extracción se lleva a cabo utilizando acetato de etilo (3x10mL) y posteriormente se concentra a vacío. La purificación se lleva a cabo por cromatografía flash en gel de sílice.

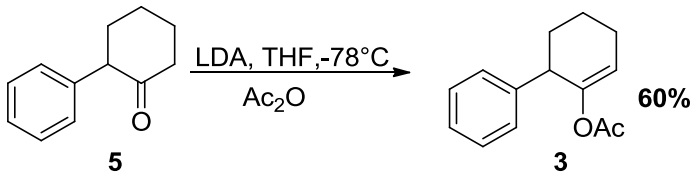
- Síntesis de 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo.



La metodología presentada fue trabajada por grupo de investigación en el año 2015.(Peralta-Hernández, Blé-González, Gracia-Medrano-Bravo, & Cordero-Vargas, 2015) Una solución de yodo acetonitrilo (0.932 mmol) y acetato de enol (0.466 mmol) en 1,2-dicloroetano (2.33 mL) se calienta a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 15 min. Después, se añade 0.3 mol de peróxido de dilauroílo (DLP) cada 1.5 horas hasta completar 1.2 mol, la reacción se detiene hasta la desaparición completa de la materia de partida (monitoreo por CCF). El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna flash (gel de sílice y una capa corta de alúmina básica en la parte superior de la columna).

RESULTADOS

Tabla 1. Síntesis del 1-acetoxi-6-fenilciclohexeno.



Experimento	n-BuLi	DIPA	Ac_2O	Acetato de isopropenilo	Tiempo (h)	Rendimiento
1	1.1 eq	1.2 eq	-	1.1 eq	3	Mp
2	1.2 eq	1.4 eq	-	1.2 eq	3	Mp
3	1.4 eq	1.6	-	2 eq	3	Mp

		eq				
4	2 eq	3 eq	-	3 eq	5	Mp
5	1.1 eq	1.2 eq	2 eq	-	3	35%
6	1.2 eq	1.4 eq	3 eq	-	3	40%
7	1.4 eq	1.6 eq	3 eq		2.5	45%
8	1.5 eq	2 eq	2 eq	-	2	60%
9	2 eq	3 eq	2 eq		2	60%

Como podemos observar en la tabla 1 siguiendo la metodología original reportada por Eames y colaboradores se trató de obtener el producto deseado utilizando acetato de isopropenilo, sin embargo la reacción no procedió con este agente acilante entonces se revisó de nuevo la bibliografía y se encontró que anhídrido acético también se ha utilizado en este tipo de reacciones con mejores resultados.(Rasmussen, 1977) Al notar en el experimento 5 que se formaba el producto deseado se variaron las condiciones de reacción hasta que el acetato de enol sintetizó con un rendimiento de 60% como lo muestra el experimento 8.

A continuación se muestran los espectros de RMN-^{1}H y ^{13}C:

En el espectro de RMN-^{1}H se corroboró observando δ= 5.63 (td, 1H), esto indica la presencia del doble enlace en la posición deseada además otra señal esperada se ubica en δ= 3.73 (t, 1H) y por último la señal hallada en δ=1.85 (s, 3H) nos confirma el producto de acetilación, el resto de las señales concuerda con lo reportado. (Adam & Andrieux, s. f.)

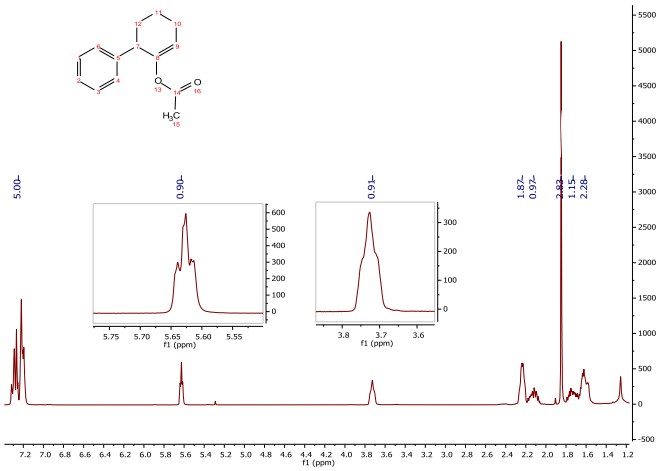


Figura 2. Espectro de RMN-^{1}H de 1-acetoxi-6-fenilciclohexeno.

En el espectro de carbono se confirmó la presencia del acetato de enol debido a la desaparición de la señal característica del carbonilo de cetona δ=210 y a la aparición de la señal δ=170 para el carbono del éster, además las señales de δ=116 y 148 corroboran la presencia del doble enlace. El resto de las señales concuerda con lo reportado por Adam.

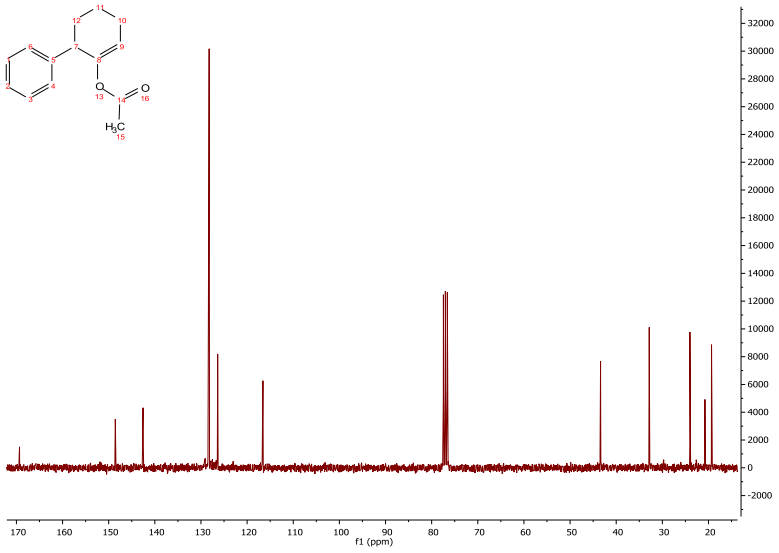
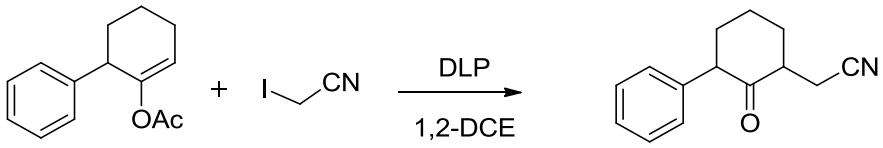


Figura 3. Espectro de RMN-^{13}C de 1-acetoxi-6-fenilciclohexeno.

Tabla 2. Síntesis de 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo.



Enol	IMeCN	DLP	Tiempo	Rendimientos
1 eq	2 eq	1.2	8 h	66%
1 eq	2 eq	1.5	10 h	55%

Con la metodología trabajada por el grupo de investigación en 2015 se utilizaron las condiciones originales con la cual se obtuvieron rendimientos aceptables del 66%, se decidió explorar con más tiempo de reacción y adicionar mayor cantidad de iniciador radicalario sin embargo se observó que el rendimiento disminuyó debido probablemente a la formación de subproductos. La formación de un centro quiral produjo diastereoisómeros que pudieron ser separados por cromatografía flash en una relación 2.5:1.

En el espectro de protón mostrados abajo se puede observar la señal con δ= 3.89 nos muestra que integra para 1H mostrando un doble de dobles con J=5.5, 3 Hz este hidrógeno probablemente en la posición bencílica, siguiendo con el análisis la señal encontrada con desplazamiento de δ= 2.78 integra para 1H, tiene unas constantes de acoplamiento J=13.2, 7.9, 5.4 posee una multiplicidad de doble de doble de triples, la señal que se encuentra adyacente con desplazamiento entre δ= 2.63-2.69 integra para 2H y se logran apreciar únicamente multipletes, en la región del espectro con desplazamiento δ=2.40 se deja ver un doble de dobles con J=17.1,7.9, por otra parte en δ=2.30 Hz existe un aparente doble de doble de triples con J=9.8,8.3,4.9 Hz que integra para 1H,la señal encontrada en δ=2.10 que integra para 1H y tiene J= 14.1,12.8,5.6,4.1 tiene una multiplicidad de doble de doble de doble de dobles, continuando con en análisis se encuentran 2 multipletes que integran para 1H cada uno y se encuentran con desplazamiento δ=2.02 y 1.87 por último podemos observar un cuarteto de dobles con J=12.7,4.2 y desplazamiento de δ=1.61 que integra para 1H. Las señales de la

región de aromáticos concuerdan perfectamente con lo esperado y de esta manera podemos convencernos que están todos los hidrógenos de la molécula esperada.

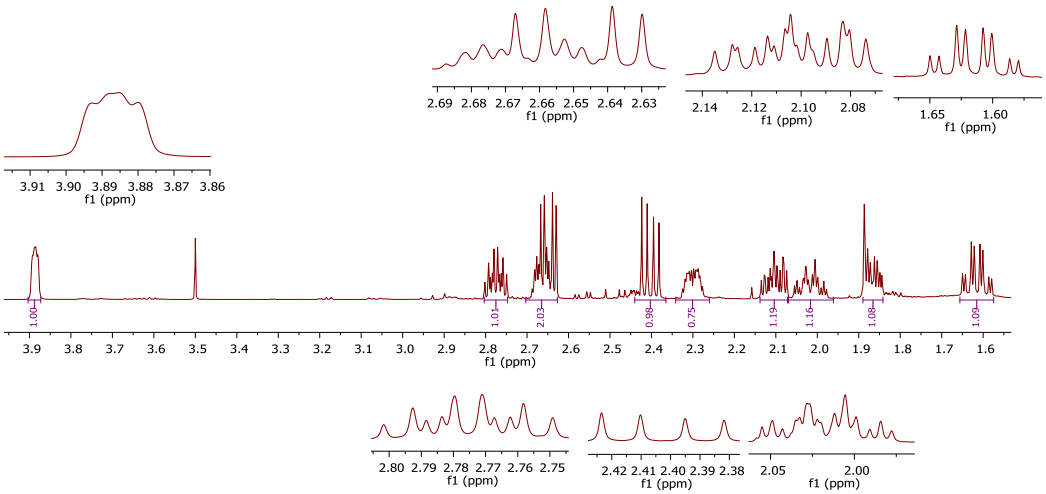


Figura 4. Espectro de RMN-^{1}H de 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo.

Podemos observar en el espectro de carbono 13 mostrado en la parte de abajo la señal con desplazamiento de δ=209, esto indica la presencia del carbonilo de cetona esperado y esto concuerda con la desaparición de la señal δ=170 del éster además de la aparición de la señal δ=118 que confirma la presencia del nitrilo y por último la desaparición de la señal con desplazamiento δ=148 que indicaba la presencia del carbono del doble enlace. El resto de las señales corresponden a 2 CH y 4 CH_2 que corresponden a la estructura esperada lo que indica que la secuencia radicalaria-iónica fue exitosa.

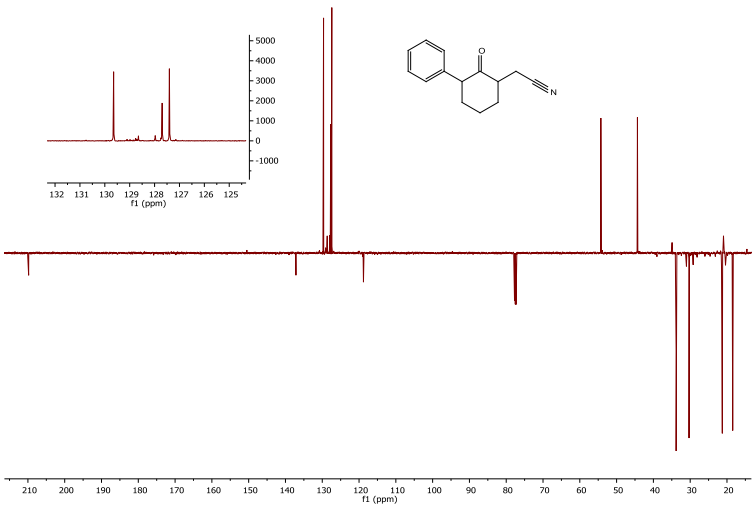


Figura 5. Espectro de RMN-DEPTQ de2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo.

Una vez sintetizado 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo se pretende demostrar su utilidad como sintón para síntesis de alcaloides de origen natural.

CONCLUSIONES

Se sintetizó 2-(2-oxo-3-fenilciclohexil)-acetonitrilo mediante una secuncia radicalaria con rendimientos moderados.

Se caracterizó por RMN-1H y 13C.

REFERENCIAS

Ghavre, M., Froese, J., Pour, M., & Hudlicky, T. (2016). Synthesis of Amaryllidaceae Constituents and Unnatural Derivatives. Angewandte Chemie International Edition, 55(19), 5642-5691.

Ghirardi, E., Griera, R., Piccichè, M., Molins, E., Fernández, I., Bosch, J., & Amat, M. (2016). Stereocontrolled Access to Enantiopure 7-Substituted cis - and trans - Octahydroindoles. Organic Letters, 18(22), 5836-5839.

Byers, J. (2001). Atom Transfer Reactions. En P. Renaud & M. P. Sibi (Eds.), Radicals in Organic Synthesis (pp. 72-89). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH.

Eames, J., Coumbarides, G. S., Suggate, M. J., & Weerasooriya, N. (s. f.). Investigations into the Regioselective C-Deuteration of Acyclic and Exocyclic Enolates. European Journal of Organic Chemistry, 2003(4), 634-641.

Peralta-Hernández, E., Blé-González, E. A., Gracia-Medrano-Bravo, V. A., & Cordero-Vargas, A. (2015). A practical free-radical approach to 1,4-dicarbonyl compounds. Tetrahedron, 71(15), 2234-2240.

Rasmussen, J. (1977). O-Silylated Enolates - Versatile Intermediates for Organic Synthesis (Vol. 1977).

Adam, g., & Andrieux, j. (s. f.). Decomposition acido-catalysee d'azides ertiaires benzo~y~lobuteniques. nouvelle methode de synthese du noyau indolique par extension du cyclet', 9.

REACCIÓN DE UGI DE TRES COMPONENTES, UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Rh-Sn

L.Q María Anita Puga Hernández[30]
Dr. Ignacio Cuauhtémoc López[30]
Dr. Miguel Ángel Vilchis Reyes[30]
Dra. Nancy Romero Ceronio[30]
Dr. Cuauhtémoc Alvarado Sánchez[30]

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de una nueva metodología para la síntesis de la *N*-bencil-2-fenil-2-(fenilamino)acetamida **4**, utilizando las condiciones de la reacción de Ugi de tres componentes y catalizadores bimetálicos. Durante la optimización, se probaron 6 diferentes catalizadores bimetálicos y se encontró que el mejor para esta reacción fue RhSn-Ce5%. De acuerdo a los estudios de RMN ^{1}H, el compuesto **4** fue obtenido en 96 % de conversión y un rendimiento del 70 % después de su purificación.

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de nuevas reacciones, capaces de formar múltiples enlaces en una sola etapa, con buenos rendimientos globales y respetando además el medio ambiente, se ha convertido en un gran reto para los químicos orgánicos. Las reacciones multicomponente (RMC's) son reacciones en las que participan al menos tres componentes, y se obtiene un solo producto final. Este tipo de reacciones se acercan mucho a los criterios de una síntesis "ideal", pues presentan múltiples ventajas en términos de tiempo, costos, seguridad, eficiencia, simplicidad experimental y economía atómica. Las RMC´s también permiten desarrollar procesos sistemáticos que conducen a un gran número de moléculas estructuralmente relacionadas en un tiempo relativamente corto, mediante la química combinatoria, por lo que este procedimiento fue rápidamente adoptado por las industrias farmacéuticas para el desarrollo de nuevos

[30] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. calvarados09@gmail.com.

fármacos. Se implica en ellas además, el uso de grupos funcionales diversos como los isonitrilos (R-N≡C).

En 1959 el químico alemán Ugi, dio a conocer una reacción multicomponente que implicaba la reacción entre un ácido carboxílico, una amina, un carbonilo (aldehído o cetona) y un isocianuro, a dicha reacción se le denomina: reacción de Ugi de cuatro compontes (Ugi-4CR). Hoy en día, la reacción puede realizarse con más de cuatro especies y hay ejemplos extraordinarios en los que se utilizan hasta ocho reactivos de partida. Además, el uso de diferentes tipos de materiales de partida tales como los derivados de nitrofenol, ha permitido la preparación de moléculas con alta complejidad. La reacción de Ugi de tres componentes (Ugi-3CR) utilizada en este trabajo, es una variación de la Ugi-4CR, en la que el ácido orgánico es reemplazado por un ácido mineral o de Lewis.

Las reacciones multicomponente han acompañado al campo de la química orgánica desde los primeros días, sobre todo en la química heterocíclica, pero su importancia no fue reconocida hasta que los trabajos fundamentales de Ugi y Passerini fueron presentados. Existen diversas e importantes metodologías en síntesis orgánica, basadas en el uso de RMC's, por ejemplo: la síntesis de aminoácidos de Stecker (1850), la síntesis de dihidropiridinas de Hantzsch (1882), la síntesis de dihidropirimidinas de Hantzsch (1891), la reacción de Mannich (1912), entre otras. Todas estas han sido ampliamente explotadas en la química combinatoria y medicinal, y a pesar de que fueron descubiertas hace más de un siglo, siguen siendo hoy en día las metodologías de elección para la preparación de los compuestos mencionados (ver Esquema 1). En los últimos años, las RMC's más usadas han sido las que se basan en el uso de isonitrilos, ya que estos compuestos son inigualables para la generación de diversidad química (síntesis orientada a la diversidad, DOS).

conversión de 60% después de 8 h (Tabla 2, no. 19). Desafortunadamente, cuando la misma reacción se repitió con 10% de catalizador, no se observó formación de producto (Tabla 2, no. 20), ni cuando se llevó a cabo a temperatura ambiente por 24 horas (Tabla 2, no. 22). Finalmente, el análisis de la Tabla 2 muestra que las mejores condiciones de la reacción se dieron a 50 °C en metanol, o a relujo de tolueno, con una carga de 5% del catalizador **F**. Esto podría indicar que los catalizadores **A**-**E** poseen una acidez muy alta para catalizar la reacción. Una vez encontradas las condiciones óptimas de reacción, se realizó la síntesis de *N*-bencil-2-fenil-2-(fenilamino)acetamida **4**, la formación del compuesto se confirmó mediante espectroscopía de RMN ^{1}H y DEPTQ (^{13}C). Las señales de RMN ^{1}H que corresponden a nuestro producto, se describen en la Tabla 2, donde se muestran los valores de los desplazamientos químicos y la asignación de dichas señales, las cuales pueden observarse en el espectro de la Figura 1.

Tabla 2. Asignación de las señales del espectro de RMN-^{1}H (600 MHz, $CDCl_3$) del compuesto **4**

δ(ppm)	***J* (Hz)**	**Asignación**
4.32	(dd, 1H, *J* = 15, 5.4)	H-1
4.48	(dd, 1H, *J* = 15, 5.4)	H-1
4.47	(sa, 1H)	N-H amina
4.73	(m, 1H)	H-3
6.57	(d, 2H, *J* = 7.8)	H-5, 5’
6.74	(t, 1H *J* =7.2)	H-7
6.93	(m, 1H)	H-13
7.06	(d 2H *J* = 7.2)	H-11, 11’
7.12	(t, 2H *J* =7.8)	H-6, 6’
7.19	(m, 3H)	H-12, 12’, 10
7.32	(t, 2H, *J* = 7.2)	H-9, 9’
7.37	(d, 2H, *J* = 7.2)	H-8, 8’

En 4.32 ppm y 4.48 ppm se observa la señal de los protones que pertenecen al carbono metilénico y se asignan como H-1, en 4.47 ppm se encontró la señal del protón de la amina. Así mismo, en 4.73 se observa un multiplete que corresponde al protón del carbono terciario asignado como H-3, finalmente en la región de 6.57 ppm a 7.37 ppm aparecen las señales correspondientes de los protones de los anillos aromáticos.

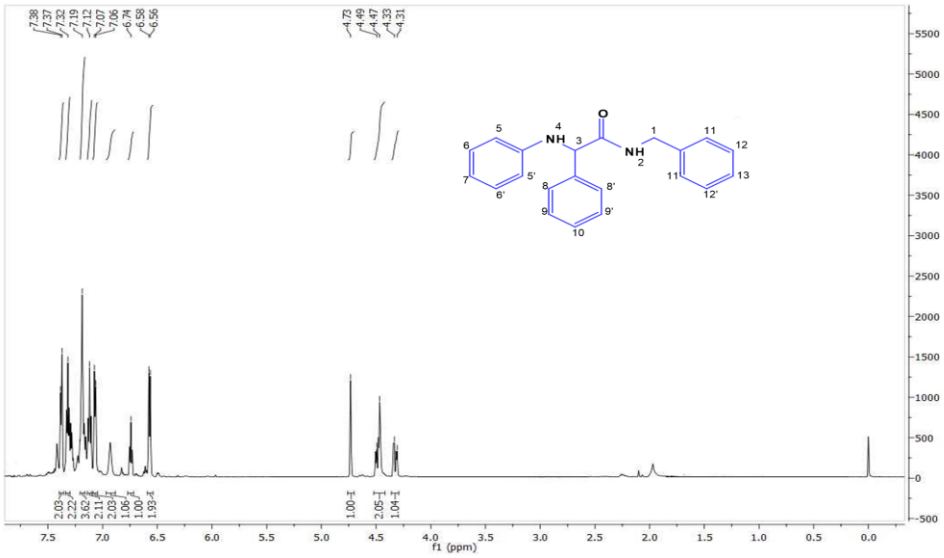


Figura 1. Espectro de RMN-1H de *N*-benzil-2-fenil-2-(fenilamino)acetamida **4**

En la Tabla 3 y en la Figura 2, se muestran las señales de DEPTQ (^{13}C) correspondientes al compuesto **4**. En 171.17 ppm se observa la señal correspondiente al carbono del carbonilo, dicha señal confirma la formación de la α-aminoamida deseada y es asignada a C-2. En 146.54 ppm se encuentra una señal que corresponde al enlace C-N, asignada a C-4. En la región de 138.78 a 113.89 ppm se observan las señales de los carbonos aromáticos, la señal que aparece en 64.5 ppm corresponde al carbono terciario y se asigna a C-3. Finalmente, otra señal característica de nuestro compuesto es la que aparece en 43.7 ppm y se asigna al metileno en C-1.

Tabla 3. Asignación de las señales del espectro de DEPTQ (^{13}C, 600 MHz, $CDCl_3$) del compuesto **4**	
δ(ppm)	**C no**
171.17	2
146.54	4
138.78	8
137.91	12
129.34	6
129.27	9
128.65	13
128.63	11
127.54	10
127.47	15
127.37	14
119.22	7
113.89	5
64.33	3
43.57	1

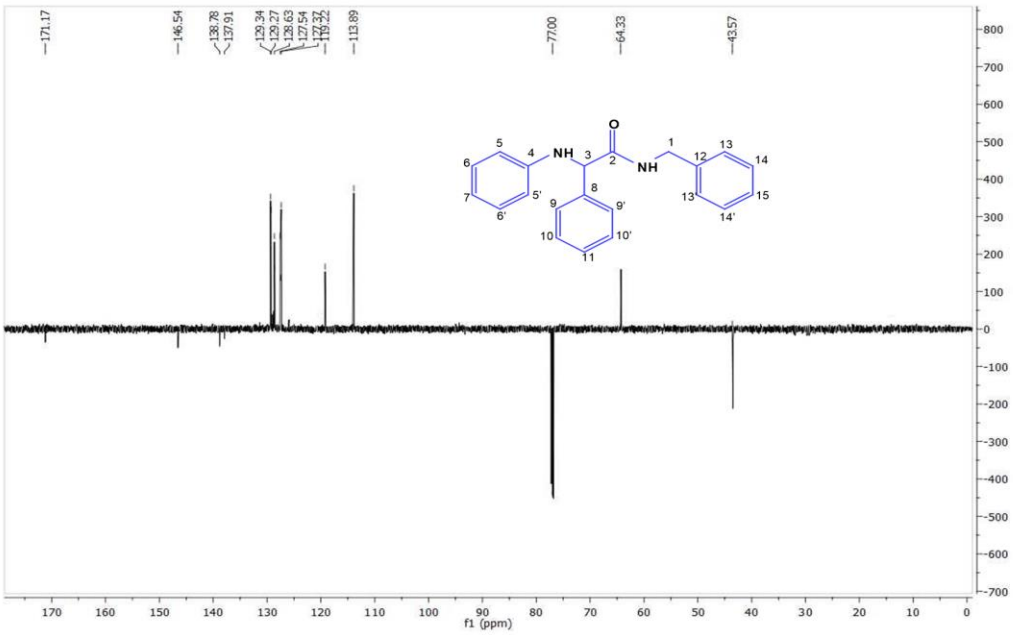


Figura 2. Espectro de DEPTQ (^{13}C) de *N*-benzil-2-fenil-2-(fenilamino)acetamida **4**

CONCLUSIONES

Se logró desarrollar una metodología alterna para la síntesis de *N*-benzil-2-fenil-2-(fenilamino)acetamida **4** a partir de una reacción multicomponente, lo cual nos da la pauta para que a través de este tipo de reacciones podamos sintetizar estructuras más complejas en un solo paso, a la vez que favorecerá la economía atómica, permitiendo coincidir con algunos de los principios de la química verde.

Se encontraron las condiciones óptimas para la síntesis de nuestro producto **4** haciendo uso de un catalizador compuesto por Rodio y Estaño (F) en una conversión de 96%.

La obtención de **4** y el desarrollo de esta metodología**,** nos permitirá sintetizar compuestos diversos químicamente, que pudieran poseer interesantes actividades biológicas.

REFERENCIAS

List, S. C. P. B. (2008). Catalytic Three-Component Ugi Reaction. Angew Chem Int. 47, 3622 –3625.

Tahereh Ahmadi, G. M. Z., Parisa Gholamzadeh, Hoda Mollabagher. (2017). Recent advances in asymmetric multicomponent reactions (AMCRs). Tetrahedron: Asymmetry report number XX, 1-17. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2017.04.002.

Raquel P. Herrera, E. M.-L. (2015). Multicomponent Reacctions: concepts and aplications for design and synthesis (Wiley Ed.).

Zhu J, B. H. (2005). Multicomponent Reactions (W.-V. Weinheim Ed. 1 Ed. ed.). Ameer F. Zahoor, S. T. a. U. K. (2011). A straightforward approach towards combined α-amino and α-hydroxy acids based on Passerini reactions. Beilstein J. Org. Chem., 7, 1299–1303. doi:doi:10.3762/bjoc.7.151.

Ebrahim Soleimani, M. Z., Neda Ghasemi, Behrouz Notash. (2013). Isocyanide-based multicomponent reactions: synthesis of 2-(1-(alkylcarbamoyl)-2,2-dicyanoethyl)-N-

alkylbenzamide and 1,7-diazaspiro[4,4]nonane-2,4-dione derivatives. Tetrahedron, 69, 9832-9838.

Tao Yue, M.-X. W., De-Xian Wang, Géraldine Masson, and Jieping Zhu. (2009). Brønsted Acid Catalyzed Enantioselective Three-Component Reaction Involving the a Addition of Isocyanides to Imines. Angew. Chem. Int. Ed., 48, 6717 –6721. doi:10.1002/anie.200902385.

Laurent El Kaïm, L. G., Julie Oble, Simon Wagschal. (2009). Three-component Ugi–Smiles couplings of cyclic imines. Tetrahedron Letters, 50, 1741–1743. doi:10.1016/j.tetlet.2009.01.145.

Dömling, A. (2000). The discovery of new isocyanide-based multi-component reactions. Current Opinion in Chemical Biology, 4, 318–323.

Haruka Shimizu, M. O., and Shu Kobayashi. (2005). Several reactions of tantalum-imine complexes with isocyanates, a hydrazone, and imides. ARKIVOC, vi, 480-494.

PREPARACIÓN DE COMPUESTOS 1,4-DICARBONILICOS MEDIANTE UNA SECUENCIA RADICALARIA-IÓNICA

L. Q. Selenia Carolina Reyes Vargas[31]
Dr. Ever A. Blé González[31]
Dr. Cuauhtemoc Alvarado Sánchez[31]
Dra. Nancy Romero Ceronio[31]

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de derivados de compuestos 14-dicardonilicos basados en una secuencia radicalaria-iónica, partiendo de la formación de enoles de acetato con diferentes sustituyentes en anillos aromático, todos estos derivados de acetofenona.

INTRODUCCIÓN

Los 1,4-dicarbonilicos pueden ser utilizados como compuestos de partida, bloques de construcción para moléculas biológicas o intermediarios en diversas reacciones de síntesis orgánica (Esumi, Suzuki, Nishimoto, & Yasuda, 2016) ; son importantes precursores para la preparación de diversos compuestos heterocíclicos tales como: pirroles que son formados por reacción de amoniaco o aminas primarias (Kürti & Czakó, 2005), furanos obtenidos por deshidratación en medio ácido (Amarnath, 1995), tiofenos por reacción de sulfuro fosforo (Mortensen et al., 2001); así como también para la preparación de lactonas (Ohkuma, 1990), β-lactámas (penicilina y cefalexina) e isoquinolinas (Short & Mjalli, 1997). Se han desarrollado varios métodos sintéticos para proporcionar los compuestos 1,4-dicarbonilicos algunos han sido por medio de reacciones catalizadas con complejos de cobre (Huang, Yan, Zhao, & Shen, 2005), extensiones de cadena a partir de β-cetoesteres acíclicos (Xue, Liu, Li, & Guo, 2005) o por síntesis de homomalónica utilizando metales de transición como catalizadores (Aoki, Fujimura, & Nakamura, 1989). Por otra parte, se reportan trabajos donde se

[31] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. selcar.varey@mail.com.

emplean radicales para la formación de compuestos 1,4-dicarbonilicos tales como procesos radicalarios en reacciones cruzadas mediante la fusión de carbenos a bases de Cu (Jiang et al., 2015); en una de las aplicaciones más recientes desarrollaron una nueva secuencia radicalaria-iónica para la formación de compuestos 1,4-dicarbonilicos utilizando acetatos de enol como aceptores radicalarios con compuestos yodados como precursores utilizando Et_3B o DLP como iniciadores (Peralta, Blé, Gracia, & Cordero, 2015) .

OBJETIVO GENERAL

Realizar la síntesis de 1,4-dicarbonilicos utilizando una secuencia radicalaria-iónica.

Sintetizar los derivados de 4-oxobutanoato de etilo.

Caracterizar los 4-oxobutanoato de etilo por medio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

MATERIALES Y MÉTODO

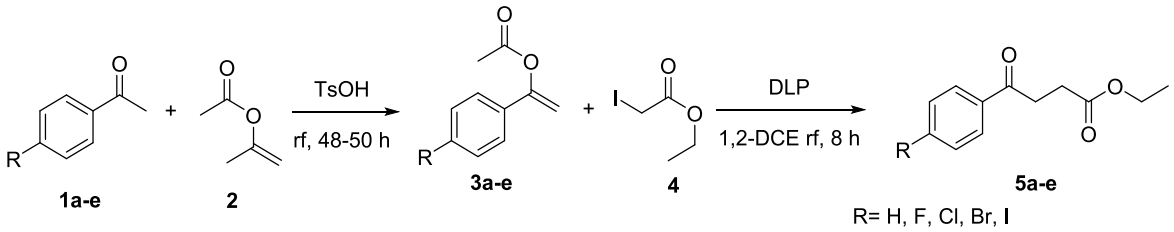


Figura 1. de síntesis de 1,4-dicarbonilicos.

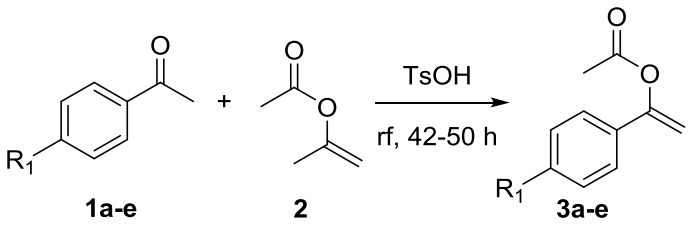
El primer paso en la síntesis de 1,4-dicarbonilicos (figura1) es la preparación de los acetatos de vinilos, éstos se preparan utilizando los procedimientos reportados en la literatura (Peralta et al., 2015, p. 2238). A una mezcla de la acetofenona **1a-e** (1 mmol) y acetato de isopropenilo **2** (5 mol) se añade ácido *p*-toluenosulfónico (TsOH, 0.07 mmol). La mezcla resultante se somete a reflujo durante un tiempo de 48 a 50 horas y después se enfría a temperatura ambiente. El disolvente se evapora a presión reducida. Posteriormente se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se lava con H_2O (3

veces), se seca con Na_2SO_4 y se concentra a vacío. El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna.

Una vez preparados los acetatos de vinilos, se lleva a cabo una secuencia radicalaria iónica para la preparación de los derivados de compuestos 1,4-dicarbonilicos. Una solución del compuesto yodoacetato de etilo **2** (2 mmol) y el acetato de enol correspondiente **3a-e** (1 mmol) en 1,2-dicloroetano (4 mL) se calienta a reflujo bajo atmosfera inerte durante 15 min. Después, se añade (0.3 mol) de peróxido de lauroílo (DLP) cada 1.5 horas hasta la desaparición completa de la materia prima (se monitorea por CCF). El disolvente se remueve a presión reducida, enseguida al crudo de reacción se le adiciona acetonitrilo, la fase orgánica se lava con hexano (2 x 40 mL) y el disolvente se concentra al vacío. El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna flash (gel de sílice y una capa de alúmina básica en la parte superior de la columna).

RESULTADOS

Como primer paso se prepararon diversos acetatos de fenil vinilos los cuales se utilizaron como aceptores para la reacción de secuencia radicalaria-iónica, donde las acetofenonas **1a-e** fueron tratadas con acetato de isopropenilo **2** en TsOH como catalizador. Los acetatos de vinilo fueron preparados de acuerdo a la literatura (figura 2). Se observó que los tiempos de reacción variaban de acuerdo al átomo sustituido que poseía cada acetofenona debido a su electronegatividad de los sustituyentes en el anillo aromático desactivan al anillo y reacción procede como más lentitud.



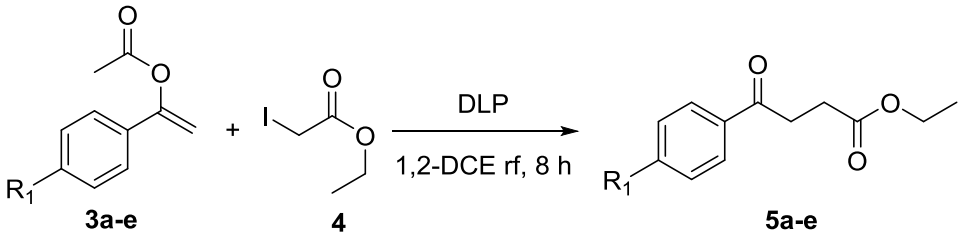
1a-e **2** **3a-e**

1a R= H
1b R= F
1c R= Cl
1d R= Br
1e R= I

3a R= H, %R= 51%
3b R= F, %R= 45%
3c R= Cl, %R= 92%
3d R= Br, %R= 85%
3e R= I, %R= 66%

Figura 2. Síntesis de aceptores radicalarios.

Una vez que se obtuvieron los acetatos de enol se llevó acabo la reacción de los compuestos 1,4-dicarbonilicos para la realización de esta reacción se procedió la preparación del yodo acetato de etilo el cual fue utilizado como precursor para la secuencia radicalaria-iónica al igual se empleó DLP como iniciador donde los rendimientos de reacción fueron favorables (figura 3) donde se observó que la reacción por medio de radicales no afecto a los átomos sustituyentes halogenados.



3a R= H
3b R= F
3c R= Cl
3d R= Br
3e R= I

5a R= H, %R= 52%
5b R= F, %R= 72%
5c R= Cl, %R= 62%
5d R= Br, %R= 60%
5e R= I, %R= 47%

Figura 3. Preparación de compuestos 1,4-dicarbonilicos.

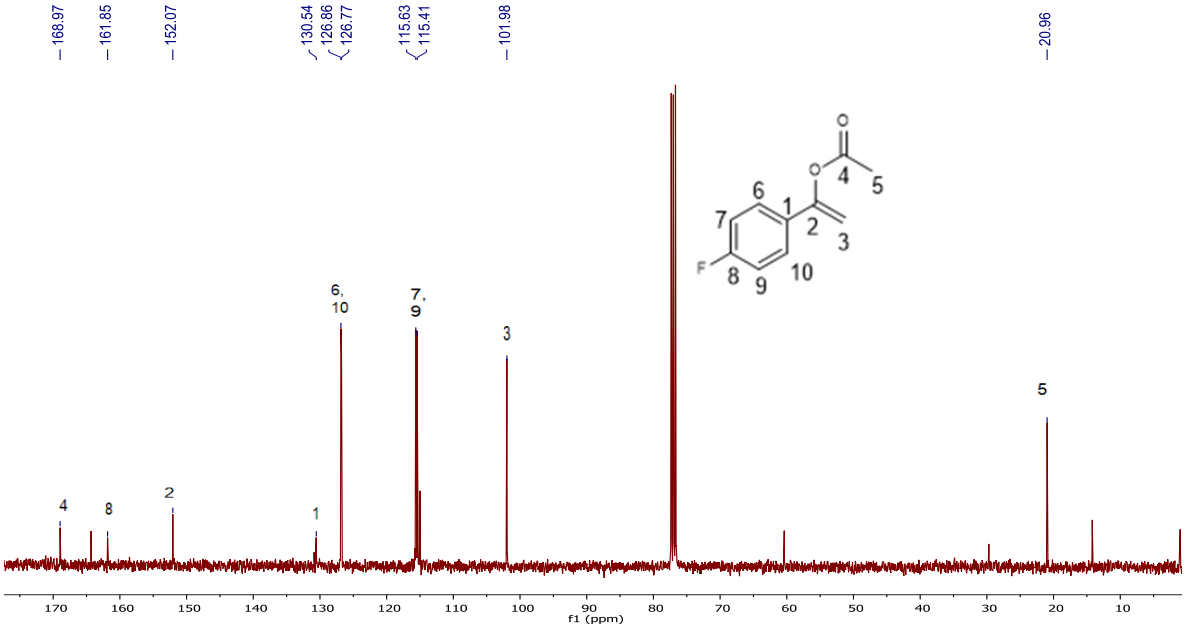


Figura 6. RMN ^{13}C 101 MHz en $CDCl_3$ de Acetato de 1-(4-fluorfenil) vinilo (**3b**).

En el figura 6 de RMN se muestran las respectivas señales de ^{13}C del compuesto **3b** donde el desplazamiento a campos altos 20.96 ppm se observa el carbono de grupo metilo (-CH_3) C5, en 101.98 ppm se presenta la señal de carbono de olefina (=CH_2) C3, la señal en 115.52 ppm representa a dos carbonos del anillo aromático (-CH aromático) C7 y C9 mientras que las señales acopladas en 130.54 ppm representan a carbonos del anillo aromático (-CH) C6 y C10; el desplazamiento de los carbonos cuaternarios se representa de acuerdo al átomo al que están unido, la señal en 126.81 ppm pertenece al carbono aromático cuaternario (Cq) (-CH aromático) C1, la señal de desplazamiento en 152.07 ppm corresponde al carbono C2 se encuentra unido a un oxígeno de éster y un alqueno ($COCH_2$), podemos observar en 161.85 ppm un carbono (Cq) el desplazamiento de este carbono a campos bajos se debe a la electronegatividad del átomo de flúor C8, mientras que la señal en campos bajos 168.97 ppm se muestra la señal representativa de carbonilo (COO) C4.

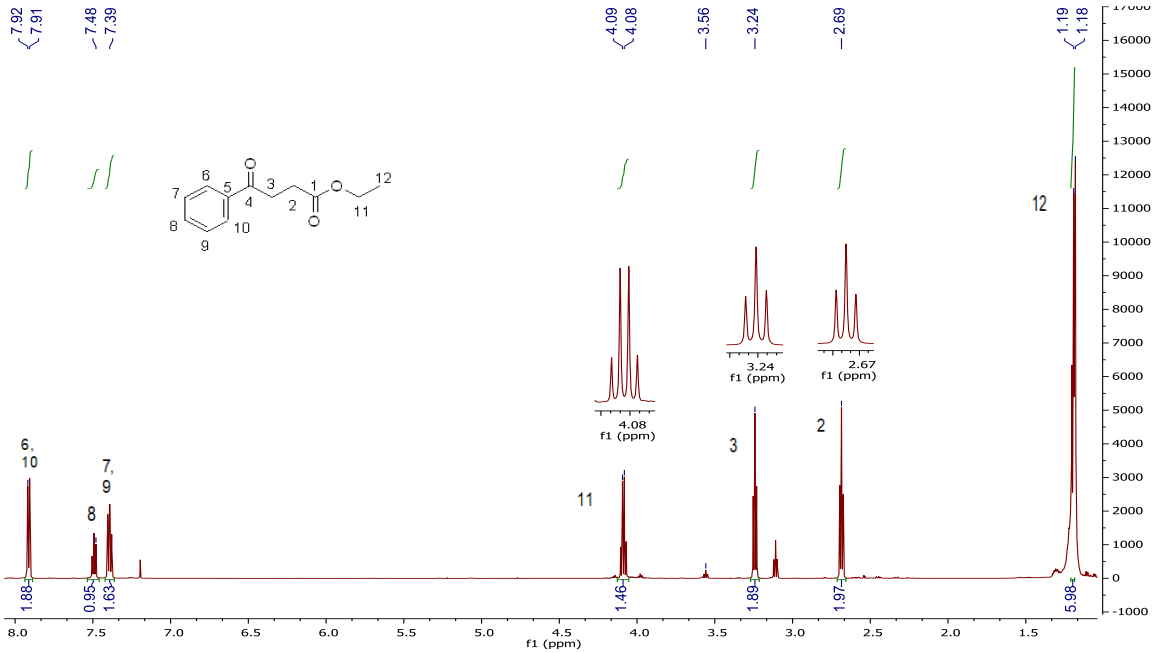


Figura 7. RMN 1H 600 MHz en CDCl3 del 4-oxo-4-fenilbutanoato de etilo (5a).

El figura 7 de RMN ^{1}H a 600 MHz, se pueden apreciar las señales respectivas del compuesto **5a** la señal de singulete (s) desplazada en 1.19 ppm pertenece a tres protones 3H del grupo metilo (C12), la señal ubicada en 2.69 ppm está representada por un triplete (t) esta corresponde a dos protones 2H de CH_2 (C2), de igual manera se muestra otra señal de triplete (t) en 3.24 ppm correspondiente de dos protones 2H de CH_2 (C3), la señal de cuarteto (q) ubicada en 4.09 ppm corresponde a dos protones 2H de alcanos CH_2CH_3 (C11), la señal del hidrógeno aromáticos 1H se encuentran representadas como un triplete (t) en 7.48 ppm (C8), el desplazamiento de una señal de triplete (t) en 7.39 ppm representa a dos protones de hidrógenos aromáticos 2H de CH (C7 y C9) por último la señal de doblete (d) ubicadas en 7.91-7.92 ppm corresponden a dos protones aromáticos 2H (C6 y C10).

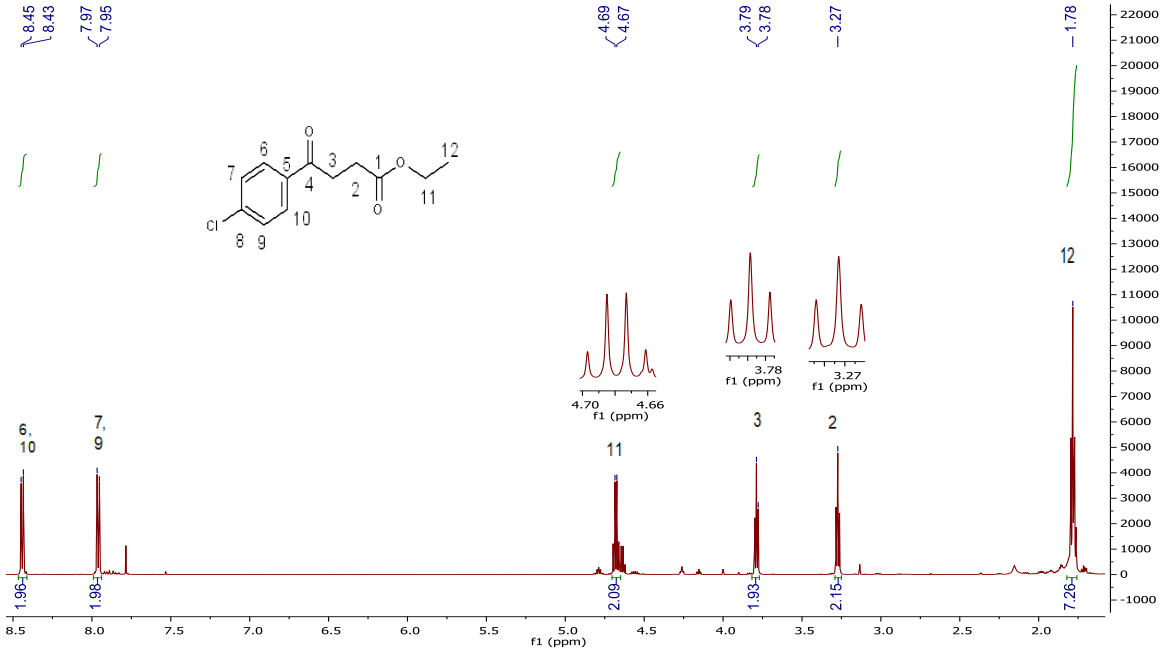


Figura 8. RMN ^{1}H 600 MHz en CDCl3 de 4-(4-clorofenil)-4-oxobutanoato etilo **5c**.

El figura 8 de RMN ^{1}H a 600 MHz, se pueden apreciar las señales respectivas del compuesto **5c** la señal de triplete (t) desplazada en 1.78 ppm pertenece a tres protones 3H del grupo metilo (C12), la señal ubicada en 3.27 ppm está representada por un triplete (t) esta corresponde a dos protones 2H de CH_2 (C2), de igual manera se muestra otra señal de triplete (t) en 3.78 ppm correspondiente de dos protones 2H de CH_2 (C3), la señal de cuarteto (q) ubicada en 4.68 ppm corresponde a dos protones 2H de alcanos CH_2CH_3 (C11), el desplazamiento de una señal de doblete (d) en 7.96 ppm representa a dos protones de hidrógenos aromáticos 2H de CH (C7 y C9) por último la señal de doblete (d) ubicadas en 8.44 ppm corresponden a dos protones aromáticos 2H (C6 y C10).

CONCLUSIONES

El desarrollo sintético para la preparación de compuestos 1,4-dicarbonilicos a través de una secuencia radicalaria-iónica es aplicable para los acetatos de enol con átomos de halógeno en posición *para* ya que no altera al átomo sustituyente durante la reacción; también podemos determinar los rendimientos de dichos compuestos llegan a ser de buenos a moderados.

REFERENCIAS

Esumi, N., Suzuki, K., Nishimoto, Y., & Yasuda, M. (2016). Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds from Silyl Enol Ethers and Bromocarbonyls, Catalyzed by an Organic Dye under Visible-Light Irradiation with Perfect Selectivity for the Halide Moiety over the Carbonyl Group. Organic Letters, 18(21), 5704-5707.

Kürti, L., & Czakó, B. (2005). Strategic applications of named reactions in organic synthesis: background and detailed mechanisms (Assistant Desiree Marr). Amsterdam; Boston: Elsevier Academic Press.

Amarnath, V. (1995). Intermediates in the Paal-Knorr Synthesis of Furans. J.Org. Chem, 60(2), 301-307.

Mortensen, D. S., Rodriguez, A. L., Carlson, K. E., Sun, J., Katzenellenbogen, B. S., & Katzenellenbogen, J. A. (2001). Synthesis and Biological Evaluation of a Novel Series of Furans: Ligands Selective for Estrogen Receptor α. Journal of Medicinal Chemistry, 44(23), 3838-3848.

Ohkuma. (1990). Enantiosective synthesis of 4-substituted y-lactonres. TetrahedronLetters, 31(38), 5509-5512.

Short, K. M., & Mjalli, A. M. M. (1997). A Solid-Phase Combinatorial Method for the Synthesis of Novel 5- and 6-Membered Ring Lactams. TetrahedronLetters, 38(3), 359-362.Huang, D., Yan, M., Zhao, W., & Shen, Q. (2005). Efficient Synthesis of γ-Keto Esters from Enamines and EDA. Synthetic Communications, 35(5), 745-750.

Xue, S., Liu, Y.-K., Li, L.-Z., & Guo, Q.-X. (2005). Zinc-Mediated Ring-Expansion and Chain-Extension Reactions of β-Keto Esters. The Journal of Organic Chemistry, 70(20), 8245-8247.

Aoki, S., Fujimura, T., & Nakamura, E. (1989). Palladium- and Platinum-catalyzed Reaction of Siloxycyclopropanes with Acid Chlorides. A Homoenolatc Route to 1,4-Dicarbonyl Compounds. Tetrahedron Letters, 30(47), 6541-6544.

Jiang, J., Liu, J., Yang, L., Shao, Y., Cheng, J., Bao, X., & Wan, X. (2015). Cu-based carbene involved in a radical process: a new crossover reaction to construct γ-peroxy esters and 1,4-dicarbonyl compounds. Chemical Communications, 51(79), 14728-14731.

Peralta, E., Blé, E. A., Gracia, V. A., & Cordero, A. (2015). A practical free-radical approach to 1,4-dicarbonyl compounds. Tetrahedron, 71(15), 2234-2240.

Panella, L., Feringa, B. L., de Vries, J. G., & Minnaard, A. J. (2005). Enantioselective Rh-Catalyzed Hydrogenation of Enol Acetates and Enol Carbamates with Monodentate Phosphoramidites. Organic Letters, 7(19), 4177-4180.

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE NITROARILCETONAS MEDIANTE QUÍMICA VERDE

L.Q. Alam Yair Hidalgo De Los Santos[32]
Dra. Nancy Romero Ceronio[32]
Dr. Carlos Ernesto Lobato García[32]
Dr. Cuauhtémoc Alvarado Sánchez[32]
Dr. Oswaldo Ignacio Hernández Abreu[32]

RESUMEN

Se presenta el estudio del alcance de la reacción para la oxidación de arilcetonas diversamente sustituidas, utilizando como agente oxidante hipoclorito de sodio al 6%, grado comercial. Cabe destacar que la metodología reportada en este trabajo está dentro de los parámetros de la química verde y con ella se logró la síntesis de los siguientes productos: ácido benzoico **(2a)**, ácido 2-nitrobenzoico **(2b)**, ácido 3-nitrobenzoico **(2c),** ácido 4-nitrobenzoico **(2d),** 1,2-difeniletano-1,2-diona **(2e)**, 1-(4-clorofenil)-2-feniletano-1,2-diona **(2f)**. Todos ellos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja o por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H y ^{13}C, así como por sus propiedades físicas: color y punto de fusión.

INTRODUCCIÓN

En la síntesis de compuestos orgánicos existen un sin número de reacciones que se clasifican consideración las modificaciones estructurales que experimentan los reactivos y los tipos de productos que se obtienen, estas pueden ser reacción de: sustitución, adición, eliminación, rearreglo, reducción u oxidación entre otras.

En particular las reacciones de oxidación son interesantes ya que permiten la incorporación de átomos de oxígenos a las moléculas. La oxidación es un proceso químico proveniente de la transferencia de electrones, que se llevan a cabo por la

[32] Institución de origen. Correo electrónico.

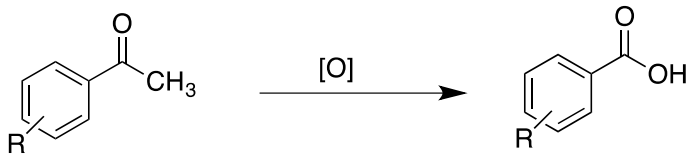
adición de oxígenos o por la cesión de electrones, lo que genera una deficiencia electrónica en el carbono.

De manera particular el proceso de oxidación de moléculas orgánicas es un fenómeno que ha sido ampliamente estudiado, ya que existen ciertos reactivos que llevan a provocar este proceso de manera eficiente, es decir la obtención de los productos deseados con excelentes rendimientos de reacción. Pero la mayoría de estas reacciones de oxidación tienen consecuencias secundarias como la generación de residuos tóxicos, por lo que el más afectado es nuestro medio ambiente. Un ejemplo de las reacciones de oxidación en química orgánica es la obtención de ácidos carboxílicos a partir de cetonas.

En particular para la oxidación de arilcetonas existen varias metodologías clásicas, algunas de ellas necesitan reactivos tóxicos o altamente explosivos, por lo que en este trabajo se propuso el estudio de la oxidación de arilcetonas con un agente oxidante como lo es el hipoclorito de sodio grado comercial, el cual tiene una serie de ventajas, por ejemplo, no causa daños colaterales graves en el medio ambiente, debido a que este, está diluido en una solución acuosa al 6% mismo que también evita daños tóxicos en los seres humanos y es muy asequible. Todas estas ventajas antes mencionadas del hipoclorito de sodio grado comercial lo hicieron el agente oxidante idóneo para llevar acabo el estudio de la oxidación de arilcetonas.

OBJETIVO GENERAL

El reto de este trabajo consistió en adecuar una metodología establecida a las reacciones correspondientes de oxidación de arilcetonas con hipoclorito de sodio, de tal forma que no se afectara por el estado de agregación de los reactivos y establecer las condiciones de reacción idóneas para la transformación de las arilcetonas a ácidos carboxílicos correspondientes. Esquema 1.



R= H, 2-NO_2, 3-NO_2, 4-NO_2

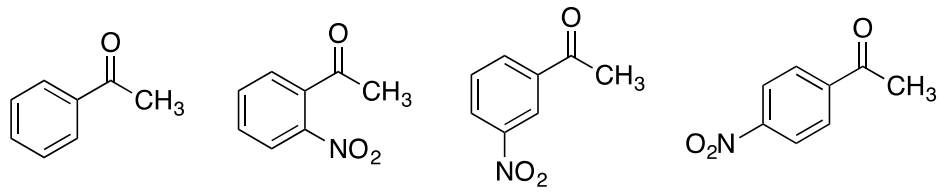
ESQUEMA 1. Reacción general de oxidación

Para lo cual se propusieron los siguientes objetivos, como **objetivo general:** estudiar y evaluar la oxidación de arilcetonas con hipoclorito de sodio dentro de los parámetros de química verde y como **objetivos específicos:** 1) valorar el alcance de la reacción con hipoclorito de sodio en la oxidación de arilcetonas: acetofenona, 2-nitroacetofenona, 3-nitroacetofenona, 4- nitroacetofenona. 2) Purificar y caracterizar los compuestos obtenidos.

MATERIALES Y MÉTODO

El desarrollo de este trabajo se realizó en dos etapas, las cuales se describen a continuación.

Etapa 1.- La primera etapa consistió en encontrar las mejores condiciones para la oxidación de las cetonas de estudio, cuyas estructuras se muestran en el Esquema 2.

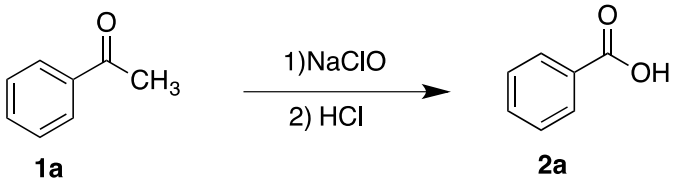


1a **1b** **1c** **1d**

ESQUEMA 2. Arilcetonas

Se emplearon como sustratos arilcetonas **(1a-d)**, las cuales fueron oxidadas con hipoclorito de sodio, para obtener los análogos de ácidos carboxílicos correspondientes. Todos los reactivos que se utilizaron en este proyecto de investigación fueron de

calidad grado analítico y se usaron sin previa purificación, el hipoclorito de sodio utilizado fue grado comercial en solución acuosa al 6%. Esquema 3.



1a **2a**

ESQUEMA 3. Reacción

Se planteó como reacción modelo a la oxidación de la acetofenona **(1a)** para la obtención del ácido benzoico **(2a)**, para ello se colocaron 2.6mL (2.48mmol) de una solución acuosa de hipoclorito de sodio al 6% en un matraz de balón de 50 mL de una boca provisto de agitador magnético y septa. Después, se agregó gota a gota, a temperatura ambiente, 0.097mL (0.807 mmol, 100 mg) de acetofenona. El sistema se dejó a temperatura ambiente y en agitación constante por 50 minutos, aproximadamente. La reacción se monitoreó por CCF SiO2, AcOEt/Hex, (30:70) para verificar el consumo total de materia prima (acetofenona). Terminado el tiempo de reacción se colocó en baño maría para eliminar el cloroformo producido. Posteriormente, la mezcla de reacción se aciduló hasta pH 1 con HCl (1:1). Se formó un sólido blanco, el cual se filtró al vacío y se purificó por recristalización por par de disolvente (CH2Cl2/Hex.). El producto obtenido se caracterizó por p.f y RMN-^{1}H y RMN-^{13}C .

Con el propósito de estudiar el alcance de la metodología propuesta en la reacción modelo, se probó dichas condiciones variando la arilcetona empleada como materia de partida (**1b- d**). La adecuación de las condiciones de reacción responde a los resultados obtenidos en una primera reacción de cada arilcetona en las condiciones modelo establecidas anteriormente, experimento 1. Para ello se consideró la diferencia de reactividad de las arilcetonas propuestas, así como su estado de agregación de las mismas, por lo que se realizaron ajustes en la metodología inicial en los siguientes parámetros: tiempo y temperatura de reacción.

Etapa 2.- La segunda etapa consistió en la caracterización de todos los productos obtenidos en la etapa anterior, mediante la determinación de sus puntos de fusión así como el análisis espectroscópico, empleando Infrarrojo o Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C, Además se determinó el punto de fusión e Infrarrojo para el compuesto **(2d)**.

Para la obtención de los espectros de RMN se emplearon tubos Marca Aldrich de 5mm de diámetro. Se corroboró que la muestra estuviera completamente libre de disolventes, se pesaron 40mg del producto a analizar y se disolvieron en 0.5mL de disolvente deuterado. Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro de RMN Bruker AscendTM 600 MHz. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm), las constantes de acoplamiento (*J*) en Hz.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla. Tabla 1.

TABLA 1. Resultados del alcance de la reacción.

Exp.	Producto*	Rendimiento (%)	p.f.** (ºC)	NaClO (mL)	Tiempo de reacción Min.	Temp. (ºC)
1***	**2a**	98	123	2.6	50	t.a
2	**2b**	97	145	2	50	t.a
3	**2c**	80	140	2	30	65
4	**2d**	68	234	2	30	65

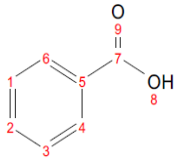
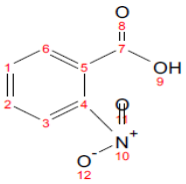
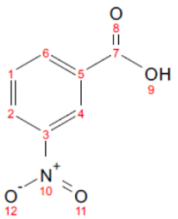
*Los productos se purificaron por cristalización

** Los valores obtenidos coinciden con los reportados en la bibliografía.

***Reacción modelo

Se realizó la caracterización de los compuestos (**2a-c)**, los espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C se realizaron a 600 MHz, empleando como disolvente cloroformo deuterado ($CDCl_3$). En la siguiente tabla se muestran los desplazamiento de las señales correspondiente, las cuales concuerdas con las señales esperadas, con lo que se confirma las estructuras propuestas. Tabla 2.

TABLA 2. Señales encontradas en RMN.

Producto	RMN ^{1}H, $CDCl_3$, 600 MHZ			RMN ^{13}C, $CDCl_3$, 150 MHZ	
	δ(ppm)	**I, *m*, J (Hz)**	**Asignación**	**δ(ppm)**	**Asignación**
 **2a**	8.69-8.68	2H, *d*, (6)	CH_{ar}, H-4, H-6	172.63	C=O
	8.17-8.14	1H, *m*, (---)	CH_{ar}, H-2	133.87	C-2
	8.03-8.01	2H, *t*, (6)	CH_{ar}, H-1, H-3	130.26	C-4, C-6
				129.38	C-5
				128.52	C-1, C-3
 **2b**	7.83-7.80	1H, *m*, (6)	CH_{ar}, H-3, H-6	168.80	C=O
	7.65-7.61	1H, *m*, (---)	CH_{ar}, H-1, H-2	148.95	C-4
				132.64-132.61	C-1, C-2
				130.45	C-6
				126.02	C-5
				123.90	C-3
 **2c**	8.89	1H, *s*	CH_{ar}, H-4	169.93	C=O
	8.44	1H, *dd*, (*Jorto*= 8.1, *Jmeta*= 1.2)	CH_{ar}, H-2	148.33	C-3
	8.38	1H, d, (*Jorto*= 7.2)	CH_{ar}, H-6	135.81	C-6

	7.67-7.65	1H, *d*□*t*, (6) (*Jorto*= 8.4, *Jorto*= 7.8)	CH_{ar}, H-1	130.96	C-5
				129.92	C-1
				128.36	C-2
				125.29	C-4

El compuesto (2d) fue caracterizado por IR, a continuación se muestra el estrectro correspondiente.

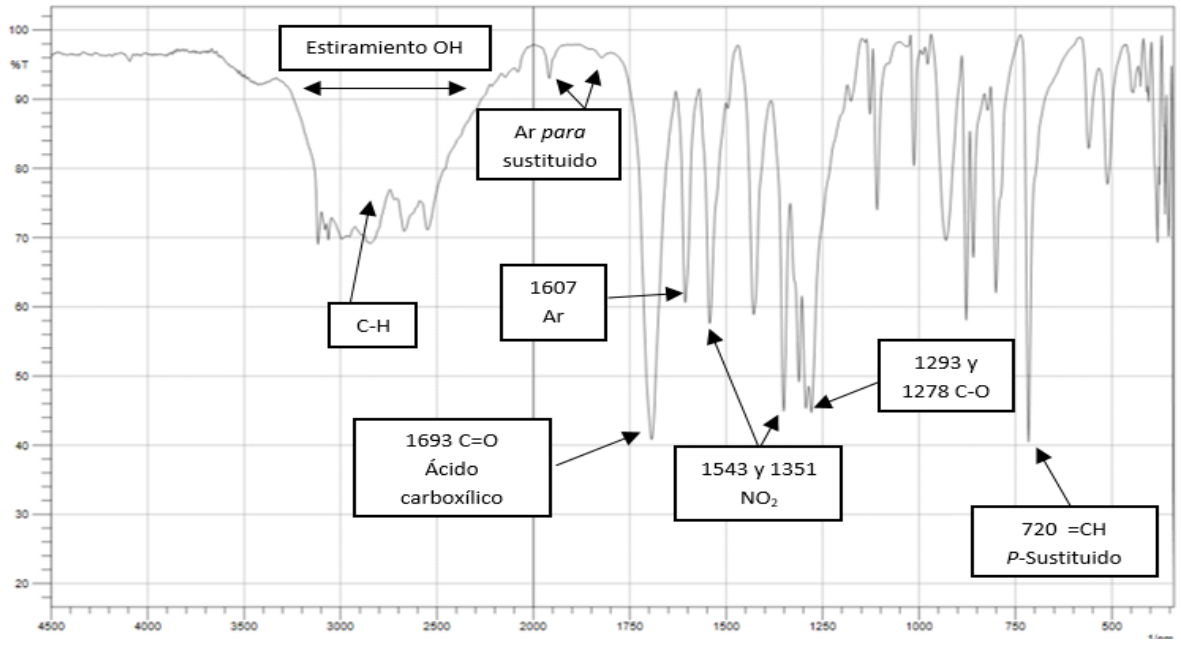


FIGURA 1. Espectro de IR del compuesto **(2d)**

DISCUSIÓN

La obtención de los productos (**2a** y **2b)** no necesitaron adecuaciones adicionales a la metodología empleada inicialmente, como puede observarse en los experimentos (**1** y **2)**. En los casos de los productos **(2c** y **2d)**, fue necesario realizar un calentamiento de

la reacción que en los experimentos (**3** y **4)** llegó a condiciones de reflujo. El tiempo de reacción osciló entre 30 a 50 minutos. Los rendimientos de reacción fueron en promedio buenos para la mayoría de los productos obtenidos.

En el experimento **(3)** las materias primas lograron solubilizarse a una temperatura de 65oC en agitación constante en un tiempo de 30 minutos, obteniéndose un rendimiento de reacción de 80%. En este experimento como se mencionó anteriormente fue necesario adecuar las condiciones de reacción debido a que la arilcetona **(1c)** que es la materia prima es sólida, por este motivo cuando se aumentó la temperatura, la materia prima se logró solubilizar con el hipoclorito de sodio en menor tiempo que la reacción modelo.

En el experimento **(4)** ocurrió lo mismo que en el experimento **(3)** en cuanto a las modificaciones en las condiciones de reacción. En este caso el rendimiento de reacción fue del 68%, se considera que la posición *para* del grupo nitro en el anillo bencénico pueda estar ocasionando esta disminución en el rendimiento, esto debido a que el grupo nitro es considerado como un fuerte grupo electroatractor por lo que podría estar influyendo en la reactividad de la molécula al momento de ser oxidada.

CONCLUSIONES

En este trabajo se probó el uso de una metodología para la oxidación de cetonas, buscando estrategias amigables con el medio ambiente. Particularmente, la oxidación con hipoclorito de sodio de cetonas aromáticas para la obtención de derivados del ácido benzoico, fue aplicada exitosamente al experimento (**2**) Tabla 1. Sin embargo una particularidad de este proceso es que requiere condiciones de reacción homogéneas, por lo que el estado físico de la materia prima influye en el curso de la reacción, ya que si no está disuelta adecuadamente los rendimientos son bajos, precisando de calentamiento para lograr que la reacción ocurra. Esto se observó en los experimentos (**3**) y (**4**), de la Tabla 1. La caracterización espectroscópica de los productos por medio de IR, RMN ^{1}H y RMN ^{13}C coincide con las estructuras esperadas y se realizó la asignación de las señales observadas en dichos espectros.

REFERENCIAS

Chellamani, A.; Harikengaram, S. Kinetics and mechanism of (salen)MnIII-catalysed oxidation of organic sulfides with sodium hypochlorite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006 260–267.

Fukuda, N.; Izumi, M.; Ikemoto, T. Safe and convenient nitroxyl radical and imide dual catalyzed NaOCl.,Tetrahedron Letters (2015).

Hirashima, S. I.; Itoh A., Synthesis of Benzoic Acids by Aerobic Photooxidation with Hydrobromic Acid, Synthesis, 2006, 1757-1759.

Huang, L.; Teumelsan, N.; Huang, X. A Facile Method for Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids and Its Application in Glycosaminoglycan Syntheses. Chem. Eur. J. 2006, 12, 5246 – 5252.

Jones, S.; Albizati, K. Sodium Hypochlorite Oxidation of 9-Fluorenol to 9-Fluorenone: A Reaction Monitored by Thin Layer Chromatography. Journal of Chemical Education 1994, 71, A271.

Madler, M.; Klucik, J.; Soell, P.; Brown, C.; LiuJt, K.; Berlin, D.; Benbrook, D.;Birckbichler, P and Nelsont, E. Lithium hypochlorite-clorox as a novel oxidation mixture for methyl ketones and methyl carbinols. Organic Preparations and Procedures International, 1998, 30, 230 – 234.

Melgar, A.; Enriquez, C.; Mendoza, G.; Fernández, L.; Elorza, M. Un Clásico de Química Orgánica en Microescala y con Fricción: la Reacción de Cannizzaro, Educ. quím. 2010, 21, 178-182.

Okada, T.; Asawa, T.; Sugiyama, Y.; Iwai, T.; Kirihara, M.; Kimura, Y. Sodium Hypochlorite Pentahydrate (NaOCl-5H2O) Crystals; An Effective Re-oxidant for TEMPO Oxidation, Tetrahedron, 2016, 72, 2818-2827.

Tidei, C.; Saccomandi, V.; Bagnoli, L.; Marini, F; Santi, C. Green Oxidations of Aldehydes to Carboxylic Acids and Esters, 16th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. 2012

ANÁLISIS DE RIESGO CUANTITATIVO DE LA BACTERIA ESCHERICHIA COLI POR SIMULACIÓN MONTE CARLO

Dr. Francisco Alberto Hernández de la Rosa[33]
Dra. María Teresa Fernández Mena [34]
Dr. Cristino Ricárdez Jiménez [35]

RESUMEN

Se presenta el estudio del alcance de la reacción para la oxidación de arilcetonas diversamente sustituidas, utilizando como agente oxidante hipoclorito de sodio al 6%, grado comercial. Cabe destacar que la metodología reportada en este trabajo está dentro de los parámetros de la química verde y con ella se logró la síntesis de los siguientes productos: ácido benzoico **(2a)**, ácido 2-nitrobenzoico **(2b)**, ácido 3-nitrobenzoico **(2c),** ácido 4-nitrobenzoico **(2d),** 1,2-difeniletano-1,2-diona **(2e)**, 1-(4-clorofenil)-2-feniletano-1,2-diona **(2f)**. Todos ellos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja o por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H y ^{13}C, así como por sus propiedades físicas: color y punto de fusión.

INTRODUCCIÓN

La Organización Mundial de la Salud (OMS) menciona que anualmente se producen unos dos mil millones de casos de diarrea en todo el mundo. Las enfermedades diarreicas son la causa principal de morbilidad, mortalidad y un factor importante de desnutrición en la niñez; y por lo general son consecuencia de la exposición a alimentos o agua contaminados. En todo el mundo, 780 millones de personas carecen de acceso al agua potable, y 2500 millones a sistemas de saneamiento apropiados. La diarrea causada por agentes virales y bacterianos es frecuente en países en desarrollo (Secretaría de Salud, 2012; OMS, 2017).

[33] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. francisco.hernandez@ujat.mx.
[34] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DAIS.
[35] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.

En 2017 el INEGI menciona que se registró a nivel nacional poco más de 6 millones de casos de enfermedades infecciosas intestinales y en Tabasco se registró poco más de 330 mil casos. Las enfermedades gastrointestinales son una de las causas más frecuente de morbilidad en población menor de cinco años de edad, generando el 20% de la demanda de consulta en los servicios de salud y el 10% en hospitalizaciones pediátricas (Secretaría de Salud, 2017; INEGI, 2017). Por ello, se considera un problema de salud pública a nivel mundial, que afecta a personas de cualquier edad y condición social, aunque los grupos más vulnerables son los niños y los ancianos (León-Ramírez, 2002; Hernández-Cortez et al., 2011).

Las principales enfermedades gastrointestinales infecciosas son causadas por bacterias: *Escherichia coli, Salmonella* y *Shigella*; parásitos: *Giardia lamblia* y amibas; y virus: Rotavirus y Norwalk; al consumir alimentos y agua contaminados con materia fecal (León-Ramírez, 2002). La cepa *Escherichia coli* O157:H7 puede producir el síndrome hemolítico urémico (haemolytic uraemic síndrome (HUS)), la cual es una entidad clínica que se define por la tríada insuficiencia renal aguda, anemia hemolítica microangiopática no inmune y trombocitopenia (Campistol et al., 2015).

En 2001 el Instituto de Referencia Epidemiológica (InDRE) realizó estudios con la finalidad de conocer el nivel de frecuencia de las diferentes cepas de *Escherichia coli* , se encontró el 48% enterotoxigénicos (ECET), el 9% de enteroinvasivo (ECEI), el 4% de enteropatogénico (ECEP), y el 1% de enterohemorrágico (ECEH). También se encontró que la presencia de *Escherichia coli* es mayor durante los meses húmedos y calurosos, y que afecta a menores de cinco años (Rodríguez-Ángeles, 2002).

En 2003, el Laboratorio de Salud Pública de Tabasco procesó 2503 coprocultivos de muestras de hisopados rectales de los cuales se obtuvo 89 casos positivos de *Escherichia coli* en niños menores de 5 años y mayores de 60 años. De estos casos positivos su distribución de *Escherichia coli* fue 56% no patógena, 13% enteropatógena, 12% enteroinvasiva, 11% enterotoxigenica y 7% otras bacterias (Borbolla-Sala et al., 2004).

Escherichia coli es un bacilo gram negativo, anaerobio facultativo de la familia Enterobacteriaceae, tribu Escherichia. Esta bacteria coloniza el intestino del hombre pocas horas después del nacimiento y se le considera un microorganismo de flora normal, pero hay cepas que pueden ser patógenas y causar daño produciendo diferentes cuadros clínicos, entre ellos diarrea (Rodríguez-Angeles, 2002).

La *Escherichia coli* O157:H7 se puede encontrar en bovinos, cabras, borregos y con menos frecuencia en cerdos y pollos; su principal reservorio es el intestino de ganado bovino. También se ha logrado recuperar de frutas y vegetales como lechuga, rábanos y alfalfa.

La Real Academia Española (RAE) define el riesgo como contingencia o proximidad de un daño. En las ciencias de la salud el riesgo es entendido como la probabilidad de sufrir una determinada enfermedad o padecimiento que incide directamente en la disminución de la calidad de vida de las personas (Álvarez, 1996 citado por Echemendía, 2011).

La incertidumbre se clasifica en tres categorías (Baecher & Christian, 2003 citado por Hernández-de la Rosa et al., 2018):

- Variabilidad natural. Se asociada con la aleatoriedad inherente a los procesos naturales, manifestándose como variabilidad en el tiempo, en el espacio, o ambos.
- Incertidumbre en el conocimiento. Se atribuye a la carencia de datos, ausencia de información acerca de eventos y procesos, o a la falta de entendimiento de las leyes físicas que limitan la habilidad para modelar el mundo real.
- Incertidumbre en los modelos de decisión. Se refiere a la inhabilidad de un modelo o técnica de diseño para representar precisamente el verdadero comportamiento físico del sistema, o la inhabilidad del diseñador para identificar el mejor modelo.

OBJETIVO GENERAL

El presente artículo tiene como objetivo evaluar el riesgo cuantitativo del síndrome urémico y hemolítico causado por la bacteria *Escherichia coli* aplicando la simulación Monte Carlo de segundo orden.

MATERIALES Y MÉTODO

Método de Monte Carlo General

En un Análisis de Riesgo Cuantitativo se refleja la variabilidad del riesgo y se toma en cuenta la incertidumbre asociada con la estimación del riesgo, esto se logra con la simulación Monte Carlo en dos dimensiones (o de segundo orden, 2D). Lo anterior se logra con el software estadístico R Project por medio de la función mc2d, la cual es un conjunto de funciones de R que implementan arreglos de dos dimensiones: la primera dimensión representa variabilidad (V), y la segunda representa incertidumbre (U) en sus parámetros poblacionales (Hernández-de-la-Rosa et al., 2013).

La estructura de la simulación Monte Carlo de segundo orden propuesto por Frey (1992) consiste en:

- Para cada variable entrada de tipo incertidumbre se genera una muestra aleatoria de su respectiva distribución de probabilidad para formar un vector renglón de n_u elementos, donde n_u es un número específico de iteraciones en la dimensión incertidumbre.
- Para cada variable entrada de tipo variabilidad se genera una muestra aleatoria de su respectiva distribución de probabilidad para formar un vector columna de n_v elementos, donde n_v es un número específico de iteraciones en la dimensión variabilidad.
- Para cada entrada de tipo incertidumbre y variabilidad se genera una muestra aleatoria de n_v elementos de forma condicional para cada uno de los n_u elementos de sus parámetros de incertidumbre, y esto produce una matriz de dimensión n_v x n_u.

- El modelo matemático de evaluación de riesgo combina los elementos mencionados en los pasos anteriores para producir una matriz de salida de dimensión n_v x n_u, por tanto, para cada (v,u)-ésima entrada corresponde a la combinación de (1) la v-ésima observación aleatoria de la entrada-variabilidad, (2) la u-ésima observación aleatoria de la entrada-incertidumbre y (3) la (v,u)-ésima observación del parámetro de tipo incertidumbre y variabilidad.

Modelo de relación dosis-respuesta

La base biológica de los modelos de relación dosis-respuesta es el resultado de las interacciones entre el patógeno, el huésped y la matriz. En la Figura 1 se exponen las principales etapas del proceso global, con la intervención en cada uno de ellos de numerosos factores biológicos. Se puede considerar que la infección y la enfermedad se derivan del hecho de que el patógeno logra superar múltiples barreras en el huésped. Cada patógeno tiene cierta probabilidad particular de superar una barrera, dependiendo de que haya logrado completar las etapas previas (FAO/OMS, 2004).

El modelo de relación dosis-respuesta describe la probabilidad de una respuesta específica a partir de la exposición a un patógeno concreto de una población determinada en función de la dosis. Esta función se basa en datos empíricos y normalmente se expresa en forma de relación matemática.

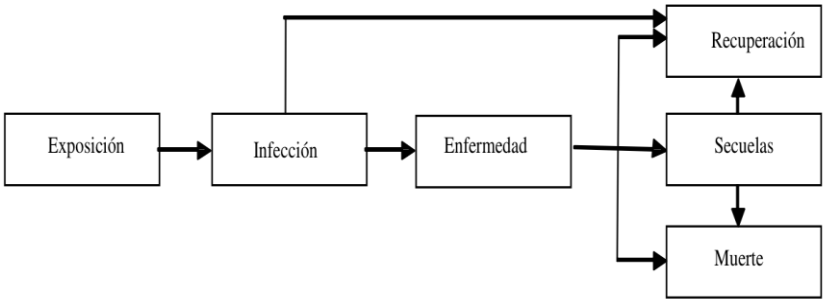


Figura 1. Proceso de una enfermedad infecciosa transmitida por los alimentos. **Fuente:** FAO/OMS, 2004.

La representación de series de datos empíricos relativos a la respuesta de un grupo de personas expuestas a la dosis muestra con frecuencia una forma sigmoidea que se

puede ajustar por medio de un gran número de funciones matemáticas (Coleman y Marks, 1998; Holcomb et al., 1999). Por consiguiente, para seleccionar entre las numerosas funciones posibles de relación dosis-respuesta se recomienda considerar como base una serie de postulados mecanísticos biológicamente admisibles, y finalmente se realice el análisis estadístico con el modelo más verosímil.

Al considerar el carácter discreto de los patógenos microbianos y las hipótesis de un solo ataque y acción independiente, estos conceptos plantean los postulados siguientes:

- Supóngase que un huésped ingiere exactamente una célula de un microorganismo patógeno.
- La probabilidad, p_m, de que este patógeno sobreviva a todos los obstáculos y colonice el huésped tiene un valor distinto de cero (hipótesis de un solo ataque).
- La probabilidad de que el huésped no se infecte es $1 - p_m$.
- Si se ingiere una segunda célula del patógeno y la hipótesis de la acción independiente es válida, entonces la probabilidad de que el huésped no se infecte será $(1 - p_m)^2$. Para n patógenos, la probabilidad de no infectarse es $(1 - p_m)^n$.
- En consecuencia, la probabilidad de infección de un huésped que ingiere exactamente n patógenos se puede expresar como:

$$P(Infección|n; p_m) = 1 - (1 - p_m)^n \quad (1)$$

Modelo de simulación de *Escherichia coli*

El modelo de simulación propuesto es una simplificación y adaptación de la evaluación de riesgo cuantitativo de *Escherichia coli* O157:H7 desarrollado por Delignette-Muller y Cornu (2008). El modelo propuesto tiene como objetivo evaluar el riesgo síndrome urémico y hemolítico (HUS) para niños menores de 10 años que consumieron rebanadas de carne molida contaminada accidentalmente con *Escherichia coli* O157:H7. La fórmula para estimar la probabilidad de infección está dada por:

$$P(HUS|r;s;c;red) = 1-(1-r)^{s*c*10^{-red}} \quad (2)$$

En la Tabla 1 se describen las características probabilísticas de las variables y de los parámetros con incertidumbre para el modelo. Las estimaciones de los parámetros en cada distribución de probabilidad se obtuvieron de la literatura científica pertinente y de los datos epidemiológicos de la población.

Tabla 1. Distribuciones de probabilidad para las entradas del modelo.

Variable	Valores	Descripción	Dimensión	Característica
S	(0,+∞)	Tamaño de la porción (g)	Incertidumbre y variabilidad	Weibull (k, λ)
K	[2.09,2.3]	Parámetro de forma de la distribución Weibull	Incertidumbre	Triangular, Min = 2.09 Moda = 2.2 Max = 2.3
λ	[80.87,85.93]	Parámetro de escala de la distribución Weibull	Incertidumbre	Triangular, Min = 80.87 Moda = 83.4 Max = 85.93
C	[5,7]	Concentración bacterial en la rebanada no cocida (CFU/g)	Incertidumbre	BetaPert, Min = 5 Moda = 6 Max = 7
red	[0,2.8)	Logaritmo de la reducción de la	Incertidumbre y variabilidad	Constante 0

		concentración bacterial durante la etapa de coción (log(CFU/g))		Uniforme (0,0.9) Uniforme (0.2,1.4) Uniforme (1.2,2.8)
Cp	{0,1,2,3}	Preferencia de coción	Incertidumbre	Distribución Empírica con probabilidades: {0.008, 0.166, 0.540, 0.286}
D	{0,1,2,3,…}	Número de bacterias en una porción aleatoria	Incertidumbre y variabilidad	Poisson con parámetro $s*c*10^{-red}$
R	(0,1)	Probabilidad de infección por ingesta de una célula de *Escherichia coli* O157:H7	Incertidumbre y variabilidad	BetaPert, Min = 9E-04 Moda = 1.2E-03 Max = 5E-03

RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados de software estadístico R Project para la estimación del riesgo de HUS por simulación Monte Carlo de segundo orden. Para esto se consideraron muestras de tamaño 1001 en cada dimensión. En la Figura 2 se muestra el fragmento principal de la codificación en R Project para la simulación Monte

Carlo. El código muestra la sintaxis para declarar el tipo de dimensión que se asigna a cada variable de entrada al modelo matemático del riesgo HUS según como se estableció en la Tabla 1.

```
s<-mcstoc(rweibull, type="VU", shape=forma, scale=escala,lhs=TRUE)
cp<-mcstoc(rempiricalD, type="U", values= 0:3,
           prob=c(0.008,0.166,0.540,0.286) )
red<-mcprobtree(cp,
list("0"=mcstoc(rempiricalD, type="0", values=0, prob=c(1)),
     "1"= mcstoc(runif, type="V", min=0, max=0.9, lhs=TRUE),
     "2"= mcstoc(runif, type="V", min=0.2, max=1.4, lhs=TRUE),
     "3"= mcstoc(runif, type="V", min=1.2, max=2.8, lhs=TRUE) ),
                type="VU" )
c<-mcstoc(rpert, type="U",min=5, mode=6, max=7, lhs=TRUE)
lamb=c*(10^(-red))*s
d<-mcstoc(rpois, type="VU", lambda=lamb, lhs=TRUE)
r<-mcstoc(rpert, type="U", min=9e-4, mode=1.2e-3, max=5e-3, lhs=TRUE)
HUS<- 1-(1-r)^d
```

Figura 2. Código de R para estimar el riesgo HUS. **Fuente:** Elaboración propia.

En la Tabla 2 se muestra las medidas descriptivas de tendencia central como de variabilidad para la variable-salida HUS obtenida por la simulación Monte Carlo.

Tabla 2. Estadísticas descriptivas de la variable HUS (salida).

Estadística Descriptivas	**Riesgo de HUS**
Mínimo	0
Mediana	0.072
Media	0.129
Máximo	9.89E-01
Desviación estándar	0.098

En la Figura 3 se muestra el histograma para la variable HUS considerando en forma conjunta los dos tamaños de muestra: 1001 para la dimensión incertidumbre y 1001 para la dimensión de variabilidad.

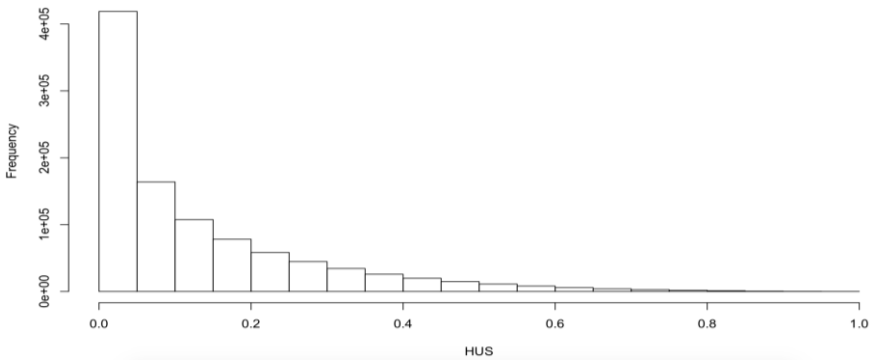


Figura 3. Histograma de la variable salida HUS. **Fuente:** Elaboración propia.

En la Figura 4 se muestra la gráfica de la función de distribución de la variable riesgo HUS obtenida por simulación Monte Carlo considerando separadas las dimensiones incertidumbre y variabilidad. En esta gráfica se observa la banda de credibilidad (o intervalo de confianza subjetiva) para el parámetro de la media del riesgo HUS.

DISCUSIÓN

La simulación Monte Carlo generó los resultados estadísticos para evaluar el riesgo de adquirir el síndrome hemolítico urémico causado por la bacteria *Escherichia coli* al momento de consumir alimentos contaminados. La estimación del riesgo medio es 12.9% con una desviación estándar de 0.098.

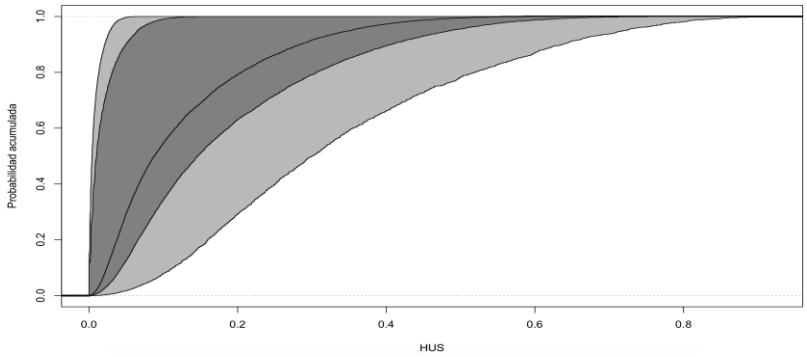


Figura 4. Gráfica de la función de distribución del riesgo HUS. **Fuente:** Elaboración propia.

El histograma muestra que la distribución de probabilidad de la variable HUS tiene una forma asimétrica con sesgo positivo ya que la tendencia de los valores muestrales del

riesgo HUS obtenida por simulación tienden hacia la izquierda. Además, en el histograma se observa que el intervalo de los valores del riesgo HUS con mayor frecuencia (25%) ocurre entre el cuantil 0 y el cuantil 0.05.

Los resultados del riesgo HUS obtenido por simulación Monte Carlo de segundo orden se refleja la separación entre la incertidumbre y la variabilidad, esto permite realizar un análisis estadístico pertinente en la cuantificación del riesgo. Por ello, en la gráfica de la función de distribución se observan dos bandas de credibilidad (o intervalo de confianza subjetiva) para el parámetro de la media de HUS: la banda gris claro representa el intervalo [0.0079, 0.3405] al 95% de confianza y la banda gris oscuro representa el intervalo [0.018, 0.193] al 50% de confianza.

CONCLUSIONES

El propósito de evaluar el riesgo de la bacteria *Escherichia coli* O157:H7 es medir el grado de susceptibilidad en la población infantil menores de 10 años de edad. Esto permite generar un conocimiento probabilístico como base para los administradores de riesgo con la finalidad de implementar políticas o protocolos de educación sanitaria dirigida hacia la población vulnerable y con esto evitar brotes futuros de morbilidad y mortalidad. La probabilidad de desarrollar el síndrome hemolítico urémico por ingestión de una célula de *Escherichia coli* fue estimado en 12.9% con un intervalo de credibilidad al 95% de 0.79% al 34%. Estos porcentajes elevados de riesgo son debido a que existen factores de entrada al modelo propuesto con grados de incertidumbre al estimar los parámetros poblacionales.

Cabe mencionar que al momento de evaluar el riesgo para cualquier patógeno bajo estudio se debe de considerar los efectos de la incertidumbre derivada de fuentes tales como: el modelo, la medición y la extrapolación; que estos pueden impactar en los resultados de su modelo. También hay que evaluar la sensibilidad del análisis frente a diversos postulados y decisiones. Si lo anterior se consigue entonces los resultados pueden mejorar la formulación de intervenciones eficaces de salud pública hacia la población potencial vulnerable ante la aparición de diversos patógenos.

Finalmente, el presente estudio es un punto de inicio para futuras investigaciones en la evaluación de riesgo con modelo de dosis-respuesta bajo otros factores (patógeno, huésped y población o individuo) tales como: edad, estado inmunitario de la población, virulencia del patógeno, entre otros.

REFERENCIAS

Echemendía-Tocabens, B. (2011). Definiciones acerca del riesgo y sus implicaciones. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología, 49(3):470-481. Recuperado de: http://scielo.sld.cu/pdf/hie/v49n3/hie14311.pdf

Borbolla-Sala, Manuel E.; Vidal-Pérez, María del Rosario; Piña-Gutiérrez, Olga E. y Falconi-de la Fuente, María. (2004). Bacterias y virus más frecuentemente asociadas a diarreas infecciosas agudas en el estado de Tabasco. Salud en Tabasco, 10(3): 271-274.

Campistol, J., Arias, M., Aricet, G., Blasco, M., Espinosa, L., Espinosa, M., Grinyó, J., Macía, M., Mendizábal, S., Praga, M., Román, E., Torra, R., Valdés, F., Vilalta, R. y Rodríguez de Córdoba, S. (2015). Actualización en síndrome hemolítico urémico atípico: diagnóstico y tratamiento. Documento de consenso. Revista de la Sociedad Española de Nefrología, 35(5): 421-447.

Coleman, M., y Marks, H. 1998. Topics in dose-response modelling. Journal of Food Protection, 61(11): 1550–1559.

Delignette-Muller, M. L. y Cornu, M. (2008). Quantitative risk assessment for Escherichia coli O157:H7 in frozen ground beef patties consumed by young children in French households. International Journal of Food Microbiology, 128: 158-164.

FAO/OMS (2004). Caracterización de peligros de patógenos en los alimentos y el agua. Serie de evaluación de riesgos microbiológicos 3. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación/Organización Mundial de la Salud.

Frey, H. C. (1992). Quantitative Analysis of Uncertainty and Variability in Environmental Policy Making. AAA/EPA, Washington, DC. Recuperado de: http://www4.ncsu.edu/~frey/reports/frey_92.pdf

Hernández-Cortez, C., Aguilera-Arreola, M. G. y Castro-Escarpulli, G. (2011). Situación de las enfermedades gastrointestinales en México. Enfermedades Infecciosas y Microbiología, 31(4): 137-151.

Hernández-de-la-Rosa, F. A., Rodríguez, L., Fernández, A. y Fernández-Mena, M. T. (2013). Simulación Monte Carlo aplicado en el análisis de riesgo mediante el software estadístico R Project. Memoria del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals, 5(2). Chiapas, México: Academia Journals. Recuperado de https://drive.google.com/drive/folders/0B4GS5FQQLif9fnBVbHpjMHU3T3JOam15WG01WktXZ194Rjc1dmdtMHlDbUlHU0llN2xaNm8

Hernández-de-la-Rosa, F. A., Fernández-Mena, M. T., Rodríguez-Fernández, M. A. y Alcocer-Álvarez, I. (2018). Análisis de riesgo por simulación Monte Carlo de la balanza comercial entre las exportaciones e importaciones de los productos petrolíferos en México. Compendio de Investigación Academia Journals Chetumal 2018. Recuperado de: https://drive.google.com/drive/folders/1nVmDJmY8gBjI7gKB5EywJuNYS42Ph05c

Holcomb, D.L., Smith, M.A., Ware, G.O., Hung, Y.C., Brackett, R.E., & Doyle, M.P. (1999). Comparison of six dose-response models for use with food-borne pathogens. Risk Analysis, 19: 1091–1100.

INEGI (2017). Estadística de mortalidad 2017. México: INEGI. Recuperado de: http://www.inegi.org.mx/saladeprensa/aproposito/2017/muertos2017_Nal.pdf

León-Ramírez, S. (2002). Shigelosis (disentería bacilar). Salud en Tabasco, 8: 22-25.

OMS (2017). Enfermedades diarreicas: Datos y cifras. Ginebra, Suiza: Organización Mundial de la Salud. Recuperado de: http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/diarrhoeal-disease

Rodríguez-Angeles, G. (2002). Principales características y diagnóstico de los grupos patógenos de Escherichia coli. Salud Pública México, 44: 464-475.

Secretaría de Salud (2012). Perfil Epidemiológico de las Enfermedades Infecciosas Intestinales. Dirección General de Epidemiología, Secretaría de Salud.Recuperado de: https://epidemiologiatlax.files.wordpress.com/2012/10/infecciosas-ntestinales_-junio12.pdf

Secretaría de Salud (2017). Boletín epidemiológico del Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica, 52(34). Dirección General de Epidemiología, Secretaría de Salud. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/285868/ sem52.pdf

IDENTIFICACIÓN DE FACTORES DE RIESGO DE ENFERMEDADES CRÓNICAS DEGENERATIVAS EN ALUMNOS DE LA UJAT-CHONTALPA

D.F. Omar Aristeo Peña Morán [36]
Est. Emanuel de Atocha Reyes Marín[36]
Est. Iris Pamela Ricardez Córdova [36]
Est. Omar Acosta Alejandro [36]
M.F. Litzia Christel Cerón Romero[36]

RESUMEN

Dentro de los principales factores de riesgo para el desarrollo de enfermedades crónicas-degenerativas (ECDs) podemos encontrar aquellos relacionados al estilo de vida como: mala alimentación, sedentarismo, consumo de tabaco/alcohol; y aquellos de origen epigenético llamados antecedentes heredofamiliares (AHF) (World Health Organization, 2017; Fernández, T. y Pirola, C.J., 2015). En México, estudios en universitarios, mostraron signos asociados al desarrollo de ECDs (MendezMendez, L.E. y cols, 2018). En nuestra preocupación por detectar signos prematuros que pongan riesgo la salud de estudiantes de la UJAT-Chontalpa, se inició un proyecto piloto descriptivo-transversal, para ubicar factores de riego en el desarrollo de ECDs y su relación con estilos de vida y AHF.Recopilamos información sobre AHF, sedentarismo, consumo de tabaco/alcohol y hábitos alimenticios de 100 estudiantes voluntarios empleando un cuestionario. Asimismo, se midió glucosa, presión arterial y datos antropométricos para definir condiciones de sobrepeso/obesidad y con tablas tetracóricas se obtuvo la razón de prevalencia y razón de posibilidades.Se encontró el 37% de alumnos con sobrepeso, 25% con presión sistólica elevada (>140 mmHg) y un 6% con glucosa elevada (>120 mg/dL). Adicionalmente, se encontró relacionado el sobrepeso con tabaquismo, alcoholismo, AHF y sedentarismo en ese orden, la presión elevada se debe a los AHF, alcoholismo/tabaquismo simultáneamente, y la glucosa

[36] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.

elevada, se relacionó con alcoholismo, sedentarismo, tabaquismo y malos hábitos alimenticios.

INTRODUCCIÓN

Las enfermedades crónicas degenerativas (ECDs) con mayor prevalencia en la actualidad son las enfermedades cardiovasculares (ECV) y la diabetes tipo 2 (DT2), las cuales se perfilan en los primeros lugares de morbi-mortalidad en todo el mundo (World Health Organization, 2017). Estas enfermedades y sus complicaciones son el resultado de la generación de anormalidades metabólicas tales como obesidad, hipertensión arterial, dislipidemia aterogénica, hiperglucemia (resistencia a insulina) y esteatosis hepática no alcohólica. Al conjunto de estas anormalidades metabólicas se le conoce como síndrome metabólico (SM).

Las ECDs anualmente cuestan millones de dólares a los sistemas de salud y a las familias, esto debido a que las personas diagnosticadas con alguna ECD tienen que vivir hasta el final de sus días bajo un esquema de tratamiento farmacológico, tan solo en 2016, la Federación Mexicana de Diabetes, dio a conocer el gasto en diabetes en México, el cual representó 3,430 millones de dólares al año (Federación Mexicana de Diabetes, 2016). Es por ello, que las ECDs siguen constituyendo un reto para los servicios de salud, no solo por los gastos que genera el tratamiento a pacientes e instituciones, si no por prevalencia y mortandad de estas enfermedades que representan un serio problema de salud pública; tan solo en México en el 2017, el INEGI reportó en su listado de defunciones a las ECV con el primer lugar en mortalidad (136,342 defunciones, 20% total de la población mexicana) y a nivel mundial en 2016 la OMS reportó 17.7 millones de personas que fallecieron por esta causa (31% de la población mundial); en el mismo listado de la INEGI, la diabetes ocupa el segundo lugar en mortandad en México (105,572 defunciones, 15% total de la población mexicana) y en el mundo sigue siendo una de las enfermedades con mayor prevalencia, según la Federación Internacional de Diabetes en su 8° edición, 7.5 millones de la población total mundial tiene diabetes y posiciona a México en el quinto sitio en una escala mundial. El panorama en nuestro estado en el 2016 según lo reportado por el INEGI, Tabasco se

posicionó en el primer lugar de personas con diabetes (12.8%) (World Health Organization, 2017; Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2017; Secretaria de Salud, 2016; Federación Internacional de Diabetes, 2018).

En obesidad la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD) en el 2017 reportó que en el pasado año 2015, el 19.5% de la población mundial tiene obesidad, y en México según la ENSANUT en el 2016, el porcentaje de la población con obesidad representa el 21.64% de la población (OECD, 2018; INSP, 2016).

Por otro lado, las cifras de la hipertensión arterial (HTA), según la ENSANUT en el 2016, en México aproximadamente uno de cada 4 adultos la padecen (25.5%) (INSP, 2016); estas cifras son alarmantes y exigen medidas o acciones concertadas para prevenir cada uno de los padecimientos presentes en este síndrome; es por ello, que se debe promover la detección temprana de los padecimientos que conjuntan el síndrome metabólico, especialmente identificar en una población cuales son los factores de exposición que podrían estar involucrados en la aparición de signos tempranos, que a la larga puedan desarrollar alguna ECD. Dentro de estos factores de exposición que representan un factor o actividad de riesgo, podemos clasificar aquellos relacionados con el estilo de vida como: la mala alimentación relacionada con un consumo excedente de alimentos ricos en calorías, el sedentarismo, el consumo de tabaco y/o alcohol; y aquellos de origen epigenético llamados antecedentes heredofamiliares (AHF), entre otros (Fernández, T. y Pirola, C.J., 2015). Se tiene la firme certeza de que con la identificación de signos prematuros al desarrollo de ECDs se podría disociar o disminuir el riesgo potencial de padecer una ECD, así como prevenir a tiempo las complicaciones propias de las enfermedades e incluso mejorar la calidad y esperanza de vida de la población.

En este contexto, estudios realizados en universidades mexicanas, muestran un aumento significativo en la prevalencia de signos asociados al desarrollo de ECDs (MendezMendez, L.E. y cols, 2018), y en la preocupación por detectar prematuramente, signos que puedan poner en riesgo la salud de los estudiantes de UJAT-Chontalpa, se

inició un proyecto piloto descriptivo-transversal, para ubicar factores de riego en el desarrollo de ECDs y su relación con los estilos de vida y AHF.

OBJETIVO GENERAL

Objetivo general:

Realizar un estudio de prevalencia descriptivo-transversal sobre factores de riesgo asociados a enfermedades crónicas degenerativas, en una muestra aleatoria de alumnos de la UJAT-Chontalpa.

Objetivos específicos

1. Diseñar un cuestionario basado en las consideraciones éticas de la Organización Panamericana de la Salud, con preguntas (variables dicotómicas) para recabar datos heredofamiliares, de sedentarismo, consumo de tabaco/alcohol y sus hábitos alimenticios.
2. Determinar las variables cuantitativas mediante la medición en cada estudiante voluntario de la glucosa (en ayuno), presión arterial y medidas antropométricas.
3. Obtener las variables cualitativas mediante la aplicación de encuestas a alumnos voluntarios.
4. Crear una base de datos para recabar y procesar la información obtenida en los cuestionarios estandarizados.
5. Determinar la razón de prevalencia (RP) y razón de posibilidades (OR) mediante el análisis con tablas tetracóricas de la asociación de las variables cuantitativas y cualitativas recabadas con el desarrollo de alguna ECDs.

Metas

Lograr detectar alumnos de la UJAT-Chontalpa con signos prematuros o actividades contraproducentes que puedan ponerlos en riesgo de desarrollar una ECD.

Lograr ubicar algunos de los factores de riesgo que correlacionen con los aumentos súbitos de peso, presión arterial y glucosa en ayuno.

Poner de manifiesto la necesidad de programas de orientación nutricional, de prácticas deportivas o de estilos de vida saludable en la población estudiantil de la UJAT-Chontalpa.

MATERIALES Y MÉTODO

El estudio se realizó en el periodo de noviembre del 2017 en el campus Chontalpa de la UJAT, con una muestra poblacional de 100 alumnos voluntarios en ayuno de 8 horas, los cuales respondieron un cuestionario previamente diseñado y basado en la metodología y las consideraciones éticas de la Organización Panamericana de la Salud, con preguntas (variables dicotómicas) para recabar datos heredofamiliares, de sedentarismo, de consumo de tabaco/alcohol y sus hábitos alimenticios, considerados todos ellos como factores de riesgo de exposición asociados al desarrollo de ECDs.

Posterior a la etapa de cuestionamiento, se obtuvieron las variables cuantitativas (glucosa, presión arterial, peso, talla y medidas antropométricas de circunferencia abdominal y de muñeca). La medición de glucosa se realizó mediante punción del dedo índice y se cuantificó con un glucómetro marca Accutrend® GCT de Roche, con las tiras reactivas para la determinación de glucemia en sangre Accutrend® Glucose de Roche. La obtención de los valores de presión arterial sistólica y diastólica, fueron tomados en la muñeca izquierda de los voluntarios empleando el baumanómetro digital de muñeca Nebucor HL168F®. Finalmente, utilizando una cinta métrica, una báscula clínica (báscula digital de vidrio templado *HUT international* ®) y una cinta extensible se tomaron medidas antropométricas (circunferencia abdominal y de muñeca, peso y talla) para determinar el estado de sobrepeso y/u obesidad, para ello, se calculó el índice de masa corporal (IMC= masa/ estatura al cuadrado) y se tomó en cuenta la complexión corporal (CC) de cada individuo, de acuerdo con los valores establecidos por el Instituto Mexicano del Seguro Social.

Para la recopilación de datos se utilizó una hoja de Microsoft Excel, en donde se realizaron los análisis correspondientes, el análisis de los datos se realizaron mediante tablas tetracóricas para comparar cada signo con los distintos factores de riesgo de

exposición y se determinaron las medidas de asociación de: razón de prevalencia (RP) y razón de posibilidades (OR).

Los gráficos, las tablas y análisis estadísticos, se realizaron y analizaron con Microsoft Excel 2013 y el programa GraphPad Prism *v*. 5.0.

RESULTADOS

Se generó un cuestionario que contó de varias secciones, la primera solicitó información personal para caracterizar al alumno voluntario, así como su autorización para participar en el estudio. Antes de realizarle al alumno las medidas cuantitativas y antropométricas, se le solicitó contestar una sección de preguntas relacionadas con los hábitos alimenticios, de actividad física y de información con respecto a la existencia de algunas patologías y antecedentes heredofamiliares. Posteriormente, se obtuvieron todas las mediciones antropométricas, de glucosa y presión arterial. Con la información recopilada de 100 estudiantes voluntarios de la UJAT-Chontalpa se generó una base de datos en Microsoft Excel, que se analizó cuidadosamente.

De un total de 100 estudiantes de la UJAT-Chontalpa, se halló un 37% de alumnos con sobrepeso y obesidad y un 25% con presión sistólica elevada (>140 mmHg) y solo 6% con glucosa elevada (>120 mg/dL). En la tabla 1 se puede observar los datos segmentados entre hombres y mujeres y el resto de los factores de exposición analizados en este estudio.

Tabla 1. Resultados porcentuales de los síntomas y factores de exposición analizados en este estudio.

***n*=100**	%Total	(%H) (%M)
Sobrepeso /obesidad (IMC >25)	37	(24) (13)
Glucosa (>120 mg/dL)	06	(04) (02)
Presión sistólica (> 140mm/Hg)	25	(20) (05)
Malos hábitos alimenticios	27	(16) (11)
Sedentarismo	65	(36) (29)
Consumo de tabaco	20	(13) (07)

Consumo de alcohol	26	(16) (10)
Antecedentes heredo familiares		
Sobrepeso/obesidad	47	(29) (18)
Diabetes	67	(38) (29)
HTA	46	(30) (16)

H. Hombres. M. Mujeres. IMC. Índice de masa corporal. HTA. Hipertensión arterial.

Después del análisis (Tabla 2), se obtuvo una relación entre las personas que presentan sobrepeso/obesidad con los siguientes factores de riesgo en orden de prevalencia: tabaquismo, alcoholismo, antecedentes heredofamiliares (AHF) y sedentarismo. En los alumnos con glucosa elevada, se halló una relación con alcoholismo, sedentarismo, tabaquismo y malos hábitos alimenticios. Y por otro lado, se encontró una relación entre los alumnos con presión elevada y sus AHF además de alcoholismo y tabaquismo con el mismo dato de prevalencia.

Tabla 2. Resumen de las tablas tetracóricas para la determinación de razón de prevalencia (RP) y razón de posibilidades (OR).

	Sobrepeso /Obesidad (IMC >25)	**Glucosa** (>120 mg/dL)	**Presión sistólica** (>140 mm/Hg)
	(PR) (OR)	(PR) (OR)	(PR) (OR)
Malos hábitos Alimenticios	(1.00) (1.00)	(1.35) (1.38)	(0.67) (0.60)
Sedentarismo	(1.12) (1.19)	(2.69) (2.83)	(0.80) (0.75)
Consumo de tabaco	(2.16) (4.33)	(2.00) (2.11)	(1.88) (2.47)
Consumo de alcohol	(1.54) (2.08)	(2.84) (3.08)	(1.89) (2.45)
AHT	(1.48) (1.86)	(0.49) (0.46)	(2.08) (2.66)

IMC. Índice de masa corporal. AHT. Antecedentes heredofaminiares

DISCUSIÓN

Los resultados mostrados en el estudio determinaron una alta prevalencia de varios factores de riesgo modificables en una población de estudiantes universitarios de la UJAT-Chontalpa, como: un elevado índice de masa corporal (37% de alumnos con sobrepeso y obesidad), glucosa (6%) y presión arterial (25%) estos, asociados con varios factores de riesgo como tabaquismo, alcoholismo, antecedentes heredofamiliares (AHF) y sedentarismo; si bien, es sabido que el tabaco no solo se asocia con cáncer, sino que es un factor importante de predisposición al aumento de peso, DT2 e HTA; un estudio publicado en el British Medical Journal for Cancer Research UK, reportó que el aumento en el índice de masa corporal, el porcentaje de grasas en el cuerpo y la circunferencia de la cintura están vinculadas tanto con un riesgo mayor de ser fumador, como con el número de cigarrillos consumidos a diario, si bien, la correlación entre el peso y las probabilidades de fumar ya había sido establecida en el pasado, la novedad de este informe estriba en que es el primero que se hace mediante marcadores genéticos, de una población de 450,000 personas. El estudio sugiere que el vínculo entre el índice de masa corporal y la exposición al tabaco pueden llevar a comportamientos adictivos, tales como la adicción a la nicotina y una mayor ingesta calórica (ONU, 2018). Por otro lado, el consumo de alcohol se considera como un factor causal de más de 200 enfermedades y según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), México es uno de los países que tiene tasas altas de mortalidad atribuibles al alcohol. La asociación del alcohol con la obesidad, sobrepeso, HTA y DT2, se atribuye principalmente a las calorías contenidas en cada bebida alcohólica, en promedio las bebidas alcohólicas aportan de 140 a 190 kcal, ya sea una cerveza, 30 mL de tequila, licor, vodka, whisky o una copa de vino (OMS, 2016). Asimismo, se encontró que la población está directamente influenciada por algún factor heredofamiliar para la posibilidad de padecer DT2, HTA y obesidad/sobrepeso [OR: sobrepeso/obesidad (1.86), DT2 (0.46), HTA (2.66)], la herencia se constituye como una de las mayores influencias en el riesgo de afecciones cardíacas, infartos, diabetes o cáncer, los miembros de una familia comparten sus genes, así como el medio ambiente, el estilo de

vida y sus costumbres y sobre todo los riesgos de desarrollar enfermedades como diabetes, obesidad o afecciones cardíacas también se pueden compartir entre los miembros de una familia. Los antecedentes de enfermedades familiares son únicos para cada persona y son factores de riego para el desarrollo de ECDs (Genetic Alliance, 2009). En un estudio reportado en la revista medicina clínica en 2004 por la facultad de ciencias médicas en Cuba, se demostró que las personas que tienen una historia familiar de HTA presentan un riesgo de más de 5 veces de tener una hiperreactividad cardiovascular (Benet, R.M. & Apollinaire, J.J., 2004). Finalmente, debido a la demanda académica, la prevalencia de estudiantes con sedentarismo es notoria entre los jóvenes, lo que los orilla a aumentar su riesgo de padecer alguna enfermedad [OR: Obesidad/sobrepeso (1.19), DT2 (2.83), HTA (0.75)], y esto, aunado a la mala alimentación, hacen que la ingesta calórica sean el principal factor de riesgo para la prevalencia de estas enfermedades, ya que se correlacionan directamente con la cantidad de lípidos almacenados sin consumir.

Así pues, el proyecto demostró la asociación de factores de riesgo con signos característicos de etapas previas al desarrollo de ECDs (presión elevada, glucosa elevada y sobrepeso/obesidad) y su posible prevalencia, sin embargo, nuestros resultados son preliminares, y aunque nos proporcionaron una aproximación inicial, lo más adecuado sería aumentar el número poblacional y realizar un seguimiento del estado de salud de los estudiantes para corroborar nuestras conclusiones.

CONCLUSIONES

Este trabajo permitió identificar algunos factores de riesgo involucrados en el desarrollo de ECDs en alumnos de la UJAT-Chontalpa. Lo que sugiere la implementación de programas universitarios que generen conciencia social sobre el consumo de sustancias nocivas para la salud, así como el cambio del estilo de vida enfocado a la nutrición y el deporte.

REFERENCIAS

Benet, R.M. & Apollinaire, J.J. (2004). Hiperreactividad cardiovascular en pacientes con antecedentes familiares de hipertensión arterial. Med Clin, 123, 726 - 730.

Federación Internacional de Diabetes. (2018). Atlas de Diabetes de la Federación Internacional de Diabetes. Bruselas: FID.

Federación Mexicana de Diabetes. (2016). Diabetes en Números archivos. 31/ago/2018, de Federación Mexicana de Diabetes Sitio web: http://fmdiabetes.org/category/diabetes-en-numeros/

Fernández, T. y Pirola, C.J. (2015). Epigenética y síndrome metabólico. Rev Argent Endocrinol Metab, 51(1), 35 - 44.

Genetic Alliance. (2009). Cómo entender la genética: Una guía para pacientes y profesionales médicos en la región de Nueva York y el Atlántico Medio. Washington (DC): Genetic Alliance Monographs and Guides.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2017). Indicadores de referencia para evaluar el impacto de salud, Tabasco, México. 31/ago/2018, de INEGI Sitio web: http://oment.uanl.mx/indicadores-por-estado/

Instituto Nacional de Salud Pública. (2016). Encuesta Nacional de Salud y Nutrición. 31/ago/2018, de INSP Sitio web: https://ensanut.insp.mx

MendezMendez, L.E., Álvarez, J.E., Sanchez, K., Puig-Nolasco, A. y Puig-Lagunes, A. (2018). Prevalencia y factores de riesgo del desarrollo de síndrome metabólico y prevalencia en estudiantes universitarios. Rev cuba investig Bioméd, 37(1), 1 -10.

Organización de las Naciones Unidas. (2018). ¿Qué relación hay entre la obesidad y el tabaco?. 31/ago/2018, de ONU Sitio web: https://news.un.org/es/story/2018/05/1433802

Organización mundial de la salud. (2016). Relación entre el consumo de alcohol y obesidad. 31/ago/2018, de OMS Sitio web: https://www.abchospital.com/relacion-entre-el-consumo-de-alcohol-y-la-obesidad/

Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos. (2018). Health Care Quality Indicators. 31/ago/2018, de OECD Sitio web: http://www.oecd.org/els/health-systems/hcqi-cardiovascular-disease-and-diabetes.htm

Secretaria de Salud. (2016). Boletín epidemiológico del sistema de vigilancia epidemiológica hospitalaria de DT2. 31/ago/2018, de Secretaría de Salud Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/266507/dmt2_cierre_2016.pdf

World Health Organization. (2017). Health topics Noncommunicable diseases. 08/ago/2018., de WHO Sitio web: http://www.who.int/topics/noncommunicable_diseases/es/

HISTORIA, ESTRATEGIAS EXPERIMENTALES Y PERSPECTIVAS DE LOS PRODUCTOS NATURALES COMO FUENTE DE FÁRMACOS EN EL SIGLO XXI

Dr. Oswaldo Ignacio Hernández Abreu[37]
Dr. Miguel Ángel Vilchis Reyes[37]
Dr. Cuauhtémoc Sánchez Alvarado[37]
Dra. Nancy Romero Ceronio[37]
Dr. Ever Arquímedes Ble González[37]

RESUMEN

Durante miles de años los productos naturales han jugado un papel importante en el tratamiento y la prevención de diversas enfermedades y padecimientos. Hoy en día existe un gran interés en el descubrimiento de compuestos a partir de productos naturales con posible actividad terapéutica, así como la búsqueda de nuevos blancos terapéuticos que permitan mejorar el tratamiento de diversas enfermedades. Tal es su importancia, que en los últimos años han sido fuente de obtención del 52% de nuevas entidades químicas con potencial desarrollo como moléculas líderes. En este contexto, cabe destacar que en los últimos años las plantas han sido fuente del 26% de moléculas bioactivas obtenidas de productos naturales. El presente documento de revisión bibliográfica describe el papel de los productos naturales a través de la historia del ser humano, estrategias para el descubrimiento, diseño y desarrollo de nuevas entidades químicas con potencial uso como fármacos y las perspectivas, retos y tecnologías en el siglo XXI.

INTRODUCCIÓN

Durante siglos la humanidad ha utilizado las plantas y productos de origen vegetal para curar y prevenir enfermedades. Los registros escritos acerca de las plantas medicinales se remontan por lo menos a 5000 años en Sumeria, parte de la antigua Mesopotamia

[37] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. oswaldo.hernandez@ujat.mx.

(Raskin *et al*., 2002). La naturaleza ha evolucionado con el tiempo para producir una gran diversidad de metabolitos secundarios. Basados en observaciones empíricas, los productos naturales han sido los primeros, y por mucho tiempo los únicos disponibles, para tratar enfermedades y/o padecimientos de la humanidad (Ganesan, 2008).

Históricamente, la conducción del descubrimiento de sustancias puras utilizadas como fármacos comenzó en el siglo XVIII. Esto involucró el estudio de preparaciones de las cuales se sabía que poseían propiedades terapéuticas por su uso en la medicina tradicional, tales como tinturas, tisanas, cataplasmas y otras formulaciones a base de hierbas (Balunas y Kinghorn, 2005; Raskin *et al*., 2002; Rishton, 2008). Se obtuvieron muchos medicamentos a partir de los compuestos presentes en los productos herbolarios, que además fueron utilizados como herramientas farmacológicas para la elucidación de diversos mecanismos de enfermedades. Tal es el caso de la digoxina aislada de *Digitalis purpurea* (1785), morfina aislada de *Papaver somniferum* (1806) o el ácido salicílico aislado de *Salix alba* (1897), precursor de la Aspirina y de fármacos antiinflamatorios no esteroideos, por mencionar algunos ejemplos. Estos fármacos naturales fueron fundamentales en la formación de nuevas áreas terapéuticas e impactaron de manera importante en la formación de la industria farmacéutica moderna (Raskin *et al*., 2002; Rishton, 2008). El mayor impacto de nuevos fármacos aislados de especies vegetales probablemente se considera en el área antitumoral, donde el taxol, vinblastina, vincristina y camptotecina han mejorado la terapia contra algunos cánceres mortales (Raskin *et al*., 2002).

Durante el siglo XX la industria farmacéutica comenzó a remplazar los extractos naturales por la síntesis química, debido al enorme impacto en el tratamiento y prevención de enfermedades, salvando incontables vidas, lo cual es uno de los logros destacados de ese siglo. Sin embargo, a nivel mundial los beneficios de los medicamentos modernos se ven limitados tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo y subdesarrollados, esto debido a que el 75 % de la población no tiene acceso a la atención sanitaria moderna. El interés por el estudio de nuevas moléculas bioactivas a partir de especies vegetales está regresando poco a poco a varias áreas de la salud debido a que los expertos creen que la mayoría de los productos naturales

derivados de plantas con potencial actividad farmacológica continúan sin ser explorados (Raskin *et al*., 2002).

Hoy en día los productos naturales siguen siendo la principal fuente de compuestos bioactivos o materias primas durante la conducción del diseño y desarrollo de nuevos fármacos (Raskin *et al*., 2002). Tal es su importancia que, a nivel mundial, en los últimos años (2005-2010) fueron aprobados por la FDA (por sus siglas en inglés: Food and Drug Administration) 19 medicamentos para su comercialización, de los cuales siete fueron productos naturales, 10 semi-sintéticos y dos derivados de productos naturales (Mishra y Tiwari, 2011).

Los avances que se han hecho en técnicas de elucidación estructural, separación y purificación de compuestos como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojo (IR), Espectrometría de Masas (MS), Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR o HPLC, por sus siglas en inglés: High Performance Liquid Chromatography) han sido fundamentales para darle una nueva proyección a la investigación de productos naturales (Rishton, 2008; Vourela *et al*., 2004). Actualmente, una de las principales estrategias ante la diversidad de moléculas bioactivas es llevar a cabo un fraccionamiento biodirigido a partir de productos naturales con el propósito de identificar las potenciales moléculas bioactivas. Es importante resaltar que el papel de los productos naturales como fuente de estructuras novedosas no necesariamente representa la entidad final a usarse como fármaco, generalmente hay que generar derivados de productos naturales mediante síntesis química, lo cual ofrece miles de candidatos nuevos para su estudio como posibles fármacos (Vourela *et al*., 2004).

OBJETIVO GENERAL

Describir la historia, estrategias experimentales, alcances y perspectivas de los productos naturales como fuentes de nuevos fármacos.

MATERIALES Y MÉTODO

Revisión bibliográfica de artículos científicos indexados y arbitrados, trabajos científicos y perspectivas de los principales farmacognostas y farmacólogos de la comunidad científica.

RESULTADOS

Estrategias experimentales para el desarrollo de nuevos fármacos.

Dentro de los retos actuales en materia de salud pública, el progreso del diseño y desarrollo de nuevos fármacos y tratamientos ha incrementado lentamente debido a varios obstáculos de las industrias farmacéuticas, como el empleo de diferentes criterios para las evaluaciones preclínicas de seguridad farmacológica, y a que, gracias a los avances en ciencia y tecnología, las normas y requisitos son mayores y de más alta calidad para comercializar un fármaco (ICH, 2000; Splinder, 2004). En los últimos años, un gran número de nuevas terapias y productos farmacéuticos han progresado para el tratamiento del cáncer, inflamación y desórdenes neurodegenerativos, psiquiátricos, respiratorios, infecciosos y metabólicos, para finalmente fallar en etapas clínicas. Esto ha resultado en enormes costos y tiempo invertidos para avanzar con éxito hacia nuevas terapias para el mercado (Kola, 2008). En respuesta, los gobiernos, industria farmacéutica e investigadores están buscando nuevas maneras de acercarse al descubrimiento de nuevos medicamentos y tecnologías, no solo para una enfermedad, sino para mejorar la calidad de vida. Contrarrestando este importante objetivo, la demanda de métodos y procesos rápidos, de bajo costo y que cubran las necesidades de nuevos medicamentos para el mercado han logrado disminuir considerablemente los esfuerzos por innovar. Mientras que estos objetivos están en desacuerdo significativo, la realidad de hoy es que debe ser puesto en equilibrio relativo basado en la corriente económica a ritmo lento, a pesar de los constantes avances en materia de ciencia y tecnología (Bass *et al*., 2009; Kola, 2008).

Descubrimiento y diseño de nuevos fármacos.

Para el descubrimiento y diseño de nuevos fármacos se sigue una estrategia experimental durante un largo periodo que consta de varias etapas: Inicialmente se llevan a cabo estudios biodirigidos a partir de productos naturales, sintéticos o semisintéticos para identificar alguna molécula o compuesto bioactivo, Para ello existen diversos modelos *in vitro* e *in silico* que permiten suponer su probable efecto sobre algún blanco terapéutico, o bien que puede ser capaz de modificar biológicamente un sitio blanco, que se considere de importancia en la mejora de alguna enfermedad (identificación del sitio blanco). Posteriormente, se tiene que validar ese sitio blanco como el lugar donde actúa la molécula de manera eficaz en un modelo experimental desarrollado para simular una enfermedad (validación del sitio blanco; figura 1). A partir de este punto, los expertos en síntesis química y determinadas áreas de la salud realizan estrechas colaboraciones para llevar a cabo una serie de estructuras químicas diseñadas para mejorar la actividad sobre el sitio blanco (identificación de estructura hit y líder) mediante diversas tecnologías como ensayos de análisis masivo. Una vez que se generó una lista de la serie estructural con los candidatos potenciales a continuar con su estudio, se llevan a cabo ensayos adicionales como estudios de relación estructura actividad (SAR), lo cual proporciona un perfil de posibles propiedades deseables y no deseables y facilitar así, el diseño de la mejor entidad química, así como garantizar que tenga un alto grado de afinidad con el sitio blanco y cumpla con su objetivo terapéutico. Los resultados de estos estudios junto con el grado de actividad biológica conforman un importante paso que permite ahorrar un gasto enorme de tiempo y recursos (Bass *et al*., 2009; Vuorela *et al*., 2004).

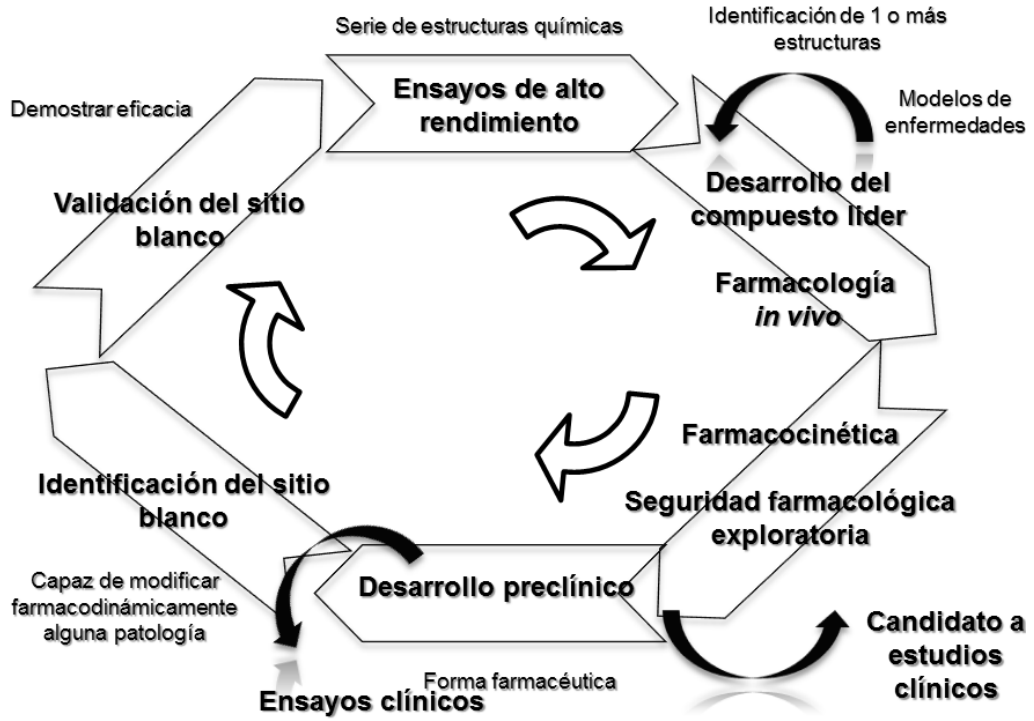


Figura 1. Estrategia para seguir para el diseño y desarrollo de nuevos fármacos: Identificación del sitio blanco, compuesto bioactivo capaz de modificar farmacodinámicamente; validación del sitio blanco, demostrar eficacia; ensayos de alto rendimiento, serie de estructuras químicas para determinar los mejores candidatos (hit y/o líder); farmacología *in vivo*, demostración de eficacia en modelos animales; seguridad farmacológica, farmacocinética, toxicología; desarrollo preclínico; forma farmacéutica. El fármaco se recomienda para ensayos clínicos. Modificado de Bass *et al.*, 2009.

Desarrollo de nuevos fármacos.

Una de las etapas más importantes durante el descubrimiento, diseño y desarrollo de un nuevo fármaco es de estudios de desarrollo del compuesto candidato. En este proceso de desarrollo se pretende reducir la deserción de la propuesta de un nuevo y prometedor fármaco en el sentido de garantizar su baja o nula toxicología, la seguridad de sus metabolitos producidos y su comportamiento farmacocinético (Bass *et al.*, 2009), para ello los ensayos de riesgo estudian cuatro componentes interrelacionados entre sí: identificación del daño, estudios dosis-respuesta, ensayos de exposición y caracterización del daño (Figura 2; Hodgson, 2004).

Identificación del daño.

En este primer componente de ensayos de riesgo la cuestión de la causalidad es dirigida en el sentido cualitativo, es decir, el grado en que la evidencia sugiere que un agente provoca un efecto dado en una población expuesta. Entre muchos factores, la calidad de los estudios y la gravedad de los efectos en la salud son las principales cuestiones a responder en esta etapa. Las principales características a evaluar son: La validez de los datos de toxicidad, el peso de la evidencia de la relación entre la sustancia y los efectos tóxicos y las estimaciones de la generalización de los datos para las poblaciones expuestas. Cabe señalar que muchos de los estudios *in vitro* pueden proporcionar una idea del mecanismo de acción, pero puede haber algunos falsos positivos y falsos negativos, mientras que los estudios en animales son por lo general en rutas específicas y relevantes para la exposición humana (Hodgson, 2004).

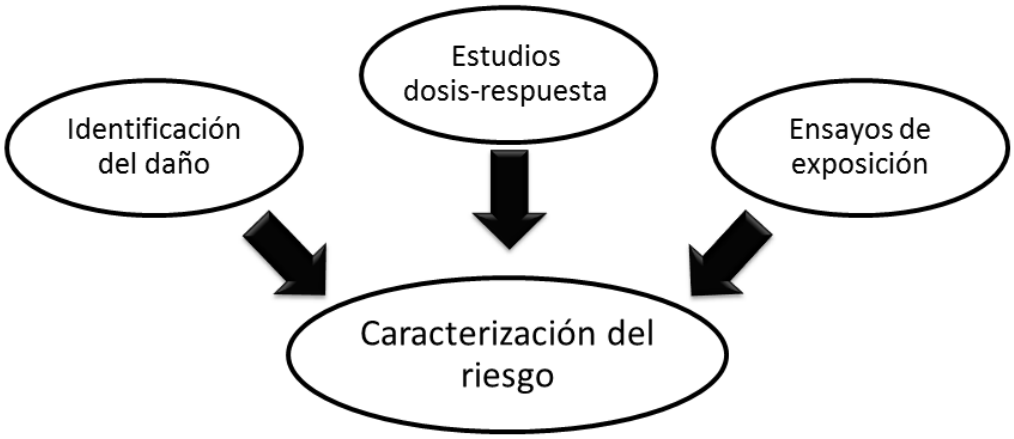


Figura 2. Componentes de los ensayos de riesgo. Modificado de Hodgson, 2004.

Ensayos de exposición.

En estos estudios, las exposiciones no suelen estar bien definidas ni ser retrospectivas en el sentido de tomar en cuenta factores como variaciones genéticas en una población y diferencias en el estilo de vida humana, lo cual representa un reto adicional para la toxicología moderna. Los tres tipos principales de estudios epidemiológicos disponibles

para estos ensayos son: Los *estudios transversales*, que implican el muestreo sin tener en cuenta la exposición o estado de la enfermedad, y estos estudios identifican factores de riesgo y la enfermedad, pero no son útiles para establecer una relación causa-efecto; los *estudios de cohorte*, que implican un muestreo con base al estadío de exposición, comparan sitios blanco expuestos y no expuestos monitoreando su implicación en el desarrollo de la enfermedad, son también llamados estudios prospectivos; y *estudios caso-control* que implican toma de muestras basándose en el estatus de la enfermedad. Estos son estudios retrospectivos, donde el padecimiento de los individuos enfermos se compara con los sanos (Hodgson, 2004). Los ensayos de exposición son parte integral del proceso de evaluación del riesgo. Existen diversas guías para la evaluación de la exposición que tratan de identificar potenciales o evidentes vías de exposición que resulta del contacto del candidato a fármaco y la población en riesgo. Incluye descripción de características que pueden favorecer o mitigar algún posible efecto tóxico como lo es la potencia del efecto, duración y frecuencia de la exposición (Hodgson, 2004; ICH, 2000; OECD 2001; OECD 2007).

Estudios dosis-respuesta y caracterización del riesgo.

La respuesta a una dosis es un proceso de evaluación cuantitativa, y principalmente involucra la caracterización de la relación entre la dosis del xenobiótico y la incidencia de efectos en una población determinada. Existen diferentes enfoques para caracterizar la relación dosis-respuesta de acuerdo al nivel del efecto, como dosis letal media (DL_{50}), dosis efectiva media (DE_{50}), nivel de efecto adverso no observado (NOAEL), mínimo nivel de efecto adverso observado (LOAEL), margen de seguridad (MS) e índice terapéutico (IT). Una curva dosis respuesta con una pendiente inclinada y lineal indica que la respuesta en la población es homogénea y que efectivamente la respuesta depende de la dosis, mientras que una pendiente cercana a cero o curvilínea indica una mayor distribución en la respuesta y una menor dependencia de la respuesta ante una dosis administrada (Hodgson, 2004; Zarn *et al*., 2011).

Por otra parte, existen diversos tipos de estudios para caracterizar el potencial riesgo de un xenobiótico, como ensayos de carcinogénesis, teratogénesis, mutagénesis,

hepatotoxicidad, nefrotoxicidad, inmunotoxicidad y toxicidad en el sistema nervioso, endócrino, respiratorio y reproductivo, entre otras. Sin embargo, la incapacidad para lograr o mantener una exposición durante el tiempo suficiente para evaluar la potencial toxicidad en estudios preclínicos de seguridad o para demostrar la eficacia en la clínica sigue siendo una variable importante que puede desviar o retrasar el progreso de la etapa de desarrollo (Hodgson, 2004; Bass *et al*., 2009).

Estudios de seguridad farmacológica exploratoria.

Durante la década pasada surgió con mayor fuerza la necesidad de diseños experimentales de seguridad farmacológica como una disciplina en el diseño y desarrollo de nuevos fármacos. Guías regulatorias han sido sujeto de registro y evaluación para ello en la Conferencia Internacional de Armonización (ICH, por sus siglas en inglés: International Conference on Harmonization). Es importante resaltar que no es suficiente con identificar y caracterizar el daño, realizar estudios dosis-respuesta y/o ensayos de exposición, además, hay que tener en cuenta que las propiedades farmacocinéticas son factor importante en la seguridad, sobre todo cuando se produce un metabolito que se sabe que es tóxico o es una especie química reactiva, o bien si el compuesto de estudio y/o sus metabolitos presentan una interacción fármaco-fármaco co-administrados con otro agente, que pudieran elevar los niveles plasmáticos en un intervalo tóxico. Cuestiones como estas han llevado a la interrupción del desarrollo de nuevos fármacos y, por lo tanto, una comprensión inicial de las propiedades farmacocinéticas es conocimiento importante para valorar posibles riesgos durante el desarrollo (Bass *et al*., 2009; Splinder, 2004).

Se han implementado ensayos *in vitro* de alto rendimiento para determinar absorción, distribución, metabolismo y excreción (ADME) para identificar y/o descartar posibles candidatos a realizarles un perfil farmacocinético *in vivo*. Los datos de ensayos ADME *in vitro* a menudo contribuyen a la comprensión de los mecanismos subyacentes de la absorción y disposición del fármaco. Sin embargo, a pesar de los avances en tecnologías *in vitro* e *in silico* para la predicción de los parámetros farmacocinéticos *in vivo*, ésta no siempre es fiable y exacta. Una dependencia absoluta de ensayos *in vitro*

en ausencia de una correlación *in vitro in vivo* (IVIVC) a veces puede inducir a un error o lento ritmo durante los estudios en fase preclínica (Li *et al*., 2012). Esto es debido a que un perfil farmacocinético de un compuesto está gobernado por muchas propiedades químicas y fisicoquímicas como lo es la lipofilicidad, solubilidad, permeabilidad y estabilidad metabólica. El proceso por el cual un compuesto es absorbido, distribuido, metabolizado y excretado *in vivo*, ya sea en un animal o el ser humano, a menudo es mucho más complejo que en los sistemas *in vitro*, por lo cual, siempre existe una demanda continua para estudios de farmacocinética *in vivo* (Bass *et al*., 2009; Li *et al*., 2012).

Una etapa fundamental durante el diseño y desarrollo de fármacos es la de seguridad exploratoria, usada por primera vez en la ICH en Requerimientos técnicos para el registro de productos farmacéuticos para uso humano en su guía M3 (Bass *et al*., 2011). El objetivo de los estudios exploratorios de seguridad farmacológica es proporcionar los datos de toxicología suficientes para tener el soporte y fundamento de que el candidato a fármaco puede tener la oportunidad de lograr la autorización para ser comercializado. En esta etapa se describen estudios *ante mortem*, por ejemplo, observaciones anatómicas, consumo de alimentos, peso corporal, patologías en organismos vivos administrados a dosis en un rango tóxico. La principal complicación después de tomar la decisión de recomendar a la molécula para continuar con sus estudios clínicos es el contar con los recursos y el tiempo necesarios para preparar suficiente cantidad para administrarla en una forma farmacéutica (Bass *et al*., 2009). Otro punto importante a considerar, es que la pureza del ingrediente farmacéutico activo asociada a cuestiones del proceso de síntesis en la fase de descubrimiento o en estudios de desarrollo, no necesariamente coincide con la pureza en procesos posteriores ya que las buenas prácticas de laboratorio en desarrollo generalmente son más estrictas. Como resultado, la cantidad de esfuerzo para refinar el proceso químico debe ser suficiente para asegurar que el fármaco destinado a producirse en grandes cantidades es de pureza conocida y que no exista presencia de productos residuales (por ejemplo, disolventes o productos implícitos en el proceso) a niveles que pudieran producir un efecto tóxico. Además, el conocimiento de la estabilidad del estado sólido de la sustancia farmacológica también es importante para establecer las mejores

condiciones de almacenamiento que reduzcan los productos de degradación no deseados (Bass *et al*., 2009).

CONCLUSIONES:

La industria farmacéutica en todo el mundo está en constante reto de modernizar la manera en que se aborda el descubrimiento, diseño y desarrollo de nuevos fármacos para lanzar nuevas y prometedoras moléculas al mercado. Estos esfuerzos están dados por órganos gubernamentales y regulados por organizaciones de nuestra sociedad, para ofrecer un mejor y más seguro medicamento de forma más rápida y a un menor costo para el tratamiento de muchas de nuestras necesidades médicas no cubiertas. La realidad de los pocos éxitos y muchos fallos es que por cada una nueva entidad farmacológica que alcanza la autorización de comercialización, nueve nuevas moléculas han fallado en algún punto durante el curso del desarrollo. Lo cierto es que existen empresas con nuevos modelos para abordar este problema, propuestos para aplicarse para el 2020, pero la aplicación de esta estrategia requerirá mucho tiempo y esfuerzo. Mientras tanto, las organizaciones están empezando a acercarse a los temas de desarrollo de nuevos fármacos en diferentes maneras, si bien el enfoque para mitigar el riesgo de fracaso puede variar de una industria a otra, algunas áreas claves del estudio incluyen estudios exploratorios de metabolismo de fármacos, farmacocinética, toxicología genética, seguridad de medicamentos, observaciones adversas en otros estudios *in vivo*, entre otros. Un campo emergente que tiene la promesa de mitigar el riesgo en el futuro es la toxicogenómica, perfilado como parte de los estudios exploratorios de seguridad de fármacos. La evaluación de esta herramienta es cuidadosamente analizada, porque si bien puede aportar información de efectos no específicos sobre un sitio blanco, también lo puede hacer para diversos efectos no deseados. Con los avances de la ciencia, el descubrimiento de nuevos sitios blanco para el tratamiento de enfermedades y la introducción de nuevas tecnologías, estos logros nos permitirán estudiar y comprender las implicaciones de su modulación y este conocimiento nos ayudará a reducir aún más el fracaso de nuevas moléculas en desarrollo.

REFERENCIAS

Balunas MJ, Kinghorn AD. (2005). Drug discovery from medicinal plants. Life sciences, 78(5), 431-441.

2. Bass AS, Cartwright ME, Mahon C, Morrison R, Snyder R, McNamara P, Bradley P, Zhou YY, Hunter J. (2009). Exploratory drug safety: A discovery strategy to reduce attrition in development. J Pharmacol Toxicol Methods. 60(1), 69-78.

3. Bass AS, Vargas HM, Valentin JP, Kinter LB, Hammond T, Wallis R, Siegl PK, Yamamoto K. (2011). Safety pharmacology in 2010 and beyond: survey of significant events of the past 10 years and a roadmap to the immediate-, intermediate- and long-term future in recognition of the tenth anniversary of the Safety Pharmacology Society. J Pharmacol Toxicol Methods. 64(1), 7-15.

4. Ganesan. (2008). The impact of natural products upon modern drug discovery. Curr Opin Chem Biol. 12(3), 306-317.

5. Hodgson E. (2004). Human Health Risk Assessment. A Textbook of Modern Toxicology. Chapter 24. Third Edition. ISBN 0-471-26508-X John Wiley & Sons, Inc, pp 424-437.

6. International conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use. (2000). Safety Pharmacology Studies For Human Pharmaceuticals S7A. ICH Harmonised Tripartite Guideline. 1-9.

7. Kola I. (2008) The state of innovation in drug development. Clin Pharmacol Ther. 83(2), 227-230.

8. Li C, Liu B, Chang J, Groessl T, Zimmerman M, He YQ, Isbell J, Tuntland T. (2012). A modern in vivo pharmacokinetic paradigm: combining snapshot, rapid and full PK approaches to optimize and expedite early drug discovery. Drug Discov Today. 18(1-2), 71-78.

9. Mishra BB, Tiwari VK. (2011). Natural products: an evolving role in future drug discovery. Eur j Med chem. 46(10), 4769-4807.

10. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). (2001). Guideline for Testing of Chemicals 425: Acute Oral Toxicity – Up and Down Procedure.

11. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). (2007). Draft updated test guidelines 407: Repeted Dose 28-Day Oral Toxicity Study in Rodents.

12. Raskin I, Ribnicky DM, Komarnytsky S, Ilic N, Poulev A, Borisjuk N, Brinker A, Moreno DA, Ripoll C, Yakoby N, O'Neal JM, Cornwell T, Pastor I, Fridlender B. (2002).

Plants and human health in the twenty-first century. Trends Biotechnol. 20(12), 522-531.

13. Rishton GM. (2008). Natural products as a robust source of new drugs and drug leads: past successes and present day issues. Am J Cardiol. 101(10A), 43D-49D.

14. Splinder. (2004). Safety pharmacology in pharmaceutical development and approval. Drug Discov Today. 9(9), 393-394.

15. Vuorela P, Leinonen M, Saikku P, Tammela P, Rauha JP, Wennberg T, Vuorela H. (2004). Natural products in the process of finding new drug candidates. Curr Med Chem. 11(11), 1375-1389.

16. Zarn JA, Engeli BE, Schlatter JR. (2011). Study parameters influencing NOAEL and LOAEL in toxicity feeding studies for pesticides: exposure duration versus dose decrement, dose spacing, group size and chemical class. Regul Toxicol Pharmacol. 61(2), 243-250.

MODIFICACIONES POST-TRADUCCIONALES QUE REGULAN LAS FUNCIONES CELULARES

Adelma Escobar-Ramírez[38]
José A. González Garrido[38]
Gisela M. Basto López[38]
Oscar Ruiz Castellanos[38]
Carlos J. López Victorio[38]

RESUMEN

Las modificaciones post-traduccionales, son el mecanismo por el cual el proteoma aumenta su diversidad, y se basa en la modificación covalente de proteínas en uno ó varios sitios. La diversidad que a la fecha existe de las diferentes modificaciones post-traduccionales permite evidenciar la importancia de la ilimitada funcionalidad que gracias a ellas puede tener una proteína para ser integradas en una cascada de señalización, para su direccionamiento a un compartimento celular especifico, su anclaje a la membrana, el marcaje para que puedan ser reconocidas por otras moléculas ó para su degradación. Las modificaciones covalentes que puede sufrir una proteína va desde la unión de un grupo fosfato, sulfato, un azúcar, adición de un péptido ó polipéptido e incluso una cadena hidrocarbonada que son adicionados en residuos de aminoácidos específicos. Las modificaciones post-traduccionales son a la fecha motivo de múltiples investigaciones que pueden ser utilizadas como blancos que permitan en un futuro ser blancos terapéuticos que conduzcan al tratamiento de enfermedades degenerativas, como el cáncer, diabetes, enfermedades neurodegenerativas entre otras.

[38] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. adelma.escobar@ujat.mx.

INTRODUCCIÓN

El proteoma es de dos a tres veces mas complejo que lo que las regiones codificantes del genoma pueden predecir. Se estima que el proteoma es superior a 1000000 de proteínas

Existen tres mecanismos que aumentan la capacidad codificante del genoma

- Uno de ellos es el corte y empalme alternativo (Maniatis y Tasic, 2002; Black, 2003), cerca del 70% de los genes humanos tienen su ARN pre mensajero regulado por corte y empalme alternativo.
- El segundo mecanismo se encuentra basado en la diversidad funcional de las proteínas debido a la presencia de proteasas que rompen las cadenas polipeptídicas de proteínas blanco, permitiendo su funcionalidad ó a partir de la generación de estas proteínas funcionales se generan ciertos fragmentos que pueden presentar nuevas funciones.
- El tercer mecanismo que permite aumentar la diversidad del proteoma es la modificación covalente de proteínas sobre uno o varios sitios. Estas modificaciones son reagrupadas en lo que se conoce como modificaciones post-traduccionales.

El gran número de modificaciones post-traduccionales diferentes que modifican a una proteína puede influenciar de manera ilimitada sus funciones, integrarlas en una cascada de señalización, dirigirlas a un compartimento celular, anclarlas a la membrana ó marcarlas de manera que sean reconocidas por otras moléculas y/o por los sistemas de degradación celular.

Así mismo la naturaleza versátil de la mayor parte de estas modificaciones les permiten ser reguladores precisos capaces de modular las propiedades de una proteína de manera transitoria.

Las modificaciones post-traduccionales se encuentran presentes en los procariotas, sin embargo se encuentran mayormente en los eucariotas, aproximadamente un

5% del genoma de eucariotas superiores está asignado a la síntesis de las enzimas que realizan estas modificaciones post-traduccionales (Walsh et al.,2005).

Dentro de las modificaciones post-traduccionales, mas estudiadas esta la fosforilación de proteínas, aunque existen algunas otras como la metilación, acetilación, ubiquitinación, sumoilación, la O-GlcNAcilación, l´ ADP ribosilación, la nitración, también existen algunas modificaciones en las cuales existe un anclaje lipídico como la miristoilación, la prenilacion, entre otras, existen otras modificaciones post-traduccionales que poseen puentes disulfuro, y la glicosilación (Anbalagan et al., 2012).

Modificaciones post-traduccionales principalmente encontradas por aminoácido.

A continuación, se describen algunas de las principales modificaciones post-traduccionales que modifican a las proteínas en ciertos residuos de aminoácidos específicos. Sin embargo, existen residuos de aminoácidos para los cuales aun no se han encontrado modificaciones como la Leucina, Isoleucina, Valina, y Fenilalanina (Walsh et al., 2005).

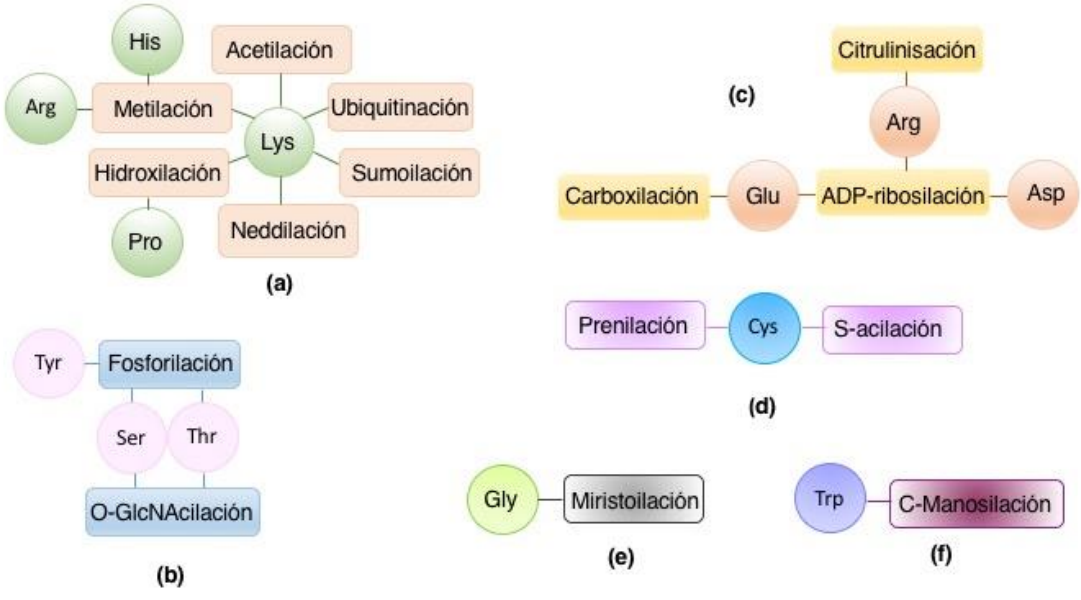


Figura.1. Residuos de aminoácidos en los cuales se llevan a cabo las principales modificaciones post-traduccionales. a**)** los residuos de lisina que son susceptibles de ser modificados por acetilación, Ubiquitinación, Sumoilación, Neddilación, Hidroxilación, Metilación esta ultima también puede presentarse sobre residuos de arginina e histidina (Arg, His), la hidroxilación también es susceptible de presentarse sobre residuos de prolina (Pro). **b)** La O-GlucNAcilación y la fosforilación pueden modificar residuos de Serina (Ser), Treonina (Thr), y también puede modificar residuos de tirosina(Tyr). **c)** Los residuos de arginina son susceptibles de ser modificados por citrulinisación, y ADP-ribosilación la cual también modifica residuos de ácido aspártico y glutámico, la carboxilación modifica los residuos de ácido glutámico. **d)** La Prenilación y la S-acilación, modifican residuos de cisteína (Cys), **e)** Los residuos de glicina (Gly) son modificados por Miristoilación, **f)** los de Triptofano (Trp) por C-Manosilación.

La Sumoilación es una modificación post-traduccional en la cual un péptido de aproximadamente 110 aminoacidos es adicionado a un residuo de lisina por una unión ε-amino isopeptidica muy lábil lo cual provoca un aumento de masa de 11kDa. Este péptido de 11 kDa se conoce como SUMO y existen 4 péptidos SUMO diferente SUMO I, SUMO II, SUMO III, y SUMO IV. La adición de estas proteínas SUMO puede dar lugar a una mono-sumoilación, a una multisumoilación ó polisumoilación.

Acetilación realiza la adición de un grupo acetilo en los residuos de lisina, la acetilación de las lisinas neutraliza las cargas positivas de las proteínas que ésta modifica.

Ubiquitinación, al igual que la sumoilación, adiciona un péptido de alrededor de 76 aminoácidos, por una unión ε-aminoisopeptidica ó por una unión peptídica sobre el aminoácido N-terminal, esta modificación post-traduccional posibilita la multi ó la poliubiquitinación.

Metilación. Adiciona un grupo CH_3 sobre aminoácidos básicos, en los residuos de lisina (Lys), histidina (His) y arginina (Arg), el efecto de la adición de estos grupos CH_3 permite el incremento en la hidrofobicidad de la proteína modificada.

Neddilación. Esta modificación post-traduccional al igual que la sumoilación y la ubiquitinación también realiza la adición de un péptido similar a la ubiquitina conocido como NEDD8.

Hidroxylación. Como muestra la fig.1 (a), modifica residuos de lisina (Lys) y prolina (Pro), sobre los cuales se adicionan grupos OH por la enzima Prolil Hidroxilasa, la hidroxilación es importante en la maduración de las fibras de colágeno (Pekkala et al.,2004).

Sulfatación. Adiciona un grupo sulfato activo sobre residuos de tirosina (Tyr) en una proteína aceptora, la adición del grupo sulfato es realizada por una sulfotransferasa.

Nitración. Realiza la adición de grupos NO_2 en los residuos de tirosina (Tyr), lo que aumenta la degradación de proteínas por el proteasoma.

Fosforilación. Se lleva a cabo en residuos de serina (Ser), treonina (Thr), y tirosina (Tyr). Se basa en la adición de un grupo fosfato por una unión ester sobre aminoácidos polares, lo que conduce a un aumento de cargas negativas en el medio ambiente de la modificación.

O-GlcNAcilación. Modifica residuos de serina (Ser) y treonina (Thr), mediante la adición de un residuo de N-Acetilglucosamina (NAG) por una unión osidica en β sobre aminoácidos polares, dicha modificación puede entrar en competición con la fosforilación, sin embargo la O-GlcNAcilación no modifica la carga de la proteína.

Carboxilación. Realiza la modificación del glutamato en γ-carboxiglutamato por la enzima γ-glutamilcarboxilasa, principalmente en las proteínas implicadas en la cascada de coagulación de la sangre (Bandyopadhyay,2008).

Citrulinisación. Es la conversión de arginina en citrulina, en una secuencia consenso por la enzima peptidilarginina deiminasa (PAD).

Prenilación. Es una modificación lipídica, en la cual se adiciona un grupo de 15 carbonos de farnesil pirofosfato ó un grupo de 20 carbonos de geranilgeranil pirofosfato, dichas cadenas hidrocarbonadas son adicionadas respectivamente al extremo C-terminal de las proteínas blanco, las enzimas que realizan la transferencia de estos grupos de carbono son la farnesil transferasa ó la geranilgeranil transferasa.

S-acilación. También conocida como palmitoilación, es la adición de ácidos grasos sobre residuos de cisteína por una familia de aciltransferasas.

Miristoilación. Es la adición de un grupo miristoil derivado del acido miristico (acido graso saturado de 14 carbonos), a un residuo de glicina N-terminal por una unión amida estable la cual es catalizada por la N-miristoil CoA transferasa (NMT). Utilizando miristoil CoA.

ADP-ribosilación. Es la adición de uno ó de varios motivos de ADP-ribosa proveniente del NAD^+ por la ADP rRibosiltransferasa vía una unión ester.

C-manosilación. La unión de una α-manopiranosa en el primer triptófano en la secuencia consenso WXXW, por una unión C-C.

Las modificaciones post-traduccionales pueden encontrarse al mismo tiempo sobre una proteína ó aparecer transitoriamente, en ocasiones la presencia de una modificación post-traduccional sirve de señal para la adición de otra modificación.

La fosforilación generalmente precede a la adición de la ubiquitina ó a la sumoilación en residuos de lisina. También ciertos residuos de aminoácidos pueden ser el sitio sobre los cuales pueden llevarse a cabo la competición entre una y otra modificación post-traduccional en una proteína, actuando como agonistas ó antagonistas.

Ejemplo de estas modificaciones son la O-GlcNacilación/fosforilación y la ubiquitinación y sumoilación las cuales suelen ser antagonistas igual que sumoilación y acetilación.

Las modificaciones post-traduccionales pueden ser reguladores precisos de las funciones de una proteína en la célula, tal es el caso de los factores de transcripción los cuales pueden ser modificados por una ó varias modificaciones post-traduccionales, las cuales van actuando consecutivamente lo que permite la activación ó desactivación del factor de transcripción ó el hecho de que pueda unirse ó separarse del ADN. Los factores de transcripción pueden ser modificados en varios sitios diferentes lo que sirve de puntos de regulación del factor de transcripción que permite que siga su ciclo de

activación, función y finalmente pueda ser degradado en el compartimento celular conocido como proteasoma.

Así mismo en los factores de transcripción las modificaciones post-traduccionales son el centro de su regulación, actividad, estabilidad, localización, reclutamiento de otras proteínas y como se mencionó anteriormente su fijación al ADN.

CONCLUSIONES

En conclusión la existencia de las variadas modificaciones post-traduccionales, que puede sufrir una proteína desde su síntesis en el citoplasma ó en su paso por los orgánulos celulares como el aparato de Golgi, enriquecen los mecanismos de regulación de las proteínas, entre ellos de manera importante los factores de transcripción, las modificaciones post-traduccionales están implicados en procesos complejos como la transcripción, transporte de proteínas a través de canales en las membranas celulares, en la progresión del ciclo celular, en los mecanismos de apoptosis, en la síntesis, estabilidad y degradación de proteínas, en las cascadas de señalización celular, y en las cascadas de coagulación entre otras muchas funciones que son de vital importancia en la célula.

El conocimiento a profundidad y detallado del funcionamiento de las modificaciones post-traduccionales permitirá descubrir el código de su mecanismo de acción, así como el hecho de que puedan ser utilizadas como blancos terapéuticos contra enfermedades graves como la diabetes, el cáncer y algunas otras enfermedades degenerativas.

REFERENCIAS

Anbalagan M, Huderson B, Murphy L, Rowan BG (2012) Post-translational modifications of nuclear receptors and human disease. Nucl Recept Signal 10:e001 doi:0.1621/nrs. 10001.

Bandyopadhyay PK (2008) Vitamin K-dependent gamma-glutamylcarboxylation: an ancient posttranslational modification. Vitam Horm 78:157–184.

Black DL (2003) Mechanisms of alternative pre-messenger RNA splicing. Annu Rev Biochem 72: 291-336.

Brooks CL, Gu W (2003) Ubiquitination, phosphorylation and acetylation: the molecular

basis for p53 regulation. Curr Opin Cell Biol 15: 164-171.

Butkinaree C, Park K, Hart GW (2010) O-linked beta-N-acetylglucosamine (O-GlcNAc):

Extensive crosstalk with phosphorylation to regulate signaling and transcription in

response to nutrients and stress. Biochim Biophys Acta 1800: 96-106.

Caron C, Boyault C, Khochbin S (2005) Regulatory cross-talk between lysine acetylation and ubiquitination: role in the control of protein stability. BioEssays News Rev Mol Cell

Dev Biol 27: 408–415.

Cheng X, Hart GW (2001) Alternative O-glycosylation/O-phosphorylation of serine-16 in murine estrogen receptor beta: post-translational regulation of turnover and transactivation activity. J Biol Chem 276: 10570-10575.

Dasso M (2008) Emerging roles of the SUMO pathway in mitosis. Cell Div 3: 5-15.

David G, Neptune MA, DePinho RA (2002) SUMO-1 modification of histone deacetylase 1

(HDAC1) modulates its biological activities. J Biol Chem 277: 23658-23663.

Drougat L, Olivier S, Mortuaire M, Foulquier F, Lacoste AS, Michalski JC, Lefebvre T, Vercoutter-Edouart AS (2012) Characterization of O-GlcNAc Cycling and Proteomic

Identification of Differentially O-GlcNAcylated Proteins during G1/S transition. Biochem

Biophys Acta 1820: 1839-1848.

Escobar-Ramírez Adelma. La delta-lactoferrine: un facteur de transcription régulé par SUMOylation, Tesis Doctoral, UST Lille I, Francia 2014.

Escobar-Ramirez A, Vercoutter-Edouart AS, Mortuaire M, Huvent I, Hardivillé S, Hoedt E, Lefebvre T, Pierce A. (2015). Modification by SUMOylation Controls Both the Transcriptional Activity and the Stability of Delta-Lactoferrin. PLoS One. 2015 Jun 19;10(6):e0129965.

Filtz TM, Vogel WK, Leid M (2014) Regulation of transcription factor activity by interconnected post-translational modifications. Trends Pharmacol Sci 35: 76-85

Gareau JR, Lima CD (2010) The SUMO pathway: emerging mechanisms that shape specificity, conjugation and recognition. Nat Rev Mol Cell Biol 11: 861-871.

Hardivillé S, Escobar-Ramirez A, Pina-Canceco S, Elass E, Pierce A (2014) Delta-lactoferrin induces cell death via the mitochondrial death signaling pathway by upregulating Bax expression, Biometals 27: 875-889.

Hay RT (2005) SUMO: a history of modification. Mol Cell 18: 1-12.

Maniatis T, Tasic B (2002) Alternative pre-mRNA splicing and proteome expansion in metazoans. Nature 418: 236-243.

Pekkala M, Hieta R, Bergmann U, Kivirikko KI, Wierenga RK, Myllyharju J (2004) The peptide-substrate-binding domain of collagen prolyl 4-hydroxylases is a tetratricopeptide repeat domain with functional aromatic residues. J. Biol. Chem. 279,

52255–52261.

Pinder JB, Attwood KM, Dellaire G (2013) Reading, writing, and repair: the role of ubiquitin and the ubiquitin-like proteins in DNA damage signaling and repair. Front Genet

4: 45-59.

Walsh CT, Garneau-Tsodikova S, Gatto GJ (2005) Protein posttranslational modifications: the chemistry of proteome diversifications. Angew Chem Int Ed Engl 44: 7342-7372.

Woo CH, Abe JI (2010) SUMO--a post-translational modification with therapeutic potential? Curr Opin Pharmacol 10: 146-155.

Zachara NE, Hart GW (2006). Cell signaling, the essential role of O-GlcNAc! Biochim Biophys Acta 1761: 599–617.

ESTUDIO DE LOS NIVELES SÉRICOS DE COLESTEROL Y TRIGLICÉRIDOS EN ESTUDIANTES DE LA LICENCIATURA EN QUÍMICA DE LA UJAT

M.C.E. Laura Fabiola Estrada Andrade [39]
Q.F.B. Blanca Estela Trejo Sánchez [39]

RESUMEN

Se llevó a cabo un estudio transversal, descriptivo, mediante la cuantificación de los índices de colesterol y triglicéridos en estudiantes de la Licenciatura en Química de la UJAT, en el ciclo 2017. Se seleccionaron aleatoriamente a 76 estudiantes de ambos sexos, entre 17 y 24 años de edad. Los resultados denotaron, que el 92% presentó niveles normales de colesterol sérico con 12 horas de ayuno (hasta 200 mg/dL), mientras el 8% en edades comprendidas entre 17 y 18 años de edad, resultó con niveles por arriba de lo normal. En cuanto a los niveles de triglicéridos éstos resultaron elevados en el 9% de los estudiantes, predominando el sexo masculino. Concluyendo que el 92% de los estudiantes se encuentra en buen estado de salud, con niveles normales para ambas determinaciones. Por cuestiones de maduración sexual y/o malos hábitos alimenticios, existe una pequeña población afectada y en riesgo, por lo que se requiere dar continuidad con la presente investigación, tomando como plataforma los resultados obtenidos en el presente estudio, fomentando en los estudiantes, estilos de vida saludable y programas preventivos, que coadyuven en el desarrollo y control de enfermedades crónico degenerativas.

INTRODUCCIÓN

Nuestro país se encuentra desde hace más de medio siglo en el proceso conocido como transición epidemiológica, la cual se caracteriza por un cambio en el patrón de las enfermedades de la población. En este cambio se ha observado una disminución en los padecimientos que son particulares de los países subdesarrollados (enfermedades

[39] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.

infecciosas) y un aumento en las enfermedades que prevalecen en los países industrializados (enfermedades crónico-degenerativas) (Juárez & Anaya, 2006).

Los triglicéridos son el principal tipo de grasa transportado por la sangre a todo el organismo para dar energía o para ser almacenados en forma de grasa en las células del cuerpo para suplir las necesidades de energía entre las comidas, se almacenan en el hígado y actualmente representan alrededor del 95 % de todas las grasas de la dieta (Rodríguez, 2000).

El colesterol es un lípido (grasa) que se forma en el hígado a partir de alimentos grasos. Es necesario para el funcionamiento normal del organismo. El colesterol está presente en la membrana plasmática (capa exterior) de todas las células del organismo, se desplaza por la sangre mediante unas moléculas denominadas lipoproteínas, las cuales se encuentran clasificadas en: lipoproteínas de baja densidad (LDL) o “colesterol malo”; (causante de enfermedades arteriales), lipoproteínas de alta densidad (HDL) o “colesterol bueno”; el cual se encarga de la prevención de enfermedades arteriales, mediante la eliminación de colesterol en las células, devolviéndolo al hígado donde se descompone y se elimina como residuo corporal (González & Arilla, 2012).

La determinación del nivel de colesterol total en sangre es muy importante, ya que es un marcador biológico para algunas enfermedades cardiovasculares. La detección oportuna de los niveles altos de colesterol tiene como objetivo principal el diagnóstico oportuno de la hipercolesterolemia, para así permitir que se inicien tratamientos que demoren o prevengan la aparición de enfermedades crónicas no transmisibles, las cuales han causado un incremento en la mortalidad en la población de ambos sexos en nuestro país (Marcos y Nuñez, 2007).

La Confederación Latinoamericana de Bioquímica en el año 2006 declaró que el colesterol es uno de los analitos más estudiados, debido a que junto con otros factores conducen al desarrollo de aterosclerosis coronaria, siendo esta una de las patologías con mayor incidencia a nivel mundial, al igual que las enfermedades cardiovasculares, causantes de elevados índices de mortalidad a partir de los 65 años de edad. Dentro de este grupo, la enfermedad coronaria ha demostrado una frecuencia mayor en el grupo

de 65 a 74 años de edad y en los varones, mientras que los accidentes cerebrovasculares han sido más frecuentes en los mayores de 75 años y en las mujeres (Naito, 2004). En determinadas profesiones se han descrito patrones de mortalidad distintos de los de la población general, en donde el tipo de actividad laboral, es una condicionante de la situación socioeconómica, influyendo de manera considerable en los factores de riesgo de estas enfermedades (Blázquez & Durán, 2006).

De acuerdo a estudios realizados en la UNAM en el año 2016, revelaron, que la población mexicana se caracteriza por presentar elevados índices en los niveles de triglicéridos y colesterol, (250 mg/dL de sangre), cuando los niveles normales son de 200 mg/dL para colesterol sérico y 150 mg/dL para triglicéridos, dando cabida al desarrollo de enfermedades como la arterosclerosis y condición vascular, ocasionando bloqueo en las arterias, debido al depósito de placas de grasa entre las capas arteriales, conduciendo a alteraciones en la función cardiaca (Escobedo, 2011).

Por tal motivo, en el presente estudio se llevará a cabo la cuantificación de los niveles séricos de colesterol y triglicéridos en estudiantes de diversos ciclos de la Licenciatura en Química de la DACB de la UJAT, en el periodo escolar 2017 (1) y (2), de manera que los resultados obtenidos, sirvan de plataforma para conocimiento del estado de salud, diseño e implementación de métodos de prevención, riesgos y control en los estudiantes universitarios.

OBJETIVO GENERAL

Cuantificar los niveles séricos de colesterol y triglicéridos a un grupo de estudiantes de ciclos diversos de la Licenciatura en Química de la DACB de la UJAT, en el periodo escolar 2017 (1) y (2).

MATERIALES Y MÉTODO

De manera aleatoria se seleccionó un grupo de 76 estudiantes matriculados, aparentemente sanos, de ambos sexos de la licenciatura en Química de primero a noveno ciclo, en edades comprendidas entre 17 y 24 años de edad, a los cuales de manera previa se les solicitó acudir al Laboratorio de Análisis Clínicos de la DACB en ayuno de 12 horas, sin dieta previa a la prueba.

A cada estudiante se le proporcionó la carta de consentimiento informado, para fines de autorización en el manejo de datos en la presente investigación. Seguidamente, se les aplicó un cuestionario de 10 preguntas en donde se les solicitaba sus datos personales (nombre, edad, sexo, ciclo cursado), así como el tipo de alimentación diaria, realización de actividades físicas (deporte en específico), ingesta de alcohol, cigarro y finalmente padecimiento de alguna enfermedad crónico degenerativa. Lo anterior con el objetivo de conocer el estado de salud del estudiante y algún tipo de padecimiento crónico degenerativo en ellos o en alguno de sus familiares.

La toma de muestras se realizó a partir de punción intravenosa mediante la técnica Vacutainer (Naito, 2004). Para tal efecto se colocó en el brazo del estudiante, una ligadura hasta observar un tinte azuloso debajo de la piel, indicando viabilidad en la vena para la inserción de la aguja como se ilustra en la figura 1a. Se extrajeron de manera respectiva, 3.0 mL de sangre, la cual se colocó, agitó y se dejó reposar por 20 minutos, en un tubo de vidrio estéril sin presencia de anticoagulante como se ilustra en la figura 1b.

Figura 1a. Toma de muestra

Figura 1b. Almacenamiento de la muestra

Posteriormente con ayuda de un hisopo se desprendió cuidadosamente el coágulo de las paredes del tubo y se centrifugó por 5 minutos a 1000 rpm en una centrífuga marca CRM Globe (centrificient), para la separación y extracción del suero.

Los sueros de manera respectiva, se colocaron en tubos de vidrio estériles perfectamente etiquetados, de donde se tomaron 10µL y se mezclaron con 1.0 mL del reactivo enzimático Biosystems para colesterol y triglicéridos los cuales se sometieron a un proceso de incubaron a 37º C por un lapso de 5 minutos, para finalmente leer las absorbancias frente al blanco correspondiente, en un equipo automatizado marca A25 Biosystems, modelo SN 831011501.

Los valores obtenidos se procesaron y analizaron, mediante el software estadístico SPSS versión 15.

RESULTADOS

Se llevó a cabo un estudio transversal, descriptivo y comparativo a un grupo de 76 estudiantes elegidos de forma aleatoria, de ciclos diversos de la licenciatura en Química. De este grupo, 49 fueron mujeres y 27 hombres, en donde el 78% de éstos con edades de 18 y 19 años y el 22% restante, en rango de, 20 a 24 años, como se denota en la tabla

Tabla 1. Edad y sexo de los estudiantes analizados

Edad (años)	Sexo	
	M	F
17	3	3
18	7	26
19	12	14
20	2	5
21	0	1
23	1	0
24	2	0

Σ =	27 49
Total (n= 76)	

El estudio clínico denotó buen estado de salud en el 90% de los estudiantes, sin alusión a llevar ningún tipo de tratamiento médico, ni enfermedades aparentes previo al estudio. La cuantificación en los niveles séricos de colesterol denotan que el 92% de los estudiantes presentaron niveles normales de colesterol sérico (hasta 200 mg/dL), de acuerdo a lo reportado por el US National Institutes of Health. El 8% restante osciló en valores entre 201 a 300 mg/dL, mismos que denotan niveles por arriba de lo normal, predominando el sexo femenino, entre 17 y 18 años de edad, como se puede apreciar en las tablas 3 y 4.

Tabla 2. Cuantificación de niveles de colesterol en estudiantes de la LQ de la UJAT.

Edad	17 a 19		20 a 22		23 a 24		
Sexo	F	M	F	M	F	M	
Niveles de colesterol (mg/dL)	No. de casos						
110-129	3	1	1	--	--	--	
130-149	9	3	--	1	--	--	
150-179	15	9	3	--	1	--	
180-200	11	8	2	1	--	2	
201-250	2	1	1	--	--	1	
250-300	1	--	--	--	--	--	
Total	41	22	7	2	1	3	**76**

Rango normal de colesterol sérico en suero con 12 horas de ayuno (200 mg/dL) National cholesterol Educarion Program Expert Panel (2011).

Tabla 3. Cuantificación de niveles de colesterol en función a la edad de los estudiantes

Niveles de colesterol (mg/dL)	**Edad (años)**		
	17 a 19	20 a 22	23 a 24

110-129	4	1	0
130-149	12	1	0
150-179	24	3	1
180-200	19	3	2
201-250	3	1	1
250-300	1	0	0

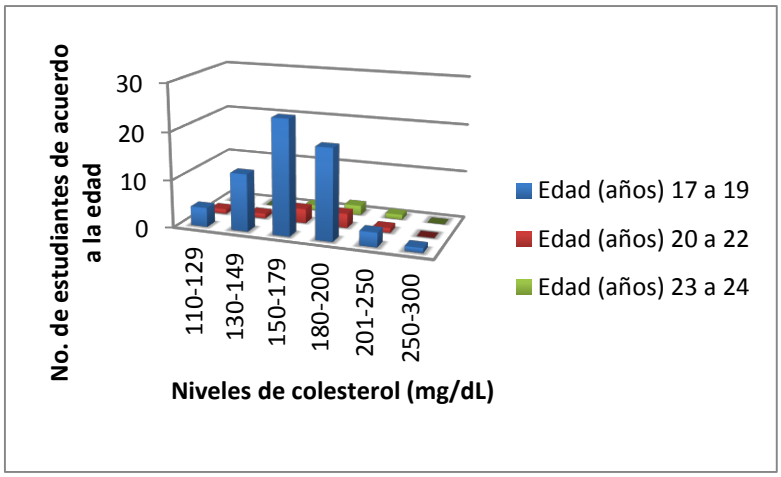


Gráfico 1. Niveles de colesterol en función a la edad de los estudiantes

Tabla 4. Cuantificación de niveles de colesterol en función al sexo de los estudiantes

Niveles de colesterol (mg/dL)	**Sexo**	
	F	M
110-129	4	1
130-149	9	4
150-179	18	10
180-200	13	11
201-250	3	2
250-300	1	0

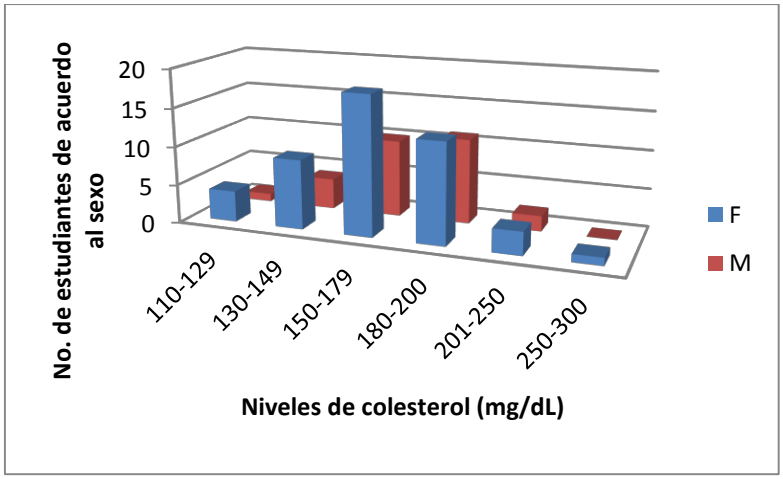


Gráfico 2. Niveles de colesterol en relación al sexo de los estudiantes

Los índices de triglicéridos para el 91% de los estudiantes estuvieron dentro de los rangos normales (hasta 150 mg/dL), como se muestra en la tabla 5. Únicamente el 9% de los estudiantes presentó índices bastante elevados para esta analito (≥170 mg/dL), como se denota en la tabla 5, predominando en estos valores el sexo femenino entre 17 y 19 años de edad como se puede observar en las tablas 6 y 7.

Tabla 5. Cuantificación de niveles de triglicéridos en estudiantes de LQ de la UJAT.

Edad	17 a 19		20 a 22		23 a 24		
Sexo	F	M	F	M	F	M	
Niveles de triglicéridos (mg/dL)	No. de casos						
30-59	13	4	1	--	--	--	
60-89	12	5	3	2	--	2	
90-119	10	4	1	--	--	1	
120-149	6	3	--	--	--	--	
150-179	1	1	1	--	--	--	
180-209	--	3	--	--	--	--	
210-240	1	2	--	--	--	--	
Total	43	22	6	2	0	3	**76**

Rango normal de triglicéridos en suero con 12 horas de ayuno (150 mg/dL) National Cholesterol Educarion Program Expert Panel (2011).

Tabla 6. Cuantificación de niveles de triglicéridos con base en la edad de los estudiantes

Niveles de triglicéridos (mg/dL)	**Edad (años)**		
	17 a 19	20 a 22	23 a 24
30-59	17	1	
60-89	17	5	2
90-119	14	1	1
120-149	9	--	--
150-179	2	1	--
180-209	3	--	--
210-240	3	--	--

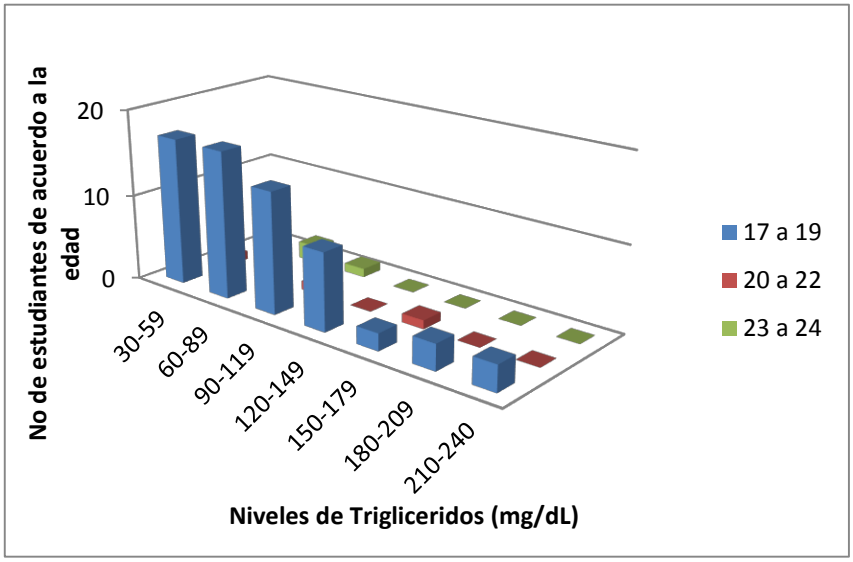


Gráfico 3. Niveles de colesterol obtenidos en relación a la edad de los estudiantes

Tabla 7. Cuantificación de niveles de triglicéridos en función al sexo de los estudiantes

Niveles de triglicéridos (mg/dL)	Sexo	
	F	M
30-59	14	4
60-89	15	9
90-119	11	5
120-149	6	3
150-179	2	1
180-209	--	3
210-240	1	2

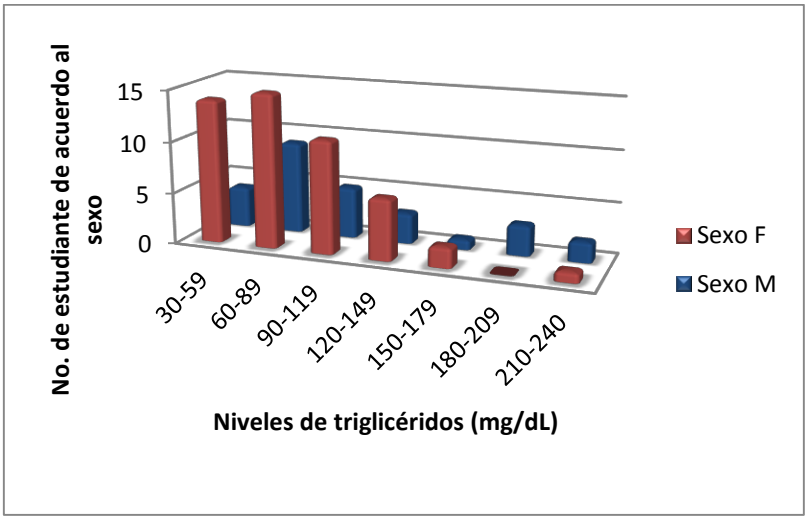


Gráfico 4. Resultado de los niveles de triglicéridos en relación al sexo de los estudiantes

Los resultados finales demostraron que 92% de la población en estudio, se encuentra dentro de los rangos normales para ambas determinaciones, siendo únicamente, el 8% quienes presentaran índices por arriba de los permisibles, coincidiendo con los reportes clínicos realizados previo al presente estudio, los cuales indicaron para cuatro casos del sexo femenino de entre 17 y 19 años de edad, padecer diabetes mellitus tipo II, como

enfermedad crónico degenerativa, malos hábitos alimenticios, fumadoras y ausencia de actividad física.

Tabla 8. Porcentaje de estudiantes en función a los parámetros analizados

Valores (mg/dL)	**% de estudiantes**
Normales:	
Colesterol sérico	92
Triglicéridos	89
Elevados:	
Colesterol sérico	8
Triglicéridos	11

DISCUSIÓN

El muestreo seleccionado fue de tipo descriptivo-comparativo, el cual permitió de manera a través de una selección aleatoria conocer el estado de salud de estudiantes de ambos sexos y edades diversas de la licenciatura en Química, obteniéndose resultados favorables en el 92% y 89% de los casos de estudio para la cuantificación de colesterol y triglicéridos de manera respectiva. Por el contrario los casos en donde se presentaron niveles muy por arriba de los normales es preocupante que se reportaran en jóvenes entre 17 y 19 años coincidiendo con el estudio clínico previamente realizado, en los cuales refieren antecedentes genéticos, ingesta de alcohol y malos hábitos alimenticios (ricos en grasas e hidratos de carbono), factores relevantes en el incremento de niveles séricos de colesterol y triglicéridos, lo cual coincide con investigaciones reportadas por Escobedo, 2011, ya que estas macromoléculas se metabolizan lentamente, viajan a través del torrente sanguíneo, depositándose en el músculo esquelético y cardiaco, causando endurecimiento y el estrechamiento de las arterias. Por tanto es recomendable que los investigadores en esta área, implementen

en todos los niveles educativos, campañas informativas sobre los padecimientos, causas y medidas de prevención de este tipo de enfermedades, así como la importancia que refiere al consumo de alimentos saludables y buenos hábitos alimenticios. Lo anterior coadyuvará de manera significativa en la disminución de enfermedades crónico degenerativas como la hipertensión, diabetes, arteriosclerosis y sobre todo obesidad en niños y jóvenes a nivel mundial.

CONCLUSIONES

México es un país en donde las enfermedades crónicas no transmisibles se encuentran dentro de las primeras causas de muerte, posiblemente debido al incremento en la obesidad y a los estilos de vida de la población, la cual se ha vuelto sedentaria en los últimos años. Los métodos enzimáticos para la cuantificación de triglicéridos y colesterol sérico resultaron sencillos, rápidos y confiables. Ambas determinaciones resultaron favorables para el 92% de los estudiantes analizados, presentando estados de salud favorables, sin antecedentes patológicos personales y familiares. Se detectaron casos de estudiantes de ambos sexos con niveles por arriba de lo normal, lo cual se asume a la edad y/o a procesos de maduración sexual, por lo que se requiere dar un seguimiento a estos casos mediante el diseño de programas que coadyuven al desarrollo de enfermedades crónico-degenerativas y fomentar estilos de vida saludables.

REFERENCIAS

Blázquez M., Durán M. (2006). Frecuencia de hipercolesterolemia en pacientes externos Hospital Escuela de la Universidad Veracruzana. *Rev Medica,* 6(1):6-10

Escobedo, J. Muy altos valores de triglicéridos caracterizan a la población. Boletín UNAM-DGCS-509, Ciudad Universitaria. 28 agosto del 2011. Recuperado el 22 de junio de 2018 de http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2011_509.html.

González de B., Arilla, F., Sánchez, P. (2012). Bioquímica clínica. Madrid. Editorial,McGraw-Hill Interamericana, p. 170.

Juárez M., Anaya F. (2006). Niveles séricos de colesterol y lipoproteínas y frecuencia de hipercolesterolemia en un grupo de adolescentes de la Ciudad de México. *Bol Med Hosp. Infant Mex*. 63 (3): 162-68

Marcos D., Núñez R., (2007). Obesidad como factor de riesgo para trastornos metabólicos en adolescentes mexicanos. *Rev Salud Pública* 9(2): 180-93

Naito H. (2004). Triglicéridos. Técnicas de laboratorio, fisiopatología-métodos de análisis.Editorial Buenos Aires.

National Cholesterol Education Program Expert Panel. Third report of the National Cholesterol Education Program (NCEP). NIH publication. Bethesda: National Heart, Lung, and Blood Institute; 2001.

Rodríguez, F., Rondón, E, (2000). Hipercolesterolemia en la población adolescente. *Revista de la Facultad de Medicina;* 23(1).

Tratamiento y control de Confederación Latinoamericana de Bioquímica (2006). Guía para los laboratorios clínicos de América Latina. (México). Editorial Médica Panamericana; p 90-95.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Bi2O3: Gd PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO BAJO UN ESPECTRO DE LUZ VISIBLE.

I.Q. David Salazar Marín[40]
Dr. Durvel de la Cruz Romero[40]
Dr. J. Guadalupe Pacheco Sosa[40]
Dra. Hermicenda Pérez Vidala[40]
L.Q. Ana Marlen Marín Xicotencatl[40]

RESUMEN

Para una mejor utilización del espectro solar y una eficiente producción de hidrógeno a partir de la división de la molécula del agua, se requiere un semiconductor que sea fotoactivo en la región visible, en este estudio se reportarán las síntesis, los resultados experimentales, las modificaciones morfológicas y opto-electrónicas inducidas en catalizadores de Bi_2O_3 dopados con gadolinio, además de los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno utilizando catalizadores de Bi_2O_3 y Bi_2O_3:Gd, para soportar los resultados experimentales se realizó un sencillo proceso de síntesis el cual nos permite obtener óxidos metálicos, la composición de la fase cristalina y la estructura de la superficie del material fue examinada utilizando Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las propiedades ópticas medidas mediante Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (Uv-Vis DRS) y el Bandgap por el método de extrapolación lineal. Los resultados obtenidos mostraron una transición de fases, debido al gadolinio y un cambio en el valor obtenido del Bandgap óptico, dando como resultado Bandgap más bajo, lo cual promueve una mejor absorción en el espectro de luz visible.

[40] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. durvel.delacruz@ujat.mx.

Uv-Vis DRS

Se puede observar en la figura 4 que al dopar el material con gadolinio se obtiene un cambio en el Bandgap óptico del material, el Bandgap obtenido con el Bi_2O_3 puro es de 2.95 y se logra reducir hasta un valor de 2.53 al dopar con gadolinio.

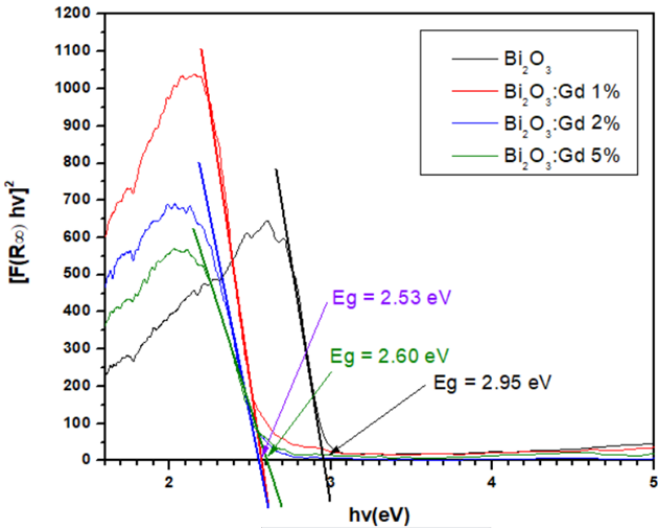


Figura 4. Cálculo de Bandgap óptico utilizando el método de reflectancia difusa Uv-Vis.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 5 podemos observar la formación de barras y hojuelas de Bi_2O_3, la formación de estas estructuras son características del método de síntesis y del material, las cuales han sido reportadas anteriormente.

Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de las muestras obtenidas de Bi_2O_3.

Fisisorción de nitrógeno.

Se obtuvieron isotermas tipo IV las cuales son características de los sólidos mesoporosos, la aparición de este ciclo de histéresis se debe al proceso de llenado de los mesoporos el cual está gobernado por fenómenos de condensación capilar, los lazos de histéresis son tipo 3, los cuales se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placas paralelas, lo cual concuerda con las micrografías obtenidas en MEB donde se puede apreciar la formación de hojuelas en el material, los catalizadores de Bi_2O_3 presentaron una baja área específica, no presentaron un cambio significativo en el radio de poro, y se observó un incremento en el área específica en las muestras de Bi_2O_3:Gd 5%.

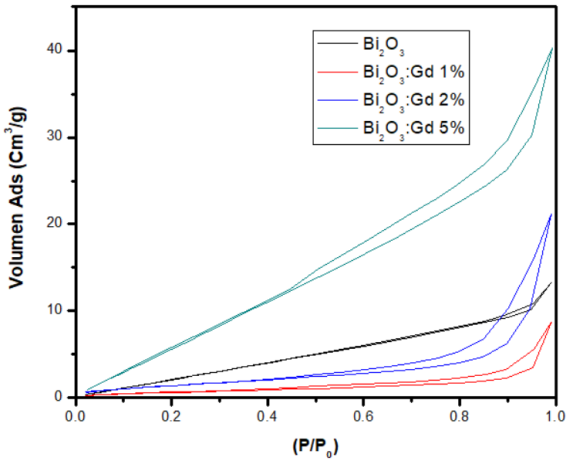


Figura 6. Isotermas de fisisorción de nitrógeno de catalizadores a base de Bi_2O_3.

Tabla 2. Análisis BET de los Catalizadores sintetizados de Bi_2O_3.

	Bi_2O_3	Bi_2O_3:Gd 1%	Bi_2O_3:Gd 2%	Bi_2O_3:Gd 5%
Área específica (m^2/g)	9.983	2.037	5.092	28.279
Volumen de poro (Cm^3/g)	0.020	0.013	0.032	0.061
Radio de poro Å	15.441	15.440	15.291	15.243

Evaluación fotocatalítica de la producción de hidrógeno.

Se puede observar en las graficas que el material con el que se obtuvo un mejor rendimiento respecto a la producción de hidrógeno fue el Bi_2O_3:Gd 2% obteniendo un rendimiento considerablemente mejor al obtenido con el Bi_2O_3:Gd 1% y Bi_2O_3:Gd 5%, el dopado del material con el gadolinio favoreció la producción de hidrógeno ya que no se obtuvo producción de hidrógeno con los catalizadores de Bi_2O_3 puros.

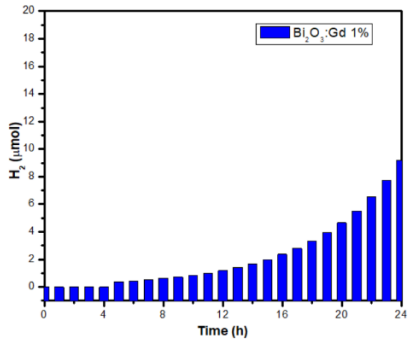


Figura 7. Evaluación fotocatalítica de la producción de hidrógeno con catalizador de Bi_2O_3:Gd 1%.

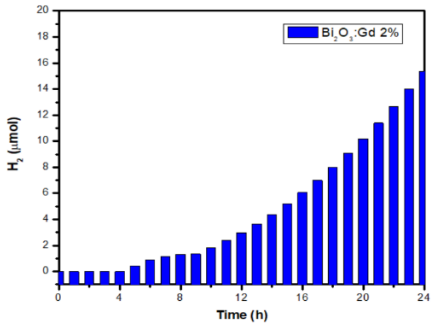


Figura 8. Evaluación fotocatalítica de la producción de hidrógeno con catalizador de Bi_2O_3:Gd 2%.

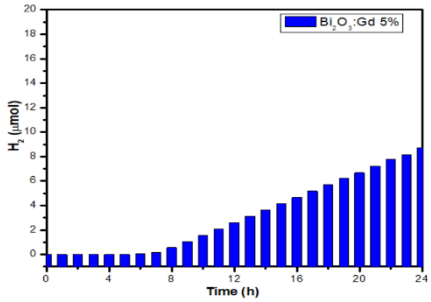


Figura 9. Evaluación fotocatalítica de la producción de hidrógeno con catalizador de Bi_2O_3:Gd 5%.

DISCUSIÓN

La adición de gadolinio a diferentes porcentajes en el catalizador afecta a sus propiedades ópticas y estructurales, causando un cambio de fases debido a una transición en la estructura cristalina del material. La transición de fases ocurre de la fase alfa monoclínica a una fase beta tetragonal, esto debido al reacomodo de los átomos al ir agregando gadolinio al catalizador. Se obtuvo también una reducción del Bandgap en los materiales dopados, ya que el Bi_2O_3 presenta un Bandgap óptico de 2.95 eV y al agregar el gadolinio al material, se obtiene una reducción del Bandgap óptico hasta un valor de 2.53 eV y por lo tanto una mejor actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible. Las isotermas obtenidas por fisisorción de nitrógeno son de tipo IV las cuales son características de los solidos mesoporosos, además de presentar lazos de histéresis de tipo 3 los cuales concuerdan con poros de tipo placas paralelas, estos resultados concuerdan con las micrografías obtenidas en el MEB, en las cuales se puede observar la formación de barras y hojuelas características del método de síntesis. Finalmente de los materiales sintetizados, el mejor fue el Bi_2O_3:Gd 2%, el cual presentó una estructura cristalina en la fase beta tetragonal, la cual ha sido reportada como la fase mas fotoactiva de dicho material.

CONCLUSIONES

El dopar materiales de Bi_2O_3 en porcentajes apropiados permite mejorar sus propiedades ópticas y estructurales, se obtuvieron estructuras cristalinas alfa y beta del material, siendo la fase beta la que presentó mayor actividad fotocatalítica, se pudo observar una transición entre fases cristalinas al ir modificando el porcentaje de gadolinio en el Bi_2O_3, también se obtuvieron materiales con un Bandgap entre 2.95 eV – 2.53 eV, lo cual permite una mejor actividad fotocatalítica del material en el espectro visible, las micrografías obtenidas mostraron la morfología característica del método de síntesis, ya que se presentaron estructuras en forma de hojuelas y barras del catalizador Bi_2O_3, finalmente los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica de la producción de hidrógeno mostraron que el material con mejor actividad fotocatalítica es el Bi_2O_3:Gd 2%, esto probablemente debido a que presenta el menor Bandgap y una estructura cristalina beta tetragonal, la cual se ha reportado como la fase más fotoactiva del Bi_2O_3.

REFERENCIAS

K.Gurunathan. (2004). Photocatalytic hydrogen production using transition metal ions-doped γ-Bi2O3 semiconductor particles. International Journal of Hydrogen Energy, 29, 933–940.

S. H. Hsieh, G. J. Lee. (2012). Synthesis of Pt Doped Bi_2O_3/RuO_2 Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting Using Visible Light. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12, 5930–5936.

Jingrun Ran, Jun Zhang. (2013). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor based photocatalytic water splitting. Chem. Soc. Rev., 43, 7787-7812.

Brundabana Naik, Satyabadi Martha, K.M. Parida. (2011). Facile fabrication of $Bi_2O_3/TiO_{2-x}N_x$ nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution. International journal of hydrogen energy, 36, 2794-2802.

N. Lakshmana Reddy, G. Krishna Reddy. (2016). Highly Efficient Hydrogen Production using Bi_2O_3/TiO_2 Nanostructured Photocatalysts Under Led Light Irradiation. Materials Today: Proceedings, 3, 1351–1358.

Kazuhiko Maedaa. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 12, 237-268.

CATALIZADORES DE Rh SOPORTADOS EN TiO2-CeO2: EFECTO DEL SOLVENTE EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA (OCVH) DEL MTBE

L.Q. Blanca Estela Pérez Rodríguez[41]
Dra. María Antonia Lunagómez Rocha[41]
Dr. Adrián Cervantes Uribe[41]
Dra. Hermicenda Pérez Vidal[41]
Dr. Ignacio Cuauhtémoc López[41]

RESUMEN

El metil tert-butil éter (MTBE) se usa como un aditivo de gasolina con etanol para mejorar el índice de octano. Actualmente, la gasolina reformulada se combina con 10-15% de MTBE antes de la venta para reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos del escape del vehículo. El MTBE es soluble tanto en la gasolina como en el agua (aproximadamente 48,000 mg/L), y por lo tanto se divide rápidamente entre ambas fases en caso de derrames de combustible. Este compuesto se ha encontrado en lagos y aguas subterráneas debido a la precipitación de la lluvia y los tanques de combustible de drenaje que generan contaminación en el agua. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Rh 1% soportados en óxidos de TiO_2-CeO_2. El CeO_2 al (1, 3, 5 y 10% en peso) utilizando como precursor de Rh al acetilacetonato de rodio ($C_9H_{15}O_2Rh$) diluyéndolo en dos solvente (ácido acético y acetonitrilo) para la OCVH del Metilterbutil Éter (MTBE). Los resultados de la caracterización por difracción de rayos se observó la estructura de anatasa correspondiente al TiO_2. El área superficial específica de los materiales se encuentró en un rango de 113-145 m²/g para el ácido acético y de 116-135 m²/g para el solvente acetonitrilo. La degradación del MTBE se vio favorecida con los catalizadores con acetonitrilo en el catalizador de Rh/TiO_2-$CeO_2$5% obteniendo una conversión del 90% debido a que tiene una mayor abundancia de especies de Rh°.

[41] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. blank_michell@hotmail.com.

INTRODUCCIÓN

El metilterbutil éter (MTBE), etilterbutil éter (ETBE) y el teramilmetil éter (TAME) son algunos de los distintos éteres que pueden utilizarse como aditivos de combustibles. En la actualidad el MTBE y el etanol son, con gran diferencia, los más utilizados (90% del total). El teramiletil éter (TAEE) y el diisopropil éter (DIPE), entre otros pueden ser sustitutos del MTBE para fines de oxigenación o mejora del octanaje y, en consecuencia, pueden hallarse en asociación con el MTBE (Johnson R. et al., 2000; J. S. Brown, S. M. Bay, D. J. Greenstein and W. Ray, 2001). Debido al aumento del uso de gasolinas, se han encontrado estos compuestos en algunos lagos y en los mantos freáticos, ya sea por precipitación con la lluvia o por filtración de los depósitos de gasolina (Johnson R., 2000; M. Anderson, 2000). El alto volumen empleado, así como las características químicas de este aditivo de la gasolina han ocasionado la contaminación del agua superficial. Debido a su alta solubilidad en el agua, el desplazamiento del MTBE en el medio ambiente y sobre todo en las aguas subterráneas, es muy rápido con prácticamente ninguna filtración por parte de las partículas sólidas presentes antes de que éste compuesto llegue al manto acuífero. El gran problema de este contaminante es que una vez liberado al medio ambiente, es bastante persistente debido a su estructura molecular, es decir, la presencia del grupo ter-butilo, inhibe su degradación en el ambiente bajo condiciones normales e inhibe fuertemente su biodegradación natural (C. Achten, A. Kolb, W. Püttman, 2001).

Los datos toxicocinéticos sobre el MTBE en personas proceden principalmente de estudios controlados en voluntarios adultos sanos y en una población expuesta a la gasolina oxigenada, pasa rápidamente a la circulación después de la exposición por inhalación (R. J. Steffan K. M., 1997). Tras la introducción de dos programas separados relativos a los combustibles en los Estados Unidos que requieren el empleo de productos de oxigenación de la gasolina, los consumidores de algunas zonas se han quejado de trastornos agudos de la salud, como dolor de cabeza, irritación de los ojos y de la nariz, tos, náuseas, mareos y desorientación. La toxicidad aguda experimental (CL50) del MTBE en los peces, los anfibios y los crustáceos es mayor a 100 mg/L (R. J. Steffan at el. 1997).

Entre los métodos comúnmente utilizados para la eliminación del MTBE encontramos los procesos de fitoremediación, radiólisis, biológicos, fotocatalíticos, por sonólisis, por reactivo de fenton, utilizando ozono, así como algunas combinaciones de ellos (Cervantes A. et al., 2015; A. Cybulski, 2004; J. Mikulová J. B., 2007; C. Baus, 2005). La desventaja de éstos métodos es la formación de intermediarios de reacción entre los que encontramos al Terbutil Formato (TBF), Terbutil Alcohol (TBA), acetaldehído, y algunos ácidos carboxílicos como el ácido fórmico, los cuales son difíciles de oxidar o normalmente conocidos como refractarios; éstos intermediarios requerirán, por ende, un tratamiento posterior, ya sea para ser oxidados completamente o en su caso recuperados, lo cual aumentaría el costo de tratamiento del efluente, esto es, se necesita un proceso de tratamiento que sea capaz de oxidar completamente a estos compuestos y además que maximice la selectividad hacia CO_2 es decir una buena mineralización. Uno de los procesos alternativos de degradación de contaminantes es la Oxidación por Vía Húmeda (OVH) o Wet Air Oxidation (WAO, por sus siglas en inglés) la cual consiste en una oxidación en medio líquido a altas temperaturas utilizando oxígeno puro o aire a alta presión como oxidante para mantener la fase líquida (J. Mikulová J. B., 2007). Las presiones utilizadas y reportadas en la literatura oscilan entre 20 a 200 bares y para la temperatura entre 150 a 350°C, lo cual hace que este proceso sea altamente costoso para su aplicación industrial. La utilización de catalizadores permite reducir las condiciones de oxidación y aumentar la selectividad hacia CO_2. Cuando un catalizador es empleado, se denomina a este proceso como oxidación catalítica por vía húmeda (OCVH), capaz de reducir las condiciones de presión entre 5-20 bares y de temperatura entre 100-200°C dependiendo del contaminante a tratar. Es por ello que el desarrollo de catalizadores para ser aplicados en este proceso ha tomado mucha importancia en los últimos años. Los catalizadores a base de cobre han mostrado ser los mejores en este caso, solo que su actividad decae rápidamente debido al lavado del cobre en el efluente, generando así la contaminación por éste metal (A. Cybulski, 2004; J. Mikulová J. B., 2007). Sin embargo, los catalizadores soportados a base de metales como son Paladio, Platino, Rutenio, Iridio y Rodio han demostrado ser eficientes para la eliminación de compuestos contaminantes orgánicos por oxidación vía húmeda ya que son estables en medio acuoso, es decir

permanecen en el soporte y no son lavados por el efluente como es el caso del cobre (C. Baus, 2005; Chang, P. B. L., & Young, T. M., 2000; Cuauhtémoc I., et al., 2009; L. Oliviero, 2001). Los soportes utilizados comúnmente son γ-Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, CeO_2 y carbón, utilizados por separado o en combinación con buenos resultados y con una carga entre 0.1 y 5% en peso del metal noble (L. Oliviero et al., 2001; J. Mikulová J. B., 2007). Los estudios hechos con alúmina han demostrado su eficacia. Esto es importante debido a que la alúmina es el soporte mayormente utilizado en la industria por su costo moderado y a su estabilidad como soporte. El óxido de cerio mejora la capacidad de oxidación de los catalizadores debido a la formación de un puente -Ce^{4+}-O^{2-}-M^{n+}- lo que lo hace más eficiente en el caso de la oxidación vía húmeda de algunos contaminantes orgánicos (M. Besson, P. Gallezot, 2003). El catalizador con mejor actividad catalítica es Rh/CeO_2 esto se le atribuye a la relación entre los estado de oxidación $3^+/4^+$ del cerio, debido a este ciclo de oxidación y reducción permite el almacenaje de oxígeno en superficie durante la oxidación de contaminantes (P. Gallezot, 2003; Cuauhtémoc I. et al., 2009; M.A. Lunagómez R. et al., 2015; A. Espinosa de los Monteros et al., 2015). El sistema de óxidos mixtos TiO_2-CeO_2 se ha empleado en la técnica OCVH, se ha encontrado que la incorporación de cerio aporta estabilidad de la fase anatasa del óxido de titanio incluso a 800°C (C. Achten, A. Kolb, W. Puttman, 2001). En diversas investigaciones han estudiado catalizadores de Rh soportados en TiO_2-CeO_2 para la oxidación en fase líquida del MTBE. Estos catalizadores fueron preparados por el método sol-gel y se encontró que los catalizadores de Rh/TiO_2-CeO_2 con un contenido de cerio de 5 y 20% y un porcentaje de Rh al 1% en peso fueron los mejores para esta reacción (Cervantes A. et al., 2015). Es por ello que en este proyecto de investigación se propone la síntesis de catalizadores nanoestructurados de Rh (1% en peso) soportados en TiO_2-CeO_2, utilizando como precursor de Rh al acetilacetonato de rodio ($C_9H_{15}O_2Rh$) diluyéndolo en dos tipos de solvente: acetonitrilo y ácido acético con la finalidad de estudiar el efecto de éste en la dispersión y tamaño de partícula metálica y su impacto en la reacción de OCVH del Metilterbutil Éter (MTBE). Las técnicas de caracterización que se utilizaron fueron: Difracción de rayos X, Áreas BET, Espectroscopia de Emisión atómica y XPS. Las reacciones de oxidación del MTBE se realizaron en un reactor batch a 80°C y 10

bar de presión de oxígeno, la carga de catalizador a utilizar para las reacciones fue de 1 g/L. Se tomaron muestras cada 15 min, las cuales se analizaron por cromatografía de gases.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores nanopartículados de Rh soportados en TiO_2-CeO_2 con Ce al 1 3 5 y al 10%, y estudiar el efecto de los solventes (ácido acético y acetonitrilo) utilizados en la preparación de los catalizadores, para la oxidación catalítica vía húmeda del MTBE.

MATERIALES Y MÉTODO

Síntesis de los soportes

Los soportes fueron preparados por el método sol-gel bajo las siguientes condiciones: en un matraz balón de 3 bocas se agregó n-butoxido de titanio y t-butanol en agitación y pH de 7. Después se incorporó una relación 1/8 (con respecto al n-butóxido) de agua se añadió por goteo. El equipo se mantuvo en condiciones de reflujo durante 24 horas a 70 °C. Al término de las anteriores condiciones se dejó enfriar a temperatura ambiente para luego colocarlo en un matraz balón para la eliminación total de los solventes en un rota vapor. El sólido obtenido fue secado a 120°C por 12 horas para tamizarlo y obtener un polvo fino. Al final, los materiales fueron calcinados a 500 °C por 12 horas empleando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores nanoestructurados de Rh/TiO_2-CeO_2 utilizando $C_9H_{15}O_2Rh$ fueron preparados por el método de impregnación incipiente con un porcentaje de Rh al 1% en peso utilizando dos solventes (ácido acético y acetonitrilo) para diluir la sal precursora del Rh en matraz bola hasta secado total. El sólido obtenido fue secado en la estufa a 120°C por 24 horas, los cuales fueron calcinados y reducidos a 500 °C por 12 horas empleando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Caracterizaciones fisicoquímicas

Los materiales fueron caracterizados por Fisisorción de Nitrógeno, para conocer las características porosimétricas de los sólidos, por Difracción de Rayos X con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes y determinar el tamaño promedio de cristal en nm (T) empleando la ecuación de Scherrer (1)

$$T = \frac{0.9\,\lambda}{\beta\,Cos\,\theta} \qquad (1)$$

Dónde: λ es la longitud de onda de la radiación, β es la anchura del pico a la altura media expresada en radianes y θ es el ángulo de difracción (anatasa: 25.3°). La Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) es un análisis que cuantifica el porcentaje del metal impregnado en los materiales. XPS proporciona la abundancia de cada una de las especies presente en los catalizadores.

Evaluación catalítica

La reacción de OCVH se realizó en un reactor con la siguiente metodología: 25 mg de catalizador se añadieron a 250 mL de la solución con un contamínate de 300 ppm de MTBE con una temperatura de 80 °C y una presión de O_2 de 8 bar en agitación constante de 1000 rpm, durante 1 hora. Cuando se alcanzó la temperatura antes mencionada se presurizo con una presión de O_2 de 8 bar, de la reacción se tomaron muestras en tiempo cero luego fueron cada 15 minutos durante una hora la cual fue seguida de cromatografía de gases (CG). Utilizando un equipo Perkin Elmer Clarus 580 y una columna capilar VF-1ms, 30m 0.32 mm 1 μm.

RESULTADOS

Los resultados del área específica para los materiales sintetizados se muestran en la **Tabla 1**. Se muestra una tendencia en el área superficial específica, esta se incrementó ligeramente con el incremento en la concentración de Ce. Los catalizadores con mayor área fueron los del 5 y 10% en Ce. El tamaño de cristal de la anatasa disminuyo en función de la concentración de Ce para las dos series de catalizadores (Ácido acético y

Acetonitrilo). El tamaño de cristal disminuyo conforme se incrementó el porcentaje en peso de Ce. Los catalizadores con acetonitrilo presentaron un área superficial menor a los sintetizados con ácido acético. Las isotermas de sorción de nitrógeno se presentan en la Figura 1a y 1b. Se observan isotermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC correspondiente a materiales mesoporosos, con lazo de histéresis H3, propio de materiales con poros en forma de placas paralelas.

Tabla 1. Área superficial específica, volumen de poro y tamaño de cristal.

Ácido Acético			
CATALIZADOR	**Área (m^2/g)[a]**	**Volumen de poro (cm^3/g)**	**Tamaño de cristal (nm)[b]**
Rh/TiO_2-$CeO_2$1%	113	0.46	10.60
Rh/TiO_2-$CeO_2$3%	140	0.54	7.47
Rh/TiO_2-$CeO_2$5%	145	0.49	6.83
Rh/TiO_2-$CeO_2$10%	147	0.42	6.69
Acetonitrilo			
Rh/TiO_2-$CeO_2$1%	116	0.47	10.5
Rh/TiO_2-$CeO_2$3%	135	0.57	7.46
Rh/TiO_2-$CeO_2$5	134	0.48	6.53
Rh/TiO_2-$CeO_2$10%	128	0.39	6.25

[a]Calculada por la ecuación BET, [b]Corresponde a la estructura de anatasa.

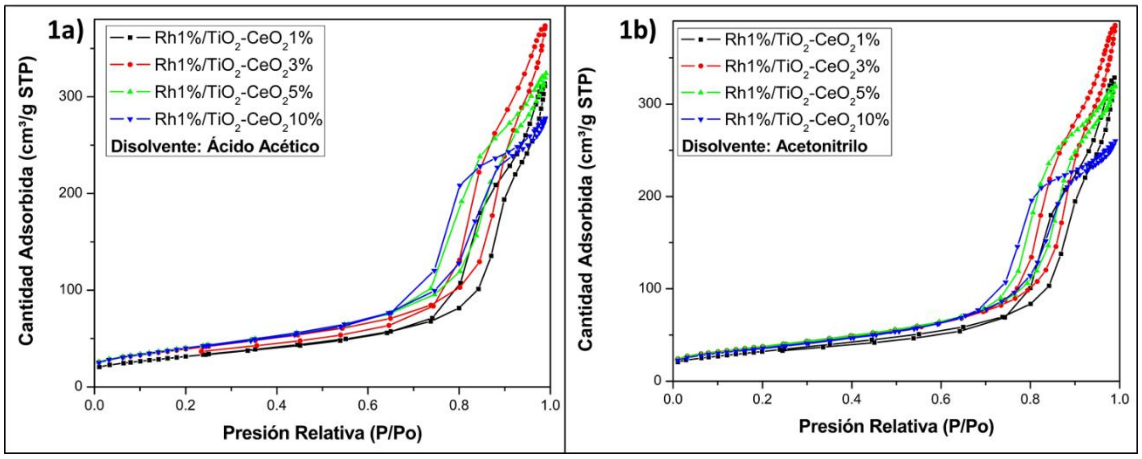


Figura 1 . Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Rh. 1a con ácido acético y 1b con atcetonitrilo

En la caracterización por difracción de Rayos X se observan las señales correspondientes a las fases cristalinas del TiO_2 de acuerdo las tarjetas JCPDS 21-1272 se puede ver que predomina la fase anatasa, lo cual se atribuye a la síntesis y al tratamiento térmico dado a los catalizadores. El CeO_2 no se observa lo cual indica posiblemente que se encuentra muy disperso sobra la fase cristalina del TiO_2 en ambos disolventes (**Figura 2a y Figura 2b)**. Los catalizadores preparados con el solvente acetonitrilo se observó menor tamaño de cristal esto podría interpretarse como la segregación del CeO_2 o formación de conglomerados de CeO_2.

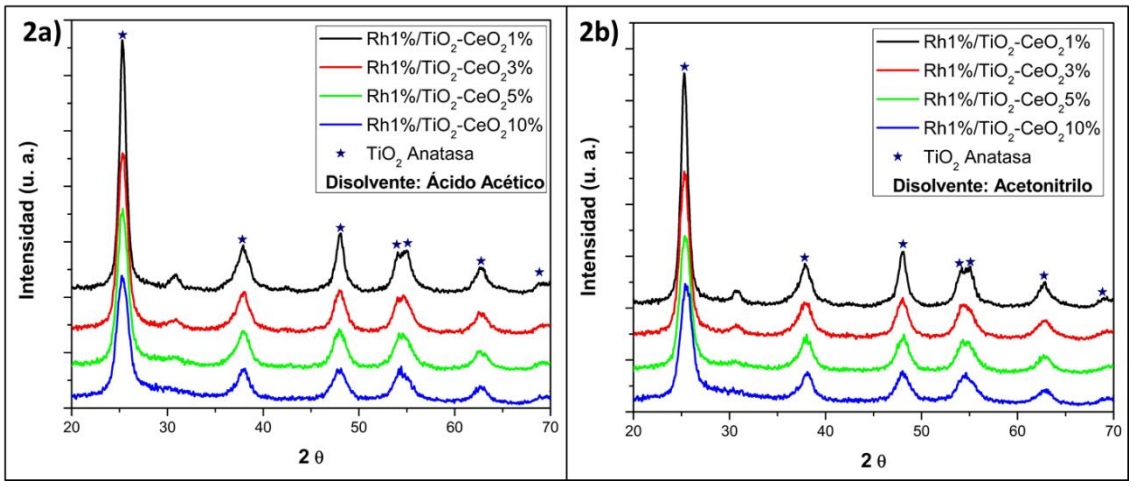


Figura 2. *Patrones de Difracción de Rayos X (DRX).*

La caracterización química de XPS de los catalizadores de Rh/TiO_2-$CeO_2$5% utilizando como disolvente (ácido acético, y acetronitilo), se emplea para determinar las abundancias de las especies presentes en los catalizadores. Las energías de enlaces correspondientes a las señales de Rh3d5/2, Ti 2p3/2 y Ce 3d5/2, se presentan en la Tabla 3. Los valores de estas energías de enlace para el Rh 3d5/2, fueron alrededor de los 306.6 y 307.7 eV son respectivamente para Rh^0 y Rh^{+3} de acuerdo con el manual de XPS (ray photoelectron spectroscopy, 1978). Los resultados obtenidos para el Ti 2p de los componentes spin-orbita (2p3/2 y 2p1/2), en la deconvolución de los picos con una energía de enlace aproximadamente en 458.7 eV respectivamente indican que el elemento Ti se encuentra como Ti^{4+}, y para las energías de enlace de 457.24 correspondientes al Ti^{3+}. Estos valores están reportados en la literatura (Cuauhtémoc, I., et al., 2009; Sh. Watanabe, X. Ma, and Ch. Song 2009). Los resultados para el Ce3d5/2 indican que las energías de enlace de 881.7 eV son atribuidas al estado de oxidación Ce^{3+} mientras que la de 900.1 eV corresponde al Ce^{4+} valores reportados en la literatura (Cuauhtémoc I. et al., 2009; Sh. Watanabe, X. Ma, and Ch. Song, 2009). Para el catalizador utilizando ácido acético presenta las siguientes abundancias de la región correspondiente al p3/2 del Ti, muestra una abundancia mayoritaria del Ti^{4+}. Lo que respecta al Ce, el estado de oxidación más abúndate fue Ce^{3+}. Para el Rh el estado Rh° está en mayor proporción con respecto al Rh^{3+}. Por otro lado, para el catalizador con acetonitrilo, las abundancias para el Ti y el Ce no presentaron cambios sustanciales en las abundancias de los estados de oxidación y para Rh la abundancia del estado Rh° es mayor que el Rh^{3+}, comparada con el catalizador con ácido acético. En el análisis de ICP-OES, los valores cuantificados del Rh fueron en un rango de 0.950 a 0.985.

Tabla 3. Abundancia de las especies de Rh, Ti y Ce en los catalizadores de Rh/TiO_2-$CeO_2$5%

Catalizadores	**BE (eV)**			**Abundancia relativa (%)**		
	Ácido acético					
	Rh 3d 5/2	**Ti 2p 3/2**	**Ce 3d 5/2**	**Rh°-Rh^{3+}**	**Ti^{4+}-Ti^{3+}**	**Ce^{3+}-Ce^{4+}**
Rh/TiO_2-CeO_2 5	**306.6**	**458.70**	**881.5**	**71-29**	**88-12**	**45-55**
	307.7	**457.24**	**900.1**			
	Acetonitrilo					
	Rh 3d 5/2	**Ti 2p 3/2**	**Ce 3d 5/2**	**Rh°-Rh^{3+}**	**Ti^{4+}-Ti^{3+}**	**Ce^{3+}-Ce^{4+}**
Rh/TiO_2-CeO_2 5	**306.6**	**458.70**	**881.5**	**77-23**	**87-13**	**44-56**
	307.7	**457.24**	**900.1**			

Los resultados de la reacción de OCVH del MTBE se muestran en la **Figura 3a y 3b**. El catalizador con mayor actividad en la degradación del MTBE fue Rh/TiO_2-$CeO_2$5 sintetizado con el disolvente acetonitrilo alcanzando una conversión del 90%. El soporte de TiO_2-$CeO_2$5% mostro una degradación aproximadamente del 40% el cual se le atribuye a las condiciones de presión y temperatura trabajadas. Por otro lado, de los catalizadores sintetizados con ácido acético como disolvente el que presentó mayor

actividad fue Rh/TiO_2-$CeO_2$5, que obtuvo una conversión del 60%. La conversión se incrementó en función a la concentración del Ce, llegando a un máximo con el 5%.

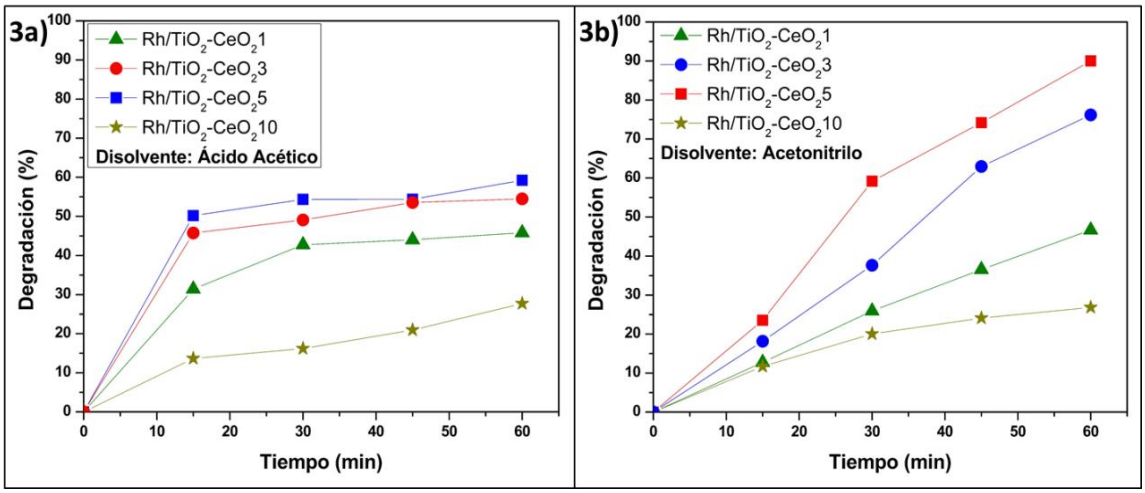


Figura 3. *Reacción de OCVH del MTBE con los catalizadores Rh/TiO₂-CeO₂.*

DISCUSIÓN

El solvente no influyó en la estructura del TiO_2, el cual fue la estructura más abundante; y no se observó un cambio significativo en el tamaño de cristal no se identificó la presencia del metal en los catalizadores sintetizados, esto indica que debe estar muy disperso en la superficie (Cervantes, et al. 2015). En cuando a las propiedades texturales, el área superficial es menor en los catalizadores con acetonitrilo comparados con los de ácido acético, esto se debe al depósito de partículas metálicas de Rh en los poros del óxido observado también por (Cuautémoc, I. et al., 2008). En XPS se encontró que la abundancia del estado Rh° es mayor que el Rh^{3+} en el catalizador Rh/TiO_2-$CeO_2$5 preparado con acetonitrilo esto un factor importante en la degradación del MTBE ya que fue en el que se obtuvo la mejor degradación del 90%.

CONCLUSIONES

La degradación del MTBE se favoreció con la reducción tamaño de cristal de la anatasa. En cuanto a la cantidad de Ce, el porcentaje óptimo fue de 5%. El solvente acetonitrilo mejoró la dispersión y la disminución del tamaño de cristal, dos parámetros importantes en la degradación. El efecto del acetonitrilo fue el depósito de partículas de Rh°, necesarias para aumentar la actividad catalítica, ya que son importantes que estas permanezcan en esas condiciones debido al medio oxidante en las que se someten.

REFERENCIAS

A Cybulski and Janusz Trawczyński, (2004), Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 47, 1, (1).

A. Espinosa de los Monteros, G. Lafaye, A. Cervantes, G. Del Angel, J. Barbier Jr.,G. Torres, (2015), Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO_2-CeO_2 Oxides, Catalysis Today 258, 564–569

M. Anderson (2000), Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites, Environ Sci. Technol. 34, 725-727.

C. Baus, H.W. Hung, F. Sacher, M. Fleig, H.J. Brauch, (2005), MTBE in Drinking Water Production, Occurrence and Efficiency of Treatment Technologies, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 2, 118-132.

C. Achten, A., Kolb, W., Püttman, (2001), Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany, Atmospheric Environment, Vol. 35, pp. 6337-6345.

Chang, P. B. L., & Young, T. M., (2000), Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. Water Research, 34 (8), 2233-2240.

M. Besson, P. Gallezot, (2003), Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions, Catalysis Today, 81, 547-559.

Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., Navarrete, J., Angeles-Chavez, C., Padilla, J.M., (2009), Synthesis and characterization of Rh/Al 2O 3-CeO 2 catalysts: Effect of the Ce 4+/Ce 3+ ratio on the MTBE removal, Journal of Ceramic Processing Research, 10 (4), pp. 512-520.

Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., Bertin, V, (2008), Catalytic wet air oxidation of gasoline oxygenates using Rh/γ-Al2O3 and Rh/γ-Al2O3-CeO2 catalysts Catalysis Today, 133-135 (1-4), pp. 588-593.

J. Mikulová, J. B., (2007), Wet air oxidation of acetic acid over platinum catalysts supported on cerium-based materials: Influence of metal and oxide crystallite size, Journal of Catalysis, 9

J. S. Brown, S. M. Bay, D. J. Greenstein and W. Ray, (2001), Concentrations of Methyl-Tert-Butyl Ether (MTBE) in Inputs and Receiving Waters of Southern California, Marine Pollution Bulletin 42(10) 957-966

L. Oliviero, J. Barbier, Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J.W. Ponton, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, (2001), Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO2 catalysts, Appl. Catal. B: Env. 35, 1-12.

M.A. Lunagómez Rocha, G. Del Ángel, G. Torres-Torres, A. Cervantes, A. Vázquez, A. Arrieta and J.N. Beltramini, (2015), Effect of the Pt oxidation state and Ce3+/Ce4+ ratio on the Pt/TiO2-CeO2 Catalysts in the Phenol degradation by Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO), Catalysis Today, 250,145-154.

A. Cervantes, G. Del Ángel, G. Torres, G. Lafaye, J. Barbier Jr., J.N. Beltramini, J.G. Cabañas-Moreno, A. Espinosa de los Monteros, (2013), Degradation of Methyl tert-butyl ether by Catalytic Wet Air Oxidation over Rh/TiO_2-CeO_2, Catalysts. Catalysis Today, 212, 2-9.

Ray photoelectron spectroscopy, Ed. J. Chastain, Perkin Elmer, Eden Praine, U.S.A. (1978).

Sh. Watanabe, X. Ma, and Ch. Song, (2009), Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO_2-CeO_2 mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD Journal of Physical Chemistry 113, 14249–14257.

R. J. Steffan, K. McClay, S. Vainburg, C. W. Condee, D. Zhang, (1997), Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria. Environ. Sci. Technol. 31, 976.

HIDRODESAROMATIZACIÓN DE NAFTALENO CON CATALIZADORES BASADOS EN Rh SOPORTADO EN ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA CON CeO2

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López[42]
Est Dr. Adriana Jiménez Vázquez[42]
Dra. Hermicenda Pérez Vidal[42]
C.Dr. Miroslava Barrera Salgado[42]
Dra. María Antonia Lunagómez Rocha[42]

RESUMEN

La actividad de los catalizadores de Rh y Rh-Sn soportados en γ-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3-Ce1 (1% en peso de Ce) se evaluó en la hidrogenación de naftaleno. En este proceso la adición del segundo metal (Sn) no favorece la hidrogenación del primer anillo (naftaleno) pero influye en la hidrogenación del segundo (tetralina) $k_1 < k_2$; este comportamiento es originado por el Sn que se deposita alrededor del rodio inhibiendo los sitios requeridos para la reacción. La modificación del soporte con CeO_2 no produce cambios significativos en la hidrogenación de naftaleno. Sin embargo, la selectividad hacia *cis y trans* decalina se ve afectada por el CeO_2. Los catalizadores se caracterizaron por XRD, fisisorción de nitrógeno.

INTRODUCCIÓN

La industria de refinación del petróleo se enfrenta al reto de modificar sus procesos y mejorar sus sistemas de reacción con el fin de reducir el contenido de azufre y aromáticos en combustibles como diesel. Debido a las cada vez más estrictas legislaciones y exigencias de los combustibles diesel, uno de los factores clave más importantes en su producción es la hidrodesulfuración profunda y la hidrodesaromatización, donde los catalizadores basados en metales nobles juegan un rol importante en ambos procesos de hidrotratamiento []. Recientemente, con las

[42] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. ignacio.cuauhtemoc@ujat.mx.

estrictas especificaciones sobre el contenido de aromáticos del combustible, se han publicado extensos estudios sobre el desarrollo de catalizadores altamente activos para la hidrogenación de aromáticos. Teniendo en cuenta la demanda de procesos energéticamente eficientes y rentables y, que la hidrogenación de aromáticos sobre catalizadores de metales nobles soportados en óxidos de características básicas es posible, en el presente trabajo se realizó la síntesis de catalizadores de Rh soportados en γ-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3-Ce por el método de impregnación a temperatura ambiente. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X y adsorción física de N_2 *(*S_{BET}).

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad hidrogenante de los catalizadores de Rh y Rh-Sn soportados en alúmina y alúmina modificada con CeO_2 en procesos de hidrotratamiento.

Sintetizar catalizadores de Rh y Rh-Sn soportados en alúmina modificada con CeO_2.

MATERIALES Y MÉTODO

Síntesis. Los soportes γ-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3-Ce se prepararon a partir de la *Boehmita Catapal B*. El soporte ACe1 y los catalizadores de Rh y Rh-Sn se prepararon por el método de impregnación.

Caracterización de catalizadores. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron con un difractómetro SIEMENS D500 con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. La determinación del compuesto se hizo con referencia a las tarjetas 10-0425, 43-1002 que corresponden a γ-Al_2O_3 y cerianita (CeO_2), respectivamente.

Superficie específica, S_{BET}. El área superficial específica se determinó en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000. Para estos análisis se emplearon 0.1 gramos de muestra.

Actividad Catalítica. La hidrogenación de naftaleno se realizó en un reactor Parr discontinuo de acero inoxidable cargado con 300 mg de naftaleno y 200 mg de

catalizador en 150 mL de n-hexadecano. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas a 250ºC bajo una presión de hidrógeno de 6.8 MPa y la velocidad de agitación de 1024 rpm, condiciones cercanas a las empleadas industrialmente. Las muestras líquidas se analizaron mediante un cromatógrafo GC Perkin-Elmer XL usando una columna capilar HP-1 de 50 m de longitud.

RESULTADOS

Los patrones de difracción de rayos X de la Figura 1 muestran los picos característicos de la fase γ-Al_2O_3 obtenida del tratamiento a 650°C de la Boehmita Catapal B en flujo de aire. Los difractogramas de los soportes alúmina-cerio, muestran los picos característicos de la fase γ-Al_2O_3 y aquellos correspondientes al óxido de cerio. En concentraciones de 1% de cerio (ACe1) únicamente aparecen las señales correspondientes a γ-Al_2O_3, lo que sugiere que el CeO_2 se encuentra altamente disperso en la superficie de la γ-Al_2O_3. Los resultados sugieren una estructura cúbica del Cerio []. El plano (111) del CeO_2 aparece ligeramente desplazado a ángulos mayores, lo que indica la expansión del espaciamiento interplanar causado por la incorporación de Ce^{4+} (con un radio iónico mayor que el del Al^{3+}) a la celda tipo espinela de la γ-Al_2O_3, esto sugiere que se formó la especie O-Al-O-Ce.

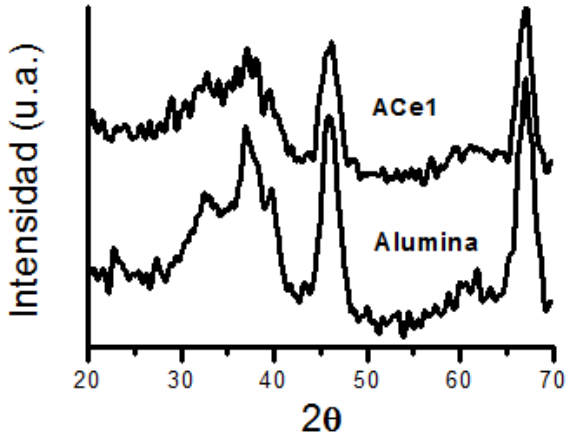


Figura 1. Difractograma de los soportes en el intervalo 2θ = 20-70º, después del tratamiento térmico a 650ºC en flujo de aire. X corresponde a planos de difracción de alúmina. 0 corresponde a los planos del CeO_2.

Superficie específica, S_{BET}. Las áreas BET (Tabla 1) muestran que la adición de Ce a la Boehmita produce disminución del área superficial de la γ-alúmina. A esta concentración de CeO_2 también se observa disminución de las señales de XRD correspondientes a γ-alúmina. Esto puede ser ocasionado por el depósito de Ce sobre los poros de γ-alúmina, lo cual da origen a la disminución del área de los materiales estudiados.

Tabla 1. Áreas BET y tamaño de partícula de los soportes calcinados a 650ºC.

1. Soporte	**2. Contenido de Ce 3. (% peso)**	**4. Área BET 5. m^2g^{-1}**
6. A	7. 0	8. 266
9. ACe1	10. 1	11. 232

Hidrogenación de Naftaleno. La hidrogenación de naftaleno es una reacción consecutiva. En primer lugar se transforma por hidrogenación [] a tetralina, siendo completamente hidrogenado a decalina (cis- / trans-), donde el isómero cis es preferido []. Los resultados obtenidos muestran que estos catalizadores son capaces de hidrogenar naftaleno a 250 ºC. Entre los productos de reacción encontramos tetralina y los isómeros cis y trans decalina (además de productos de apertura de anillo no mostrados aquí). La etapa lenta de la reacción corresponde a la hidrogenación del segundo anillo para producir decalinas. En la tabla 2 se observa mayor concentración de tetralina en comparación con aquella correspondiente a decalinas a una hora de reacción. Esto es atribuido a que ambas moléculas de naftaleno y tetralina interaccionan con los mismos sitios activos del catalizador originando una serie de reacciones competitivas.

Tabla 2. Porcentaje de conversión de Naftaleno, formación de tetralina, cis-decalina y trans-decalina.

Catalizador	[Naft]	[T]	[c-D]	[t-D]
Rh/A	64.8	62.5	2.9	0.6
RhSn/A	69.0	65.2	4.0	1.5
Rh/ACe1	73.4	69.7	3.8	1.3
RhSn/ACe1	36.5	36.5	0.0	0.0

La mayor conversión de naftaleno se obtiene con el catalizador Rh/ACe1. El orden de actividad queda de la siguiente forma Rh/ACe1>RhSn/A>Rh/A>RhSn/ACe1. La adición de CeO_2 al catalizador Rh/A no produce cambios importantes en la conversión de naftaleno. La incorporación de Sn en el catalizador Rh/ACe1 origina una caída del 50% de la conversión. En estos materiales el Sn se deposita alrededor de los átomos de Rh creando un efecto de dilución y al mismo tiempo modifica la superficie expuesta de los cristales de Rh, alterando los sitios que intervienen en la reacción de hidrogenación de naftaleno y tetralina.

Con respecto a los isómeros cis y trans-decalina se observó que los catalizadores evaluados orientan la reacción preferentemente hacia la formación de cis-decalina. La cis-decalina es más reactiva debido a la presencia de sustituyentes axiales en cada carbono puenteado []. Esto permite obtener especies de apertura de anillo con alto índice de cetano. La formación de cis-decalina está en el orden RhSn/A>Rh/ACe1>Rh/A>>RhSnACe1.

CONCLUSIONES

El óxido de cerio mejora la actividad de los catalizadores orientando la reacción hacia la formación de cis-decalina. Este efecto promotor del Ce está vinculado a las interacciones metal soporte entre Rh y Ce, donde las especies $Rh^{\delta+}$ y Ce^{4+} realzan la capacidad hidrogenante de los catalizadores orientando la reacción a la producción de cis-decalina.

El efecto promotor del cerio observado en la actividad del catalizador de Rh/ACe1 corresponde a una relación optima de especies $Rh^{\circ}/Rh^{\delta+}$. Estas especies son

necesarias para iniciar y sostener el ciclo redox de las reacciones de hidrogenación sobre el catalizador.

REFERENCIAS

[1] LinS.D.VanniceM.A.. (1993). Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .I. Benzene Hydrogenation. Journal of Catalysis, Volume 143, Issue 2, 539-553.

[2] H. -W Jen, G. W Graham, W Chun, R. W McCabe. (1999). Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria–zirconia supports. Catalysis Today, Volume 50, Issue 2, 309-328.

[3] B. Pawelec, A. M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano. (2005). AuPd alloy formation in Au-Pd/Al2O3 catalysts and its role on aromatics hydrogenation. Applied Surface Science, Volume 242, Issues 3–4, 380-391.

[4] Huan Liu, Chenguang Liu, Changlong Yin, Bin Liu. (2016). Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts. Catalysis Today, Volume 276, 1, 46-54.

[5] Malee Santikunaporn, Jose E. Herrera, Siriporn Jongpatiwut, Daniel E. Resasco. (2004). Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts. Journal of Catalysis, Volume 228, Issue 1, 110-113.

DEGRADACIÓN DEL 2-CLOROFENOL CON NANOPARTÍCULAS DE Cu SOPORTADAS EN TiO2-CeO2-ZrO2

Est. Luis Enrique García Hernández[43]
Dr. José Gilberto Torres Torres[43]
Dra. Dora María Frías Marquez[44]

RESUMEN

El metil tert-butil éter (MTBE) se usa como un aditivo de gasolina con etanol para mejorar el índice de octano. Actualmente, la gasolina reformulada se combina con 10-15% de MTBE antes de la venta para reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos del escape del vehículo. El MTBE es soluble tanto en la gasolina como en el agua (aproximadamente 48,000 mg/L), y por lo tanto se divide rápidamente entre ambas fases en caso de derrames de combustible. Este compuesto se ha encontrado en lagos y aguas subterráneas debido a la precipitación de la lluvia y los tanques de combustible de drenaje que generan contaminación en el agua. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Rh 1% soportados en óxidos de TiO_2-CeO_2. El CeO_2 al (1, 3, 5 y 10% en peso) utilizando como precursor de Rh al acetilacetonato de rodio ($C_9H_{15}O_2Rh$) diluyéndolo en dos solvente (ácido acético y acetonitrilo) para la OCVH del Metilterbutil Éter (MTBE). Los resultados de la caracterización por difracción de rayos se observó la estructura de anatasa correspondiente al TiO_2. El área superficial específica de los materiales se encuentró en un rango de 113-145 m²/g para el ácido acético y de 116-135 m²/g para el solvente acetonitrilo. La degradación del MTBE se vio favorecida con los catalizadores con acetonitrilo en el catalizador de Rh/TiO_2-$CeO_2$5% obteniendo una conversión del 90% debido a que tiene una mayor abundancia de especies de Rh°.

[43] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. enrique290586@hotmail.com.
[44] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DAIA.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la contaminación ambiental es de suma importancia, esta es generada en su mayoría por las grandes industrias, dentro de las que más destacan son; la textil y de pesticidas, pues sus residuos son vertidos a los mantos acuáticos sin tener un tratamiento efectivo y ocasionando daños severos a los seres vivos (J Li, 2011).

Dentro de los compuestos orgánicos que presentan los desechos de las industrias textiles y pesticidas, se encuentra el 2-clorofenol (2-Cp), estos son compuestos ampliamente utilizados en como agentes conservadores de madera, pinturas y fibras vegetales, desinfectantes e intermedios, ahora son conocidos como un grupo de contaminantes tóxicos superiores (Jingjing Li Y. W., 2011), (Yunzheng Pi, 2007) (Orlando M. Alfano, 2001).

Dentro de las afectaciones que se presentan en el medio acuático, se han presentado diversas propuestas para solucionar este problema, existen procesos con los que se han tratado diversos compuestos orgánicos originados por este tipo de industrias; como la biodegradación convencional, ya que es un proceso económico, pero es sensible a las cargas de choque y requiere un largo tiempo de retención hidráulica (Jingjing Li Y. H., 2011).

Otro método que se ha presentado es el de procesos de oxidación avanzados en los que se encuentra la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) más afectiva que la oxidación clásica. La OCVH, se basa en la oxidación con oxígeno molecular en la fase líquida a temperaturas y presiones más bajas, las presiones utilizadas oscilan entre 20 y 200 bares, y la temperatura entre 150°C y 350°C. Para resolver este problema, se deben encontrar algunos catalizadores altamente activos. En los últimos años, se han desarrollado diversos catalizadores para la oxidación catalítica de aire húmedo (OCVH) de CP. Por ejemplo, *Chang et all*. comparó las actividades 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. Se encontró que $CuSO_4$ es el catalizador más eficaz y que las condiciones alcalinas favorecen la degradación del 4-CP. (Ning Li C. D., 2007)

Por tal motivo se presenta el presente proyecto sintetizar nanopartículas monometálicas de Cu soportadas en un oxido mixto (TiO_2-CeO_2-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.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanopartículas monometálicas de Cu soportadas en TiO_2-CeO_2-ZrO_2: correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica en reacciones en fase líquida del 2-clorofenol por Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar el soporte TiO_2-CeO_2-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 TiO_2-CeO_2-ZrO_2 por el método de impregnación con una relación de 5% y 10%, de Cu respectivamente.
3. Caracterizar los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), Espectrofotometría UV-Vis (DRS), Fisisorción de Nitrógeno por el método BET.
4. Estudiar los efectos del incremento del porcentaje de Cu en los catalizadores monometálicos, en la OCVH del 2-clorofenol.

MATERIALES Y MÉTODO

Preparación de soporte $Tio_2Ceo_2Zro_2$ por el método Sol-Gel

Es un proceso que se basa en reacciones químicas simultáneas de hidrolisis y condensación, La hidrolisis 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 sintetizo en una hidrolisis entre el ter-butóxido de titanio $Ti(OC_4H_9)_4$, el butóxido de circonio $Zr(OC_4H_9)_4$, y el agua,

para este proceso se utilizó como solvente el butanol, utilizando las reacciones molares entre los reactivos:

Alcóxido/Agua= 1/16 y Agua/Alcohol= 1/8.

El nitrato de Cerio(III) [$Ce(NO_3)_3$ ($6H_2O$)] 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 120ºC, luego se calcino a una rampa de calentamiento de 2ºC/min por 24 h hasta 500ºC.

Preparación de Catalizadores Monometálicos Cu

La síntesis del catalizador monometálico, se realizó por el método de impregnación el cual consiste en la impregnación de una sal metálica sobre un soporte, en este caso el precursor del monometálico fue el nitrato de cobre (II) hemi (pentahidratado) $Cu(NO_3)_2$ ($2.5H_2O$), 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 deposito en una estufa a una temperatura de 120ºC durante 24 horas para secar totalmente y quitar todos los residuos orgánicos que pueda tener la muestra. Para su oxidación es calcinado con una rampa de calentamiento de 2ºC por min hasta alcanzar la temperatura de 400ºC (Yurong Dong, 2013).

Caracterización

El soporte TiO_2-CeO_2-ZrO_2 y catalizadores monometalicos Cu(5%)/TiO_2-CeO_2-ZrO_2 y Cu(10%)/TiO_2-CeO_2-ZrO_2 estos fueron sintetizados por medio de las siguientes técnicas:

Fisisorción de Nitrógeno por el método BET

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,

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. 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, 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 $TiO_2CeO_2ZrO_2$, Cu(5%)/ $TiO_2CeO_2ZrO_2$, Cu(10%)/ $TiO_2CeO_2ZrO_2$,

TiO_2-CeO_2-ZrO_2		**Cu(5%)/ TiO_2-CeO_2-ZrO_2**		**Cu(10%)/ TiO_2-CeO_2-ZrO_2**	
Elemento	**%masa**	**Elemento**	**%masa**	**Elemento**	**%masa**
O	45.25	**O**	41.24	**O**	34.17
Ti	22.19	**Ti**	25.51	**Ti**	26.80
Zr	29.83	**Zr**	28.59	**Zr**	28.09
Ce	2.73	**Ce**	3.06	**Ce**	3.74
Total	100	**Cu**	3.59	**Cu**	7.19
		Total	100	Total	100

Espectrofotometría UV-Vis

Se pudo demostrar en un rango de 200nm a 800 nm las señales respectivas a cada uno de los materiales El TiO_2 sobre su identificación presenta una longitud de onda de 407 nm, 3.05 eV, (J. M. Hernández Enríquez, 2008) en esta región está presente el óxido como se aprecia en los resultados, en los resultados se ve un desplazamiento de la señal un poco atrás a la longitud de onda 375 nm debido a la presencia de diversos óxidos. Para el caso del Zr presenta una longitud de onda de 230 nm, es muy clara su presencia por el pico bien definido, presenta son dos tetragonal y monoclínica (D. Molina-Pérez, 2006).

El Ce este se presenta en un rango amplio, además de una coexistencia de Ce^{4+} y Ce^{3} se pueden mostrar dos tipos de bandas características a 250 y 297 nm y el espectro

reflejado se puede apreciar claramente, además de que es un semiconductor tipo *n* con una banda de energía prohibida (Bangap) de 3.1 eV. El Cu presenta a una longitud de onda de 605 nm, como se observa es una señal que no es muy alta, pero es característica de este metal como lo menciona *Chun He* (Chun He, 2010).

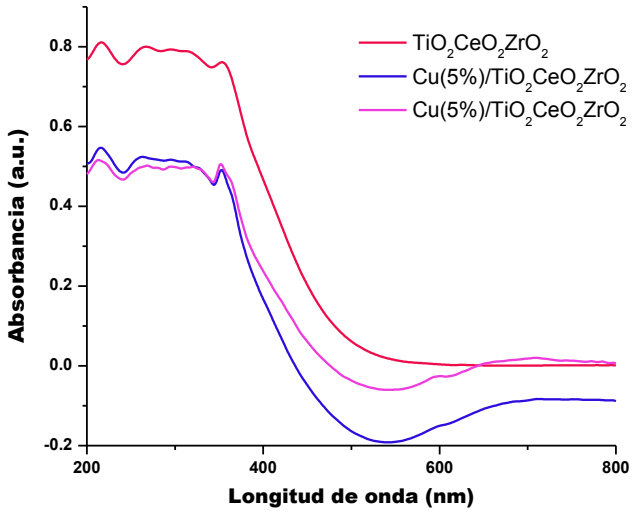


Figura 4. Espectro UV-Vis de Soporte y Catalizadores monometálicos

Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica proporciona la fase Cristalina de los materiales sintetizados, Es importante mencionar que según *Mohammad Hossein,* en 37 a 40 de 2 θ, se encuentran los picos representativos del Cu y es notorio que están presentes en nuestro compuesto sobre todo en 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).

Los picos que representan al oxido mixto TiO_2-CeO_2-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.Ghodsi, 2008).

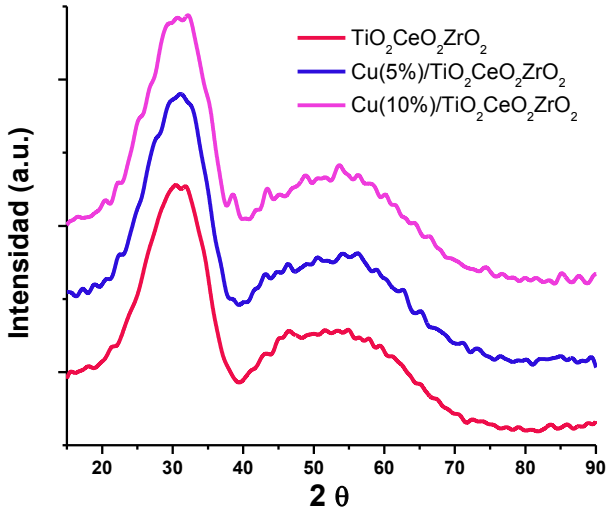


Figura 5. Difractogramas de Soporte (TiO_2-CeO_2-ZrO_2) y Catalizadores monometálicos (Cu)

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 retencion determinados para el estudio del 2-Cp. La reacción se llevó acabo 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 oxigeno de 15 bar y 150 mg de catalizador (1 g/L). La reacción fue analizada durante un tiempo de reacción de 3 horas, para tomar muestras en tiempos determinados.

Los resultados muestran las diferencias que presenta el soporte en comparación con los catalizadores monometálicos, Como se puede observar en la Figura 6, el soporte compuesto por los óxidos mixtos (TiO_2-CeO_2-ZrO_2) presenta un porcentaje bajo de degradación de 67.97%, a 3 horas de reacción. En el caso de los catalizadores monometálicos El Cu al 5% y al Cu al 10% en su síntesis, se presenta una degradación

de 96.13% y 97.03% respectivamente, mostrando tener mayor eficiencia la reacción al adicionar un metal al soporte para la reacción catalítica.

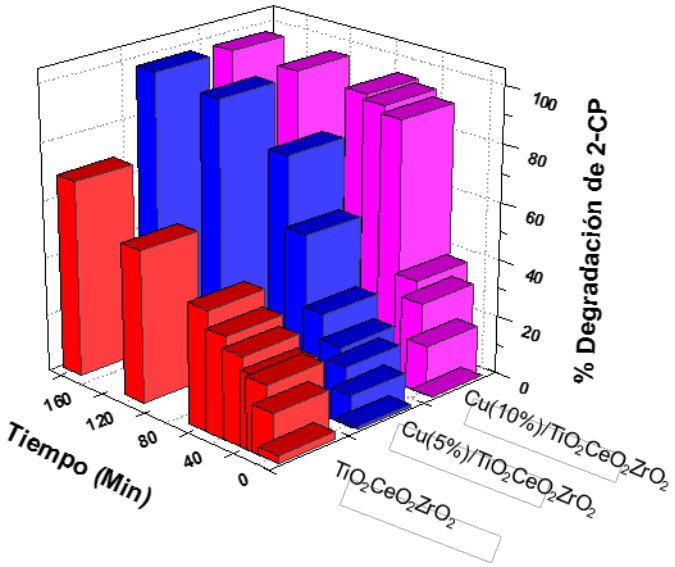


Figura 6 Degradación (%) del 2-Cp por OCVH a 160°C y 15 bar.

Análisis de Carbón Orgánico Total (COT).

En la figura 7 se muestra el comportamiento del abatimiento de Carbono Orgánico total (%ΔCOT), En este proceso se aprecia fuertemente el efecto de la concentración del primer metal Cu en las reacciones del catalizador monometálico,

En los resultados se muestra 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 monometálico sintetizado al 10% alcanzo un porcentaje de 89.01% ΔCOT y 91.82% SCO_2 siendo el de mayor mineralización mientras que el catalizador al 5% de Cu presenta un 82.53% ΔCOT y 85.85% SCO_2 siendo más bajo su rendimiento relativamente, pues es muy pequeño el incremento que presenta el de 10% Cu. Algo

característico que se identifico fue el hecho que después de pasar los cuarenta y cinco minutos de reacción tenían un gran porcentaje de abatimiento.

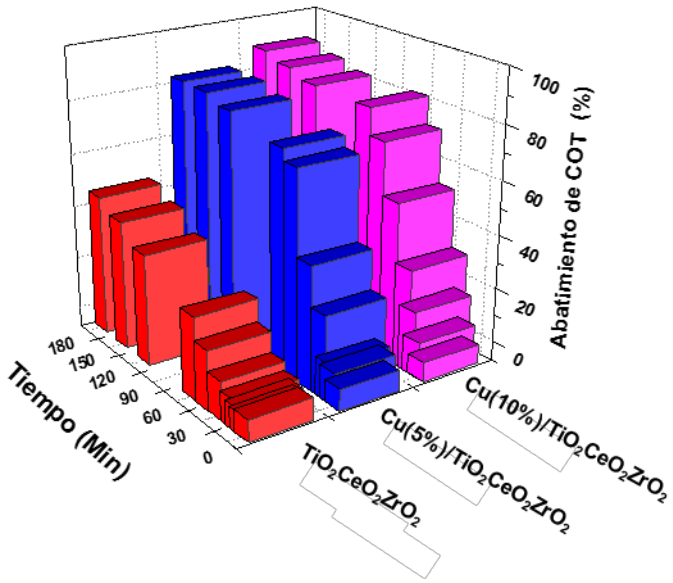


Figura 7. Abatimiento del Carbono Orgánico Total (%ΔCOT) de la reacción de 2-clorofenol por OCVH a 160 °C y 15 bar.

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	82.53	85.85
Cu(10%)/TiO_2-CeO_2-ZrO_2	10	0	97.03	89.10	91.82

DISCUSIÓN

En el caso de área específica de los soportes y catalizadores, se obtuvo que al incorporarse Cu al 5% en la superficie del soporte disminuye el área específica de 291 m^2/g a 203 m^2/g y al aumentar la concentración de cobre, se genera un incremento en el área específica hasta 220 m^2/g , por dicho 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 que cuando se agrega el primer metal y es 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 cambio como es observado en las técnicas de Uv-Vis, en la facilidad que tiene el cerio para el transporte de oxígeno y pasar de Ce^{3+} a Ce^{4+} y se puedan llevar acabo las reacciones de OCVH (Jie Fu, 2014), (Víctor Vega-Garita, 2014). El Cu es posible identificarlo en cada una de las diversas caracterizaciones que se les realizaron a los materiales dando a demostrar que la técnica de impregnación es eficiente, aunque en el MEB se puede apreciar que hay una pequeña disminución en el porcentaje que se planteo peor no afectando 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 promueve que exista una mayor degradación en la reacción, al igual que mayor mineralización como lo demuestran los resultados. El Cu al 10% presenta un ligero aumento en la conversión y mineralización del 2-Cp. Como se ha presentado en los resultados anteriores, debido a una presencia mayor de metal.

CONCLUSIONES

Fue posible que el material que se deseaba sintetizar pudiese contener las características que se esperaban, en el caso del soporte al juntar los óxidos por el método de Sol-Gel, proporciono un mayor área superficial y estabilidad en el material , al igual que el Ce presento su eficiencia como promotor de oxigeno dentro de la reacción de la OCVH, al momento de realizar la evaluación en la reacción se vio un

buen desempeño del soporte, pero al ser comparado con la adición del metal 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 esta a 10% se presenta un pequeño incremento a diferencia del Cu a 5% en la muestra, esto se debe a la cantidad de metal pero se podría suponer que la facilidad para que el promotor de oxigeno esté presente en la reacción disminuye un poco, recayendo el aumento en si a la concentración del metal, estos resultados se pueden cotejar con los que proporciona el COT, pues tiene un mismo comportamiento 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 (H. T. Gao, 2018).

Concluyendo con los resultados obtenidos en este proyecto que el catalizador monometalico mas eficiente fue el que contenía un 10% de Cu, superando a los demás.

REFERENCIAS

Chun He, D. S. (2010). Photocatalytic activity of metal (Pt, Ag, and Cu)-deposited TiO_2 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 ZrO_2: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 CeO_2–TiO_2–ZrO_2 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.

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-TiO_2 – 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.

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.

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.

Nobar, S. (2018). Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorptionstudies studies. Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorptionstudiesS. Najafi NobarFaculty of Mechanical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iranhighlights Cu-BTC was reported as a potential candidate for CO_2capture and concentr, 343-351.

Oliviero, L. B. (2000). Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO_2/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 CeO_2-TiO_2 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 CeO_2: 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.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (Co, Ru, Fe) SOPORTADOS EN SBA-15

IQ. Julieta Magdalena Soto Vázquez[45]
Dra. Hermicenda Pérez Vidal[45]
Dra. María Antonia Lunagómez Rocha[45]
Dr. Trino Armando Zepeda Partida[46]

RESUMEN

En este trabajo se presentan las propiedades texturales y estructurales de los metales Co, Fe y Ru soportados en un material mesoporoso ordenado tipo SBA-15. La SBA-15 se sintetizó por el método sol-gel y los metales fueron soportados por impregnación a volumen de poro en concentraciones de 20% en peso para Co, Fe y 1% en peso para Ru. Los catalizadores han sido caracterizados por la técnica Fisisorción de Nitrógeno y Difracción de Rayos X (DRXs). Los materiales muestran textura y estructura acorde a lo reportado en la literatura especializada, por lo que pueden ser evaluados en la reacción de Síntesis de Fisher-Tropsch (SFT).

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,SO_2) que son emitidos a la atmosfera, causando daños y fenómenos ambientales como; el efecto invernadero y la contaminación generada por el ozono troposférico (O_3) provocando que aumente la temperatura en consecuencia alterando las condiciones climáticas del planeta, la lluvia acida (HNO_3 , H_2SO_4) la cual provoca daños a los ecosistemas (Wright, 2003).

[45] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.
[46] Universidad Autónoma de México-CNyN.

Desde la incorporación del petróleo se logró un mayor impulso al desarrollo industrial y energético, convirtiéndose este la principal fuente de producción de combustibles y de gran variedad de productos químicos. 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.

Con el fin de hacer más limpios los procesos de manufactura, transporte, generación de energía y la independencia al uso de los combustibles fósiles, se ha planteado el uso de fuente alternas de obtención de energía como lo es: la energía solar, energía eólica, fusión, etc., y se sigue expandiendo el uso de la energía nuclear, todas estas para producir energía eléctrica primordialmente (IEA, 2007), las cuales tienen su limitante debido a que muchos países no pueden cubrir por sí mismo la demanda de estas fuentes por condiciones tanto climatológicas, de relieve y tecnológicas. Las opciones actuales del uso de combustible alternos llamados “biocombustibles” se basan en la producción de biodiesel (mezcla en proporción especifica: 5% Biodiesel y 95% Diesel) a partir de materia orgánica proveniente de cultivos de soya, colza, girasol, nueces, algodón, coco, palma, y otras oleaginosas, así como de aceite de palma y de aceite de oliva; de los cuales solo algunos son adecuados para cultivos intensivos y extensivos, no obstante este tipo de modelo para el desarrollo de biocombustibles es cuestionable, pues en primer lugar no necesariamente conlleva el desarrollo de las poblaciones rurales de los países, se requiere una gran área de cultivo que los países industrializados no podrían cubrir y en última instancia (quizá debería ser la primera), el dedicar grandes cantidades a las plantaciones para biocombustibles acarrearía la perdida de bosques, selvas y demás ambiente naturales, en pos de darle “valor agregado” a las tierras en “desuso”. Así mismo, la presión que se ejercerá sobre los recursos hídricos será mucho mayor en estas condiciones y agravará la baja disponibilidad de agua de calidad para consumo humano (IEA, 2017).

Por lo expuesto anteriormente se requiere de la búsqueda y desarrollo de nuevas tecnologías y 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 de Fisher-Tropsch (SFT), es un proceso catalítico heterogéneo para la transformación del gas de síntesis (mezcla en relaciones determinadas de CO:H_2) en hidrocarburos, es un proceso alternativo para la producción de combustibles limpios y más eficientes (Zhang, Kang y Wang, 2010). En la SFT, al igual que en otros procesos catalíticos, el catalizador es una parte fundamental, ya que en conjunto con las condiciones de operación (presión, temperatura y relación molar de CO:H_2), de este dependerá el rendimiento y la formación de productos con características específicas o deseadas. Los catalizadores generalmente utilizados en la SFT son soportados sobre alúmina o alúmina modificada con óxidos metálicos. Las estructuras utilizadas como soporte son de gran importancia debido a que favorecen la dispersión, el tamaño de partícula, la reducción y la actividad del metal utilizado. Sin embargo, un efecto negativo puede estar relacionado a la formación de especies químicas no activas para la reacción de Fischer-Tropsch, como los aluminatos, silicatos y la baja área superficial.

El uso de los materiales mesoporosos ordenados del tipo sílice SBA-15 (SiO_2), son de gran interés debido a sus propiedades; ser un soporte inerte, la elevada superficie específica (>800 m^2/g) así como sus canales ordenados permite que sean utilizados como soporte catalíticos y la presencia de una estructura porosa ordenada que permita mantener elevadas dispersiones de los metales activos utilizados en este proceso para cargas altas de metal y ejercer un cierto control sobre la distribución de tamaño de las partículas soportadas y sobre sus propiedades catalíticas.

La mayoría de los catalizadores diseñados para obtener una elevada selectividad a ceras en la SFT utilizan el metal activo (Cobalto como metal principal) soportado en óxido inorgánico poroso (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2), junto con uno o más promotores. La razón general del presente trabajo consiste en la búsqueda de nuevos materiales catalíticos usando Co, Fe y Ru que permitan regular el control de ciertas propiedades texturales y estructurales de los sólidos con el propósito de focalizar la producción hacia

determinados hidrocarburos utilizando la síntesis de Fischer Tropsch y utilizando sílices mesoporosas ordenadas (tipo SBA-15) como soportes alternativos a los convencionales.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades fisicoquímicas del material mesoporoso ordenado SBA-15 y soportar 20% de Fe, 20% de Co y 1% de Ru en peso.

Objetivos específicos

1. Sintetizar el soporte mesoporoso de sílice tipo SBA-15 mediante el método sol-gel.
2. Sintetizar catalizadores a base Co, Fe, Co-Ru y Fe-Ru dispersos sobre el soporte sintetizado (SBA-15) por el método de impregnación incipiente para obtener contenidos de 20 % en peso para Co y Fe y, 1 % de Ru.
3. Caracterizar las propiedades texturales y estructurales de los materiales por diferentes técnicas (DRXs, Fisisorción de N_2).

MATERIALES Y MÉTODO

Síntesis del material mesoporo SBA-15

Para sintetizar la SBA-15 se preparó de acuerdo con el método descrito en la bibliografía (Zhao y Feng, 1998) 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 ºC 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 800 rpm durante 24 horas, cerrado herméticamente la disolución paso a un

hidrotratamiento en una estufa a 80 ºC durante 72 horas. Finalmente, el sólido obtenido se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, se secó a 80 ºC en una estufa por 24 horas, se calcinó a 500 ºC durante 6 horas (con una rampa de 2 ºC/min) en una mufla (Barnstread Thermolyne Turbe). Finalizado el proceso se obtiene un material blanco.

Síntesis de los precursores vía impregnación

Obtenido el soporte SBA-15 se procedió a soportar las sales precursoras sobre él mismo, por el método de impregnación incipiente. En la Tabla 1 se indican la nomenclatura de los catalizadores

***Tabla 1**. Nomenclatura y porcentajes de los prototipos catalíticos.*

Prototipo catalítico	**% en peso del metal**
Co20/SBA-15	20% en peso de cobalto
Co20-Ru1/SBA-15	20% de cobalto y 1% de rutenio
Fe20/SBA-15	20% en peso de hierro
Fe20-Ru1/SBA-15	20% de hierro y 1% de rutenio

Se preparó una solución con la sal precursora y 6 ml de alcohol anhidro de acuerdo con las cantidades calculadas para obtener un 20% en peso de cobalto usando como sal precursora $Co(NO_3)_2.6H_2O$. Para hierro se utilizo $Fe(NO_3)_3.9H_20$ y 1% en peso para rutenio usando como sal precursora $RuCl_3.H_2O$. Se pesó 1 g de SBA-15 y se impregnaron las soluciones gota a gota sobre el soporte, mezclando homogéneamente. Se colocaron en una estufa a 80°C durante 24 horas para la absorción completas de las sales. Los catalizadores se calcinaron a 400°C en una rampa de 2°C/min durante 2 horas a flujo de aire, la etapa de reducción solo se realizó a los catalizadores de Fe20/SBA-15 y Fe20-Ru1/SBA-15 a 700°C en una rampa 2°C/min a flujo de hidrogeno durante 4 horas.

RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados de Fisisorción de Nitrógeno (N_2) y Difracción de Rayos X (DRXs).

Fisisorción de Nitrógeno (N_2)

En la **Figura 1a y 1b** se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el soporte SBA-15 y de los catalizadores impregnados y la distribución de diámetro de poro.

a) **b)**

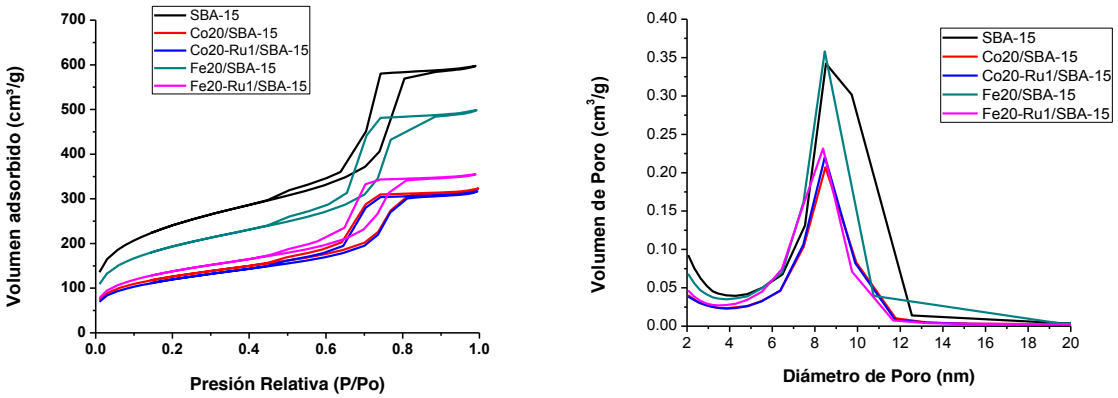


Figura 1. a) Isotermas de adsorción -desorción de N_2 de: SBA-15 y los catalizadores soportados y b) distribución de tamaño de poro de: SBA-15 y los catalizadores soportados.

Se obtuvieron isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos con una estrecha distribución de diámetros de poro. Todos los sólidos muestran un lazo de histéresis tipo H1, característica de materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme (Thommes, 2015; Cano, 2016). Se muestra la distribución del tamaño de poro, es estrecha con un diámetro de poro de ± 5.3 y volumen de poro de 0.83 cm^3/g para la SBA-15 y disminuye en función de la carga metálica ya sea de Co o Fe.

Los resultados correspondientes a las propiedades texturales de los materiales mesoporosos estudiados, tales como el área específica (S_{BET}), volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp) se presenta en la Tabla 2.

***Tabla 2**. Propiedades texturales de las muestras.*

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	**Vp** (cm^3/g)	***Dp** **(nm)**
SBA-15	866	0.833	5.3
Co20/SBA-15	449	0.445	5.4
Co20-Ru1/SBA-15	427	0.446	5.4
Fe20/SBA-15	696	0.700	5.4
Fe20-Ru1/SBA-15	496	0.505	5.3

*Dp = valor promedio de la adsorción.

Podemos observar que el área específica (S_{BET}) del soporte SBA-15 es elevada (866 m^2/g) y disminuye debido al posible taponamiento de los poros por los metales sobre el soporte durante el proceso de impregnación. La máxima disminución fue de un 51% lo presenta el prototipo catalítico Co20-Ru1/SBA-15, y la mínima disminución en un 19% lo presenta el material Fe20/SBA-15, lo mismo sucede en relación al volumen de poro disminuye un 46% para el prototipo catalítico Co20/SBA-15 y es menor para el Fe20/SBA-15 de 15%, el diámetro de poro no mostró una variación significativa con respecto al soporte, por lo que se puede decir que este parámetro no es afectado por el proceso de impregnación.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRXs)

Los patrones de difracción de rayos X (DRXs) de los catalizadores, se obtuvieron en un difractómetro de Rayos X, marca Bruker, modelo D2 Phaser con un detector ojo de lince, es escala 2θ: 10 a 70.

En la **Figura 2**, se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRXs) del material mesoporoso impregnado con Co, (Co20/SBA-15), calcinado a 400 °C y muestra 4 picos a 2θ: 37°, 43°, 60° y 60.5° (JCPDS: 03-065-3103 I y 00-043-1003), que corresponden a la fase Co_3O_4 como única fase cristalina. En el prototipo catalítico Co20 -Ru1/SBA-15 solo se observan igualmente los picos de la fase Co_3O_4 y no se muestra presencia de Ru, la fase Co_3O_4 se forma durante la calcinación en presencia de aire y de las sales precursoras de Co impregnadas.

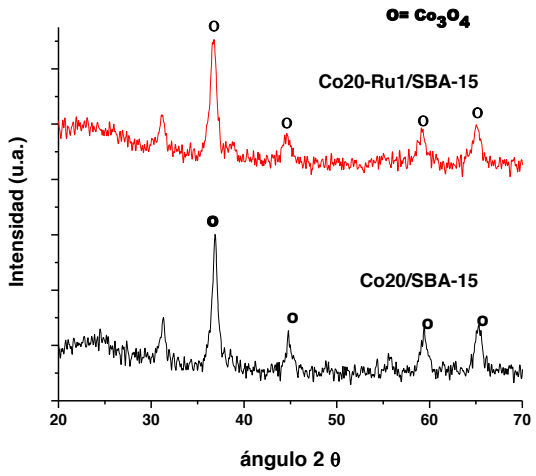


Figura 2. Difracción de rayos X, 20°-70° en la escala de 2θ de los catalizadores oxidados con un contenido de Co del 20% y Ru del 1% en peso.

En la **Figura 3** para los prototipos catalíticos Fe20/SBA-15 y Fe20-Ru1/SBA-15 ambas presentan a un ángulo de 45° el pico más intenso del metal Fe en su estado metálico Fe^0, esta señal se debe a que el soporte catalítico paso por un proceso de reducción con hidrógeno, a diferencia de los soportes que contiene cobalto, se observa la fase de magnetita a un ángulo de 64° (PDF 01-079-0416) en el prototipo Fe20-Ru1/SBA-15, podemos observar un hombro a los 23° correspondiente a la sílice (Soto, 2013).

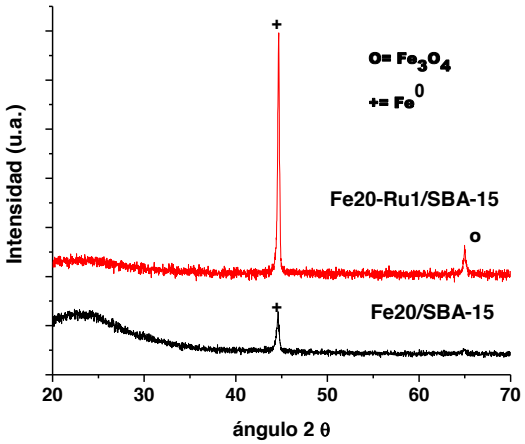


Figura 3. Difracción de rayos X de los catalizadores con un contenido de Fe del 20% y Ru del 1% en peso.

DISCUSIÓN

El material mesoporoso SBA-15 sintetizado en este estudio fue obtenido bajo condiciones fuertemente acidas (pH>1.0) usando un copolímero tribloque (Pluronic 123), estas condiciones han sido previamente reportadas (Wei y Mo, 2006).

Al comparar las propiedades texturales del soporte SBA-15 con la de los prototipos catalíticos soportados en el mismo, se observa una pérdida del área superficial específica (S_{BET}) debido al posicionamiento de los metales sobre la superficie del soporte durante el proceso de impregnación.

Las isotermas de todos los sólidos son tipo IV, con un marcado incremento en el volumen adsorbido de nitrógeno a presiones relativas P/Po de 0.6-0.8 característicos de sistemas mesoporosos bien definidos (Ballen, Cordova y Odén, 2010) el incremento en la inflexión en este rango corresponde a la condensación capilar indicando la uniformidad de los poros. La forma de la histéresis observada es tipo H1, lo que refleja que se trata de empaquetamientos compactos de poros cilíndricos dispuestos de manera ordenada. Los valores texturales como el área específica se determinaron por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y fue superior a 800 m^2/g en la SBA-15, el

diámetro promedio de poro se estimó por el método BJH (± 5.3 nm) y mostró distribución estrecha de diámetro de poro y el volumen de poro fue superior en el soporte (0.83 cm^3/g) y disminuyen al soportar los metales (Co, Fe) por el confinamiento de los mismos en los poros; estos resultados coinciden con lo reportado previamente en la literatura [6].

Los resultados de DRXs muestra 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 que este óxido de Co (Co_3O_4), se observe en el difractograma indica una aglomeración de cristales con tamaños mayores a 14 nm. A diferencia de los prototipos catalíticos Fe20-Ru1/SBA-15 y Fe/SBA-15 que fueron sometidos al proceso de reducción en los cuales se observan la formación de Fe^0 indicando que con el proceso de reducción los catalizadores presentan principalmente el hierro metálico (Fe^0) y una fase cristalina Fe_3O_4 con un tamaño de partícula mayor a 14 nm [8].

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar en forma reproducible el material mesoporoso tipo SBA-15.

Mediante la caracterización de fisisorción de N_2 se confirma la obtención del soporte SBA-15 con una elevada área específica de 866 m^2/g, la cual disminuye al agregar los metales en el soporte.

En DRX de los catalizadores de Co-Ru y Fe-Ru no se observa el Ru, debido a que pueda estar muy disperso en el soporte.

El prototipo catalítico que presenta las mejores propiedades estructurales y texturales es Fe20/SBA-15 que puede ser empleado en la SFT.

REFERENCIAS

Ballem, M. A., Córdoba, J. M. and Odén, M. (2010). Influence of synthesis temperature on morphplogy of SBA-16 mesoporous materials with a three-diemsional pore system. Microporous and Mesoporous Materials. 129. 106-111.

Cano. A. L. (2015). Preparación y caracterización de catalizadores de hierro soportado sobre sólidos mesoporosos ordenados para ser utilizados en la obtención de olefinas C_5 y superiores a partir de la Síntesis de Fischer-Tropsch. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de la Plata. Buenos Aires, Argentina.

Soto, L. (2013). Estudio comparativo de la síntesis y modificación con Fe de materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15, su caracterización y evaluación. Journal of Catalysis. 278. 210-232. DOI: 10.1021/cr200190s.

The International Energy Agency. (2007). Energy Technologies at the Cutting Edge. Recuperado de: https://nachhaltigwirtschaften.at/resources/pdf/cutting_edge07.pdf?m=1469658844 The International Energy Agency. (2017). Key World Energy Statistics. Recuperado de: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf

Thommes M., (2015). Physisorption of gases with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and applied Chemistry. 87. 1054.

Wei, W. and Mo, S. (2006). Synthesis and characterization of SBA-15 with titania clusters entrapped in micropores. Journal of Non-Crystalline Solids. 352. 3153–3157.

Wright, J. (2003). Introductions to Environment: Environmental Science. En Routledge (Ed). Environmental Chemistry. (pp. 221). Florida, U.S.A. Taylor and Francis e-Library.

Zhao Y. D. y J. Feng, (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science. 279. 548–552.

Zhang Q., Kang J. and Wang Y., (2010). Development of Novel Catalyst for Fisher-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. Catalysis Science & Technology. doi: 10.1002/cctc.201000071.

OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DE 2,4-DICLOROFENOL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pt/TiO2-CeO2

I.Q. José Santiago Arellano Cortaza[47]
Dra. María Antonia Lunagómez Rocha[47]
Dra. Hermicenda Pérez Vidal[47]
Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa[47]
Dr. José Gilberto Torres Torre[47]

RESUMEN

El 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), es un herbicida que se utiliza a nivel mundial y es peligroso para los organismos vivos incluyendo los seres humanos causando daño al medio ambiente. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) lo considera uno de los contaminantes prioritarios. Por esta razón, en este trabajo se sintetizaron catalizadores de Pt soportados en TiO_2 y TiO_2-CeO_2 con diferente contenido de Ce (1, 3 y 5% en peso) para la reacción de oxidación catalítica en vía húmeda (OCVH) del contaminante 2,4-DCP. En los resultados de la caracterización por difracción de rayos X se identificó que predomina la fase anatasa en los catalizadores y el tamaño de cristalito disminuyó con el aumento del CeO_2. El área superficial específica incrementó con el contenido de Ce. El tamaño de partícula metálica promedio para Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5 y Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5 fueron respectivamente de 1.28 y 2.83 nm, favoreciendo este último el tamaño de partícula en la reacción de OCVH donde se alcanzó una degradación del 98.7% en 180 minutos de reacción debido a que tamaño pequeños de partícula ($<$ 2 nm) desactivan los catalizadores en la OCVH.

[47] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. santiagoare26@gmail.com.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento científico reciente sugiere que la contaminación ambiental, especialmente en ambientes acuáticos, ya se encuentra en niveles alarmantes. Los componentes peligrosos existentes en esos sistemas son lo suficiente diversos como para incluir contaminantes emergentes (por ejemplo, insecticidas, herbicidas, pesticidas y sus residuos), así como muchas especies bien identificadas como compuestos orgánicos volátiles (COV), compuestos poliaromáticos (CPA), contaminantes orgánicos persistentes (COP) y metales de iones pesados. Según el informe del Programa Mundial de Evaluación de Agua (PMEA) de 2003, se estima que dos millones de toneladas de aguas residuales generadas a partir de aguas residuales químicas (industriales) y agrícolas se liberan en el sistema mundial de agua diariamente. La magnitud de dicha producción es equivalente al peso total de toda la población humana que es de 6800 millones, de acuerdo con el estudio realizado por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), en octubre del 2016. Se estima que la contaminación del agua ha causado la muerte de 100 millones de personas, 1 millón de aves marinas y 100000 mamíferos marinos cada año según el PMEA (2003-16) y UNESCO (Pawan Kumar, Bansal, Kim, & Kwon, 2018).

En las últimas décadas, se han logrado avances técnicos sin precedentes en los tratamientos de aguas residuales (TAR) a través de diversos enfoques técnicos (que incluyen oxidación fotocatalítica, adsorción, procesos de separación y biorremediación) con el advenimiento de la ingeniería de los materiales. Sin embargo, la implementación de estas tecnologías en los TAR ha sufrido limitaciones técnicas, tales como ineficiencia, dificultades operacionales, altos requerimientos de energía y un menor beneficio económico (Pawan Kumar et al., 2018; Pawan Kumar, Kim, & Deep, 2015; Petrović, Gonzalez, & Barceló, 2003).

Es probable que los fenoles clorados se acumulen en el cuerpo a través de la cadena de alimentos, e incluso en bajos contenidos pueden ejercer efectos adversos como picazón, debilidad, anemia y cáncer. El 2,4-DCP se ha utilizado ampliamente para la

preparación de reguladores de crecimiento de las plantas, conservantes, pesticidas y herbicidas. Si bien los diferentes productos químicos agrícolas y alimentarios se degradan y metabolizan, pueden contaminar el medio ambiente. Con base en la EPA de los Estados Unidos, se presume que el 2,4-DCP es el undécimo de los 126 químicos nombrados como contaminantes primarios. La OMS ha recomendado un valor máximo permisible de 1µg/L para la concentración permisible de material fenólico en el agua potable y para las aguas residuales sugiere 20 µg/L de 2,4-DCP (Abazari & Mahjoub, 2018; Abazari, Salehi, & Mahjoub, 2018; Wang et al., 2017). Por lo que se requiere de métodos más factibles y eficientes en la transformación de este contaminante a productos que sean más biodegradables y no tóxicos.

En este contexto, los procesos biológicos convencionales no siempre proporcionan resultados satisfactorios, especialmente para el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por la industria química son tóxicas o resistentes al tratamiento biológico (Lapertot et al., 2006). Por lo tanto, la única opción factible para las aguas residuales biológicamente persistentes es el uso de tecnologías basadas en la oxidación química, como los Procesos de Oxidación Avanzados (POA), altamente reconocidos como tratamientos altamente eficientes para aguas residuales recalcitrantes. Estos procesos degradan contaminantes orgánicos formando radicales hidroxilos, que son altamente reactivos y no selectivos, como se afirma en algunos trabajos (Shannon et al., 2008).

Entre las sustancias prioritarias que contaminan el agua se encuentran los plaguicidas solubles, que son una grave amenaza para las aguas superficiales y subterráneas, ya que su alta solubilidad hace que su propagación en el medio ambiente sea extremadamente fácil. La mayoría de los pesticidas son resistentes a la degradación química y/o fotoquímica en condiciones ambientales típicas. Como se menciona a menudo en las investigaciones realizadas, el procesamiento biológico suele ser el método preferido para el tratamiento de efluentes que contienen sustancias orgánicas, en particular plaguicidas. Sin embargo, como los métodos biológicos son normalmente susceptibles a dichos compuestos tóxicos, que inactivan los microorganismos que degradan los desechos, un enfoque potencialmente útil es pretratar parcialmente los

desechos tóxicos mediante tecnologías de oxidación, produciendo intermedios que son más fácilmente biodegradables. Finalmente, la evaluación de esta tecnología combinada debe tener en cuenta las mayores concentraciones de plaguicidas y cómo este factor afecta tanto los POA como a las posteriores eficiencias de oxidación biológica (Zapata et al., 2010).

Los procesos alternativos como adsorción, oxidación avanzada (POA) e incineración son adecuados solo para aplicaciones a pequeña escala debido a los altos costos y la complejidad, mientras que la OCVH con catalizadores heterogéneos ofrece una gran versatilidad y eficacia en la reducción de diversas clases de contaminantes industriales y notables ventajas económicas. Entonces, una gran preocupación científica y tecnológica se dedica en todo el mundo a descubrir catalizadores sólidos robustos, baratos y eficientes, asegurando la mineralización (es decir, oxidación total) de compuestos tóxicos y recalcitrantes del agua, en condiciones suaves (Kim & Ihm, 2011).

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores de Pt soportados en TiO_2 y TiO_2-CeO_2 y evaluar su actividad y selectividad en la oxidación catalítica vía húmeda del 2,4-diclorofenol.

MATERIALES Y MÉTODO

Síntesis de los soportes

Los soportes de TiO_2 y TiO_2-CeO_2 se sintetizaron por el método sol-gel, utilizando butóxido de titanio, agua y alcohol (t-butanol), adicionado por goteo lento a un sistema de reflujo ajustando el pH a 7 con agitación continua por 24 horas a temperatura constante de 70ºC. Se empleo nitrato de cerio hexahidratado como precursor de CeO_2, se prepararon 4 soportes de TiO_2 y TiO_2-CeO_2 al 1, 3, 5% en peso de CeO_2. Los soportes se pasaron por un proceso de evaporación de agua/alcohol utilizando un rotavapor hasta secado y fueron colocados en una estufa a 100ºC por 12 h. Finalmente todas las muestras se calcinaron con aire a 500°C con una velocidad de calentamiento

de 2°C/min durante 4 horas. Obteniendo los materiales de TiO_2 y TiO_2-CeO_2 para su impregnación con Pt.

Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron por el método de impregnación del soporte con la sal precursora de Pt, H_2Cl_6Pt $6H_2O$, con un porcentaje de Pt de 1 y 2% en peso. Se agitaron por 2 horas, se dejaron a la estufa a 120°C. Posteriormente los sólidos fueron calcinados en atmósfera de aire y reducidos en atmósfera de hidrógeno a presión atmosférica. En general el método de impregnación consiste en añadir el soporte en una disolución que contiene la fase activa deseada y se elimina el disolvente por evaporación. Por último, se activó el catalizador mediante un pretratamiento adecuado.

Caracterizaciones

Los materiales fueron caracterizados por Fisisorción de N_2, para conocer las características texturales de los sólidos, por Difracción de Rayos X con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados y determinar el tamaño de cristalito promedio, empleando la ecuación de Scherrer (ecuación 1):

$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\Theta} \qquad (1)$$

Dónde: λ es la longitud de onda de la radiación, β es la anchura media expresada en radianes y Θ es el ángulo de difracción (anatasa ≈ 25.3°). La Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) se empleó para cuantificar el porcentaje del metal impregnado en los soportes. Por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución se cuantificó el tamaño promedio de las partículas correspondientes al Pt en los catalizadores seleccionados ($\bar{d}$) utilizando la ecuación 2.

$$(\bar{d}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i d_1^3}{\sum_{i=1}^{n} n_i d_1^2} \qquad (2)$$

Dónde d_i es el diámetro medido directamente de la imagen; n_i es el número de partículas que tienen el mismo diámetro d_i.

Evaluación catalítica

La reacción de OCVH se llevó a temperatura de 160°C con una presión de O_2 de 10 bar durante 180 minutos de reacción, de acuerdo a la siguiente metodología: en un reactor "Batch" (rector PARR 4843) se añadieron 25 mg de catalizador y 250 mL de solución con una concentración de 1000 ppm de 2,4-DCP y se mantuvo en agitación constante de 1000 rpm, se tomaron muestras cada 15 minutos durante los 180 minutos de reacción.

La degradación del 2,4-DCP se siguió por Cromatografía de Gases (CG), utilizando un equipo PerkinElmer Clarus 580 y una columna capilar VF-1ms, 30m 0.32mm 1µm; con las siguientes condiciones: Temperatura del inyector a 200°C, temperatura del horno a 180°C y la temperatura del detector a 275°C.

RESULTADOS

En la **Figura 1**, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores. Se puede apreciar que tanto para la serie de catalizadores de Pt(1%) (**Figura 1a**) y Pt(2%) (**Figura 1b**) presentan isotermas del tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Sola, Ramírez, Piscina, & Homs, 2018), correspondiente a materiales mesoporosos, con lazo de histéresis H3, propio de materiales con poros en forma de placas paralelas (Wei et al., 2018).

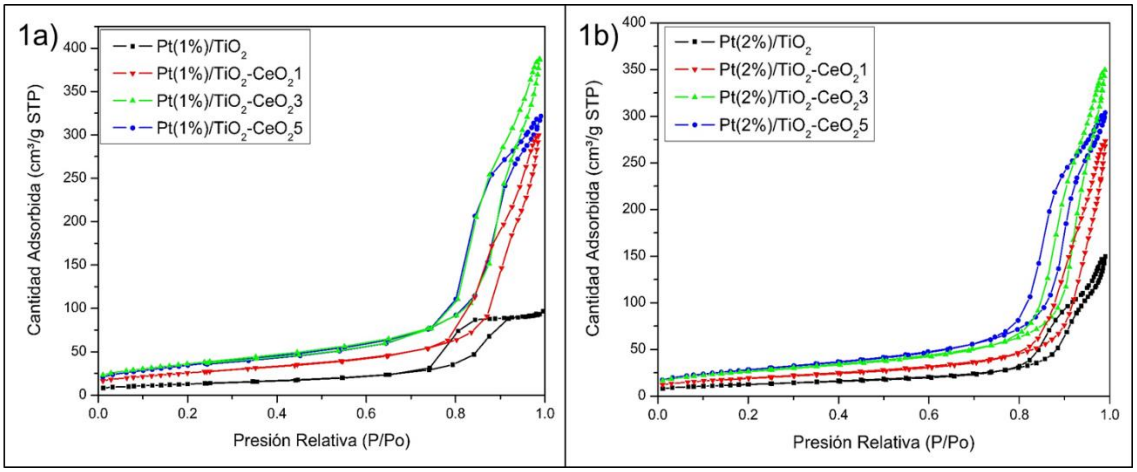


Figura 4. *Isotermas adsorción-desorción de los catalizadores de Pt.*

En la **Tabla 1**, se muestran los resultados de las áreas superficiales específicas, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores con Pt(1%) y Pt(2%). Los catalizadores de referencia Pt(1%)/TiO_2 y Pt(2%)/TiO_2, son los que presentan menor área superficial específica, en comparación con los catalizadores que contienen CeO_2. También se observa que las áreas de los catalizadores de Pt(2%) son más bajas que la de los catalizadores de Pt(1%), esto es debido al contenido de Pt, ya que se deposita sobre los poros reduciendo así el área superficial específica (Caballero, Angel, Rangel-vázquez, & Huerta, 2018). Los tamaños de los poros de los catalizadores obtuvieron un diámetro promedio de 8-12 nm. En donde se puede apreciar que la impregnación de los soportes con Pt provocó un aumento en el diámetro de poros (Semiz, Abdullayeva, & Sankir, 2018).

Tabla 3. *Resultados obtenidos de Fisisorción de N_2 para los catalizadores.*

Catalizador	**Área Superficial Específica (m^2/g)**	**Volumen de Poro (cm^3/g)**	**Diámetro de Poro (nm)**
Pt(1%)/TiO_2	46.50	0.14	8.93
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$1	92.30	0.42	12.90

Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$3	129.70	0.57	11.61
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5	125.50	0.48	11.31
Pt(2%)/TiO_2	42.08	0.21	14.00
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$1	69.50	0.38	16.15
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$3	95.80	0.51	15.30
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5	102.30	0.46	12.81

En la **Figura 2**, se observaron los patrones de difracción de rayos X obtenidos de los catalizadores en donde se identificaron las fases cristalinas de los catalizadores de acuerdo las tarjetas JCPDS 21-1272, 04-0593 y 04-0802, que corresponden al TiO_2,

CeO_2 y Pt, respectivamente. En la **Figura 2a**, se presentan los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Pt(1%), se puede ver que predomina la fase anatasa, lo cual se atribuye a la síntesis y al tratamiento térmico dado a los catalizadores y esto es acorde al trabajo realizado por Haider J. et al (Haider, Anbari, Corre, & Ferrão, 2017). Diversos estudios indican que la fase cristalina de interés es la anatasa que es la fase activa del TiO_2, la cual ha mostrado mejor actividad en las reacciones catalíticas (Gregor, Kaplan, & Pintar, 2018; Yang, Zhu, Wang, & Chen, 2008). En la **Figura 2b**, se presentan los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Pt(2%), predomina la fase anatasa y se identifica en $2\theta = 40°$ un pico correspondiente al Pt, que está indexado al plano (111), presente en los planos de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Pranab Kumar, Kumar, & Upadhyayula, 2018; Liu et. al. 2018).

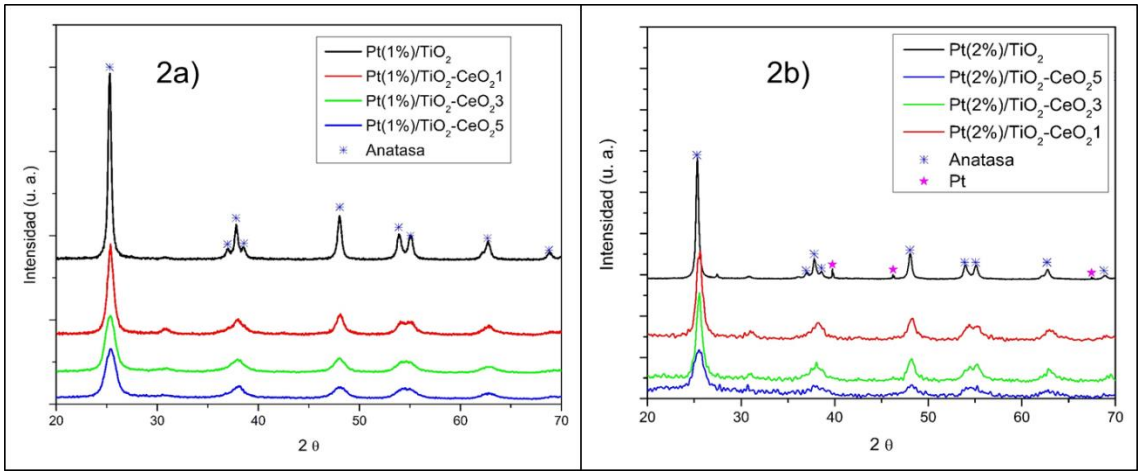


Figura 5. Patrones de Difracción de Rayos X de los catalizadores.

En la **Tabla 2**, se muestran los valores obtenidos para el tamaño de cristalito promedio de los catalizadores, calculados con la ecuación 1, de los patrones de difracción de rayos X se puede ver que a menor intensidad y mayor anchura de los picos el tamaño de cristalito promedio va disminuyendo. Los catalizadores de Pt soportados en TiO_2 tuvieron un tamaño de cristalito promedio menor que los soportados en TiO_2-CeO_2 y los catalizadores que mostraron el menor tamaño de cristalito fueron los que tiene más porcentaje en peso de CeO_2 (5% en peso), con 7.3 nm. Estos datos tienen relación con las áreas superficiales específicas mostradas en la **Tabla 1** donde los catalizadores que contienen CeO_2 tienen un incremento en el área superficial.

Tabla 4. Tamaños de cristalito promedio de los catalizadores.

Catalizador	**Tamaño de Cristalito Promedio (Anatasa)(nm)**
Pt(1%)/TiO_2	21.6
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$1	12.4
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$3	8.0
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5	7.3
Pt(2%)/TiO_2	23.6
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$1	10.0
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$3	10.1

Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5	7.3

En la **Tabla 3**, se muestran los resultados del análisis ICP-OES, donde se puede ver que el valor de la carga del Pt es alrededor de 1 y 2% en peso, que es un valor cercano al contenido teórico del metal. Lo cual nos indica que el método de impregnación se llevó a cabo de manera eficiente.

Tabla 5. Resultados del análisis por ICP-OES de los catalizadores.

Catalizador	**Contenido de Pt (% en peso)**
Pt(1%)/TiO_2	0.98
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$1	1.02
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$3	1.05
Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5	0.99
Pt(2%)/TiO_2	2.01
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$1	2.03
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$3	2.02
Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5	2.02

En la **Figura 3**, se muestran los resultados de las microscopias obtenidas por HRTEM de los catalizadores seleccionados. La **Figura 3a**, muestra el diámetro promedio de partícula para el catalizador Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5 y la **Figura 3b**, muestra el diámetro de partícula promedio del catalizador Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5, ambas obtenidas por la ecuación 2. Las micrografías muestran que el tamaño promedio de las partículas metálicas para los catalizadores es de 1.28 y 2.83 nm, respectivamente.

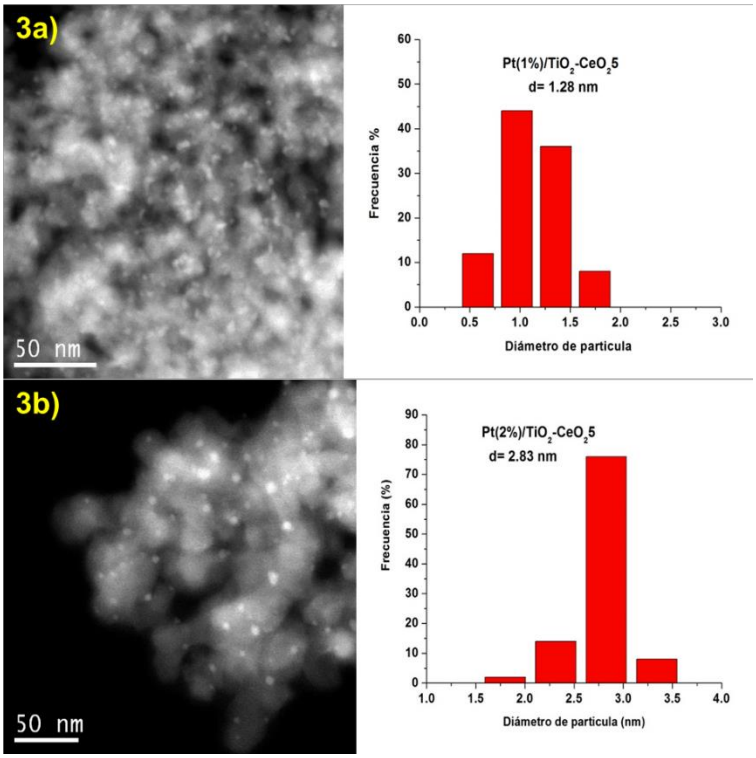


Figura 6. Diámetro promedio de partícula por HRTEM.

Se evaluaron los catalizadores en la reacción de OCVH, las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las reacciones de OCVH están basadas en trabajos ya reportados en la OCVH (Rocha et al., 2015). En la **Figura 4**, se muestra el comportamiento de los catalizadores en la reacción de OCVH. En la **Figura 4a**, se puede observar que a los 150 minutos de reacción los catalizadores de Pt(1%) alcanzan un máximo en cuanto a la degradación del 2,4-DCP, en esta serie de catalizadores los que presentaron mayor degradación del 2,4-DCP fueron Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$3 y Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5, con 94.7% y 96.3% de degradación, respectivamente. Además, en la **Figura 4b**, se puede apreciar un efecto en los catalizadores de Pt(2%) a los 120 minutos de reacción, donde los catalizadores que presentan la mayor degradación, Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$3 y Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5 con un porcentaje de degradación del 2,4-DCP de 98.49% y 98.7%, respectivamente, alcanzan un máximo de degradación del 2,4-DCP.

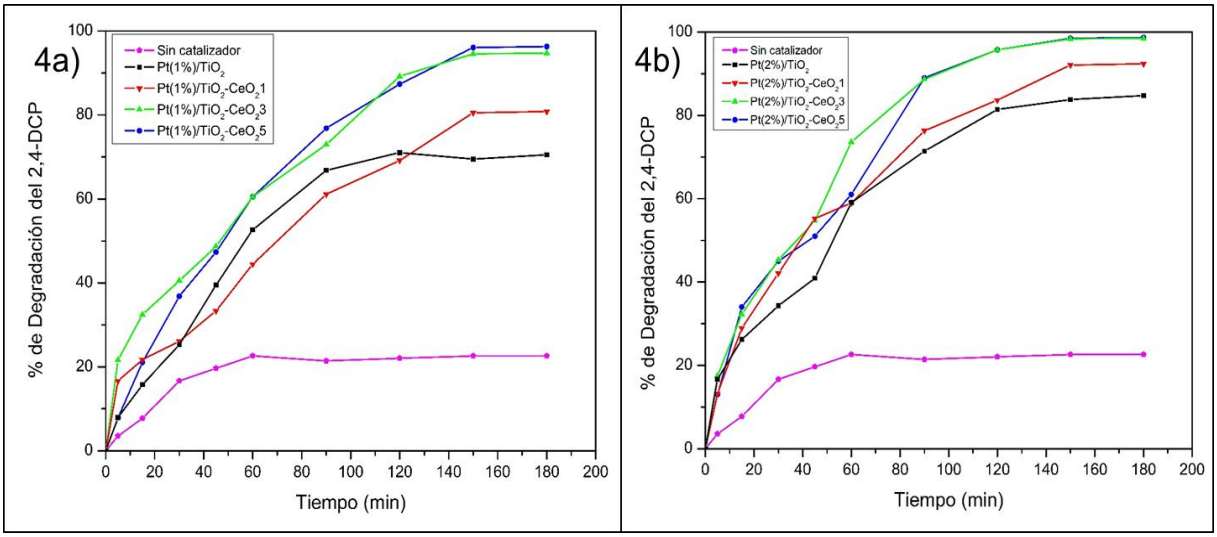


Figura 7. Reacción de OCVH de los catalizadores.

DISCUSIÓN

En los catalizadores sintetizados para este estudio se observó que al impregnar Pt en los soportes el área superficial específica disminuye, esto se atribuye a que las partículas de Pt se depositan en los poros de los soportes (Caballero et al., 2018). En los patrones de difracción de rayos X se puede apreciar que la fase que predomina en todos los catalizadores es la fase anatasa, y las señales del Pt (2Θ= 39.7°, 46.24° y 67.46°) solo se pueden ver en el catalizador Pt(2%)/TiO_2, no así en los catalizadores de Pt(1%), resultado que era de esperarse, porque el porcentaje en peso del Pt es muy baja (1% en peso) y no pudo ser detectado por el equipo (Go, Rojas, Pe, & Mariscal, 2005). En la degradación del 2,4-DCP los catalizadores que tuvieron mejor actividad fueron Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5 y Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5, con un porcentaje de degradación de 96.3% y 98.7%, esto se puede atribuir a que los tamaños de partícula promedio para Pt(1%)/TiO_2-$CeO_2$5 de 1.28 nm y para Pt(2%)/TiO_2-$CeO_2$5 de 2.83 nm, que de acuerdo a la literatura los tamaños de partículas menores a 2 nm reducen la actividad de los catalizadores en la reacción de OCVH debido a su mayor afinidad con el oxígeno (S. Keave, Jr. Barbier, 2011), también se atribuye al área superficial específica que se ve favorecida con el aumento en el contenido de CeO_2 en los soportes.

CONCLUSIONES

Las áreas superficiales específicas de los catalizadores presentaron un aumento de manera proporcional al incremento del CeO_2, de igual manera se puede relacionar el área superficial con el tamaño de cristalito promedio de los catalizadores obtenido de los patrones de difracción de rayos X a partir de la ecuación de Scherrer, ya que al aumentar el área superficial hay una disminución de los tamaños de cristalito, por ICP-OES se pudo corroborar que la carga real de los metales es muy cercana a la carga teórica, por lo que la impregnación resultó ser un método de síntesis eficaz. En la degradación del 2,4-DCP el contenido de carga metálica en los catalizadores es relevante ya que los catalizadores de Pt(1%) alcanzan un máximo de degradación en la reacción de OCVH a los 150 minutos y los catalizadores de Pt(2%) alcanzan un máximo a los 120 minutos, esto indica que se reduce el tiempo para alcanzar el máximo de degradación del 2,4-DCP.

REFERENCIAS

Abazari, R., & Mahjoub, A. R. (2018). Ultrasound-assisted synthesis of Zinc(II)-based metal organic framework nanoparticles in the presence of modulator for adsorption enhancement of 2,4-dichlorophenol and amoxicillin. Ultrasonics Sonochemistry, 42(December 2017), 577–584. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.027

Abazari, R., Salehi, G., & Mahjoub, A. R. (2018). Ultrasound-assisted preparation of a nanostructured zinc(II) amine pillar metal-organic framework as a potential sorbent for 2,4-dichlorophenol adsorption from aqueous solution. Ultrasonics Sonochemistry, 46(February), 59–67. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.001

Caballero, M., Angel, G. Del, Rangel-vázquez, I., & Huerta, L. (2018). Hydrogen production by methane decomposition on Pt/γ-alumina doped with neodymium catalysts and its kinetic study, (May).

Go, A., Rojas, S., Pe, R., & Mariscal, R. (2005). SCR of NO by CH4 on Pt/ZrO2–TiO2 sol–gel catalysts, 108, 149–156. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.080

Gregor, Ž., Kaplan, R., & Pintar, A. (2018). Journal of Environmental Chemical Engineering Catalytic wet air oxidation of bisphenol A aqueous solution in trickle-bed reactor over single TiO2 polymorphs and their mixtures, 6(March), 2148–2158. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.024

Haider, J., Anbari, A.-, Corre, O. Le, & Ferrão, P. (2017). ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect Exploring potential Environmental applications of TiO2 Nanoparticles Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor temperature function for a long-term district heat demand forecast. Energy Procedia, 119, 332–345. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117

Kim, K. H., & Ihm, S. K. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. Journal of Hazardous Materials, 186(1), 16–34. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011

Kumar, P., Bansal, V., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2018). Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 62, 130–145. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051

Kumar, P., Kim, K. H., & Deep, A. (2015). Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. Biosensors and Bioelectronics, 70, 469–481. https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.066

Kumar, P., Kumar, R., & Upadhyayula, S. (2018). Acetic acid hydrogenation to ethanol over supported Pt-Sn catalyst : Effect of Bronsted acidity on product selectivity. Molecular Catalysis, 448(December 2017), 78–90. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.030

Lapertot, M., Pulgarín, C., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Pérez-Estrada, L., Oller, I., … Malato, S. (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. Water Research, 40(5), 1086–1094. https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.002

Liu, H., Yu, Q., Fu, H., Wan, Y., Qu, X., Xu, Z., & Yin, D. (2018). Applied Catalysis B : Environmental Pt supported on ordered microporous carbon as highly active catalyst for

catalytic hydrodeiodination of iodinated X-ray contrast media. Applied Catalysis B: Environmental, 222(July 2017), 167–175. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.006

Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 22(10), 685–696. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1

Rocha, M. A. L., Ángel, G. Del, Torres-torres, G., Cervantes, A., Vázquez, A., Arrieta, A., & Beltramini, J. N. (2015). Effect of the Pt oxidation state and Ce3+/Ce4+ ratio on the Pt/TiO2-CeO2 catalysts in the phenol degradation by catalytic wet air oxidation (CWAO). Catalysis Today, 250, 145–154. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.016

S. Keave, Jr. Barbier, D. D. (2011). Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts. Catalysis Science & Technology, 1(3). https://doi.org/10.1039/c0cy00085j

Semiz, L., Abdullayeva, N., & Sankir, M. (2018). Nanoporous Pt and Ru catalysts by chemical dealloying of Pt-Al and Ru-Al alloys for ultrafast hydrogen generation. Journal of Alloys and Compounds, 744, 110–115. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.082

Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marĩas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. Nature, 452(7185), 301–310. https://doi.org/10.1038/nature06599

Sola, A. C., Ramírez, P., Piscina, D., & Homs, N. (2018). Behaviour of Pt/TiO2 catalysts with di ff erent morphological and structural characteristics in the photocatalytic conversion of ethanol aqueous solutions. Catalysis Today, (April), 0–1. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.017

Wang, H., Zhao, Y., Su, Y., Li, T., Yao, M., & Qin, C. (2017). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using calcium peroxide particles: performance and mechanisms. RSC Advances, 7(8), 4563–4571. https://doi.org/10.1039/C6RA26754H

Wei, Y., Wu, Q., Xiong, J., Li, J., Liu, J., Zhao, Z., & Hao, S. (2018). Efficient catalysts of supported PtPd nanoparticles on 3D ordered macroporous TiO2 for soot combustion:

Synergic effect of Pt-Pd binary components, (January). https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.026

Yang, S., Zhu, W., Wang, J., & Chen, Z. (2008). Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO2-TiO2 catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor, 153, 1248–1253. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.084

Zapata, A., Oller, I., Sirtori, C., Rodríguez, A., Sánchez-Pérez, J. A., López, A., … Malato, S. (2010). Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. Chemical Engineering Journal, 160(2), 447–456. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.042

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS Rh/Fe2O3 –TiO2 EN LA HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO: EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO

M.C. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez[48]
Dr. Ignacio Cuauhtémoc López[49]
Dr. José Gilberto Torres Torres[49]
M.C. Juan Carlos Arévalo Pérez[49]
M.C. Adib Abiu Silahua Pavón[49]

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de partículas magnéticas Rh/Fe_2O_3-TiO_2 en la hidrogenación de naftaleno, atendiendo al efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades físicas de los materiales. Los materiales fueron sintetizados mediante el método de coprecipitación a temperatura ambiente y caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), absorbancia de ultravioleta –visible (UV-Vis), fisisorción de N_2 (áreas BET), Magnetometría de muestra vibrante (VSM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La evaluación catalítica se efectuó en un reactor bach, a 1000 psi de H_2, 1024 rpm a 563 K. Se discute el efecto de la temperatura del tratamiento térmico en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y la influencia de estas en la actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno.

INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos aromáticos en combustibles reduce el número de cetano, afectando la calidad del diesel (B.H. Cooper, 1996). Hoy en día, muchos métodos son usados para mejorar la calidad del diesel, como la eliminación de compuestos

[48] Institución de origen. Correo electrónico.

aromáticos polinucleares con el método de saturación aromática, en el que se conserva el tamaño molecular de la amplia gama de moléculas de diesel pero no se producen altos índices de cetano. En esta línea del conocimiento, los materiales magnéticos empleados como catalizadores, en especial magnetita (Fe_3O_4) y hematita (α-Fe_2O_3), han atraído la atención debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas, tales como resistencia al envenenamiento, facilidad de recuperación, baja toxicidad, facilidad de síntesis, gran área superficial, entre otras (Arturo I. Martinez, 2009; Chirita & Grozescu, 2009). Debido a esto, han sido empleados en múltiples reacciones, tales como reacción de Sonogashira- Hagihaga (Habib Firouzabadi, 2010), hidrogenación de antraceno (M.I. Baikenov, 2014) , Water Gas Shift (D Andreeva, 1996; R.P. Pant, 1998), absorción de colorantes (Vincent Rocher, 2010; Layaly Obeid, 2014) y degradación fotocatalítica de fenol (Piao Xu, 2014). Por otra parte, los catalizadores de metales nobles soportados son bien conocidos por su alta actividad en la hidrogenación de aromáticos a bajas temperaturas de reacción y presiones moderadas de hidrógeno (B. Pawelec, 2005). Recientemente, con las estrictas especificaciones sobre el contenido aromático del combustible, se han publicado extensos estudios sobre el desarrollo de catalizadores altamente activos para la hidrogenación de aromáticos.

Típicamente, se han realizado estudios para desarrollar catalizadores de metales nobles sobre soportes ácidos, alúmina y sílice para la hidrogenación de aromáticos. Sin embargo, una desventaja de los soportes ácidos es que pueden promover reacciones de craqueo, conduciendo a la desactivación del catalizador. En ese sentido se han realizado esfuerzos para investigar la hidrogenación con soportes menos ácidos (S.D. Lin, 1993). Teniendo en cuenta la demanda de procesos energéticamente eficientes y rentables y, que la hidrogenación de aromáticos sobre catalizadores de metales nobles soportados en óxidos de características básicas es escasa, en el presente trabajo se realizó la síntesis simultánea de hematita (α-Fe_2O_3) y TiO_2 por el método de co-precipitación a temperatura ambiente. Con la finalidad de determinar el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades físicoquímicas y actividad catalítica de los catalizadores, éstos se han tratado térmicamente a 673 K ($^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2), 773 K ($^{773\ K}Fe_2O_3$- TiO_2) y 873 K ($^{873\ K}Fe_2O_3$- TiO_2), respectivamente. Luego de determinar su actividad catalítica, fue añadido 1% de Rh al catalizador $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2, obteniendo

el catalizador Rh/Fe_2O_3-TiO_2 y evaluando este a su vez en la hidrogenación de naftaleno. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante DRX, UV-Vis, Fisisorción de nitrógeno, SEM y VSM.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar partículas magnéticas Rh/Fe_2O_3-TiO_2 preparadas por el método de co-precipitación a temperatura ambiente y, evaluar su actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno.

Objetivos específicos

1.- Sintetizar por el método de co-precipitación a temperatura ambiente, el soporte Fe_2O_3- TiO_2. Posteriormente, añadir, mediante impregnación húmeda, el metal (Rh).

2.- Tratar térmicamente el soporte a tres temperaturas distintas (673 K, 773 K, 873 K).

3.- Evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en las propiedades fisicoquímicas del soporte.

4.- Determinar la actividad catalítica de los materiales en la hidrogenación de naftaleno.

MATERIALES Y MÉTODO

Síntesis

La síntesis simultánea de los óxidos, se llevó a cabo mediante la modificación del método reportado por Su y colaboradores (Yong-kang Su, 2004). Dicho método de síntesis se describe a continuación: 3 mL de disolución 2M de $FeCl_3$ en HCl 2M se añadieron a 10.33 mL de agua bidestilada. A la disolución obtenida, fueron añadidos 2mL de disolución 1M de $NaSO_3$, mientras se agitaba magnéticamente. Después de 5 minutos de agitación magnética, se añadieron 20 mL de disolución 0.85 M de n-butóxido de titanio en butanol. Esta disolución se añadió mediante goteo lento, tomando aproximadamente 60 minutos en completarse, todo esto en constante agitación

mecánica. A continuación, se añadió una solución de 0.85 M de NH_4OH, con lo cual precipitaron las partículas. La disolución resultante se agitó vigorosamente durante 30 minutos. El precipitado obtenido fue decantado empleando un imán de Nd; a continuación, se lavó con agua bidestilada hasta que se alcanzó un pH de 7. Finalmente fue secado empleando el rotavapor a una temperatura de 333 K. El material obtenido fue separado en 3 partes, las cuales fueron calcinadas a 6 horas a 673 K ($^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2), 773 K ($^{773\ K}Fe_2O_3$- TiO_2) y 873 K ($^{873\ K}Fe_2O_3$- TiO_2), empleando una rampa de temperatura de 1 K/min en flujo de aire.

Para la adición de 1% w/w de Rh se empleó el método de impregnación húmeda usando como precursor de Rodio $RhCl_3.xH_2O$ Sigma Aldrich. El catalizador de Rh/Fe_2O_3-TiO_2 se calcinó en flujo de aire de 60 mL/min, a 673 K durante 4 horas, temperatura que se logra empleando una velocidad de calentamiento de 1K/min. Concluido el tiempo de calcinación, el sistema se lleva a temperatura ambiente a una velocidad de 1 K/min, en flujo de aire de 60 mL/min.

Caracterización

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se obtuvieron de las siguientes caracterizaciones: Difracción de Rayos X, espectroscopia UV-Vis con reflectancia Difusa, magnetometría de muestra vibrante, microscopía electrónica de barrido, y fisisorción de N_2. Adicionalmente, el catalizador Rh/Fe_2O_3-TiO_2 fue analizado mediante microscopía electrónica de transmisión.

Difracción de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron con un difractómetro D8 Bruker Advance con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. La determinación de las fases cristalinas se hizo con referencia a las fichas cristalográficas 86-156 (TiO_2) y 87-1116 (α-Fe_2O_3).

Fisisorción de N2. La caracterización de las propiedades texturales de los materiales se llevó a cabo por adsorción de N2 (Praxair 5.0 U.A.P.) a -198 ºC mediante un equipo marca Micromeritics Modelo TriStar II. Se efectuaron determinaciones de área

específica (SBET) empleando el método BET y distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH.

DR-UV-Vis. Los espectros de reflectancia difusa de los materiales se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 300. Se analizó la región de 190-800 nm utilizando $BaSO_4$ como estándar de reflectancia para la obtención de la línea base.

Microscopía Electrónica de Barrido. La dispersión elemental de los catalizadores fue obtenida mediante análisis de EDS, usando un microscopio JEOL JEM-6010 LA con un voltaje de operación de 20 kV.

Caracterización magnética. La susceptibilidad magnética de muestras en polvo y las mediciones de magnetización a temperatura ambiente (M, $\chi_{dc}=M/H$; -10KOe≤H≤10KOe; 70 K≤T≤1000 K) fueron obtenidas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Mediciones de Actividad Catalítica

La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de naftaleno se midió en un reactor Parr discontinuo de acero inoxidable cargado con 300 mg de naftaleno y 200 mg de catalizador en 150 mL de n-hexadecano. El naftaleno es una molécula representativa de los diaromáticos presentes en los destilados medios. Mientras que el hexadecano corresponde a los hidrocarburos de alto contenido de cetano en el diesel. El reactor se purgó adicionalmente con nitrógeno para eliminar trazas de oxígeno. La reacción se llevó a cabo durante 4 horas a 563 K bajo una presión de hidrógeno de 6.8 MPa y la velocidad de agitación de 1024 rpm, condiciones cercanas a las empleadas industrialmente. El reactor tardó 35 minutos en alcanzar la temperatura de reacción. Muestras líquidas tomadas periodicamente se analizaron mediante GC en un cromatógrafo Perkin-Elmer XL usando una columna capilar HP-1 de 50 m de longitud.

La actividad catalítica de los materiales se comparó con base a una constante cinética de pseudo primer orden (formación de k1 a tetralina) con respecto a la concentración de

naftaleno, dado que el exceso de H_2 utilizado permitió considerar este parámetro como constante (x = conversión de naftaleno, t = tiempo de reacción).

$$k_1 = -\ln(1-x)t \quad \text{Ecuación 1}$$

Las constantes de velocidad cinética se usaron como una medida de la actividad catalítica. Las rutas de reacción se redujeron a un modelo sucesivo como:

$$\text{Naftaleno} \xrightarrow{k_1} \text{Tetralina} \xrightarrow{k_2} \text{Decalina}$$

donde k_1 es la constante de velocidad para la conversión de naftaleno a tetralina y k_2 es la constante de velocidad para la reacción de conversión de tetralina a decalinas (*cis, trans*). Las constantes cinéticas fueron normalizadas considerando la masa del catalizador usado y el volumen de reacción (L $gcat^{-1}$ min^{-1})

RESULTADOS

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las muestras en polvo se presentan en la Figura 1.

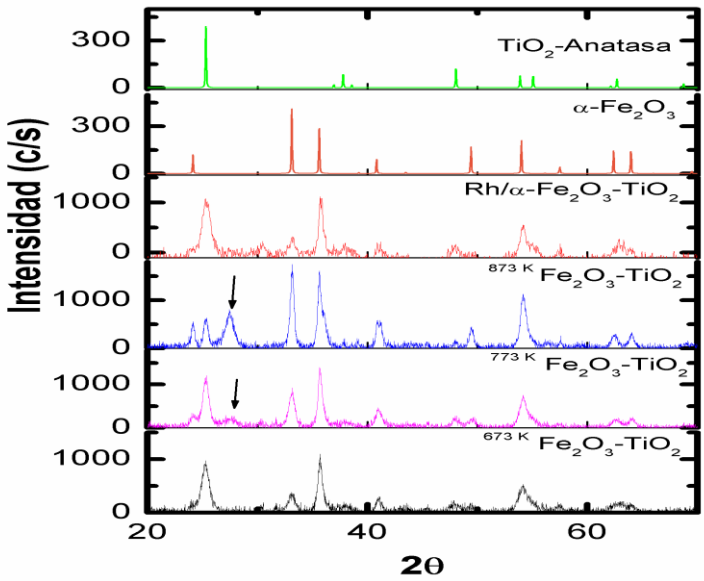


Figura 1.- Patrones de difracción de muestras en polvo, obtenidos mediante DRX con ánodo de Cu

Los materiales sintetizados presentan una coloración marrón debido a la presencia de la fase hematita α-Fe_2O_3. En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de los materiales sintetizados. En todos los casos se encuentra la fase anatasa del TiO_2 y hematita (α-Fe_2O_3) del Fe_2O_3. Sin embargo, en la muestra $^{873\,K}Fe_2O_3$- TiO_2 se aprecia la aparición del pico correspondiente al plano (1 1 0) de la fase rutilo de TiO_2 (flecha negra hacia abajo), disminuyendo el pico principal (2θ = 25°) de la fase anatasa.

Por otra parte, al incrementarse la temperatura de tratamiento, aumenta la definición de los picos de las fases presentes en los materiales, lo que indica un incremento en la cristalinidad. También se observo que la adición de Rh al catalizador $^{673\,K}Fe_2O_3$- TiO_2 no modifica la estructura cristalina de la misma.

Microscopía Electrónica de Barrido

Se requería identificar si el método de síntesis y la temperatura de tratamiento térmico usados afectaban la dispersión elemental en los catalizadores. Los resultados de EDS se muestran en la Figura . En todos los casos los elementos se encuentran dispersos de manera homogénea en los materiales. Por otra parte, el método de adición del metal permite una buena dispersión de éste. Los porcentajes en peso de cada elemento para cada uno de los catalizadores se muestran en la Tabla 6.

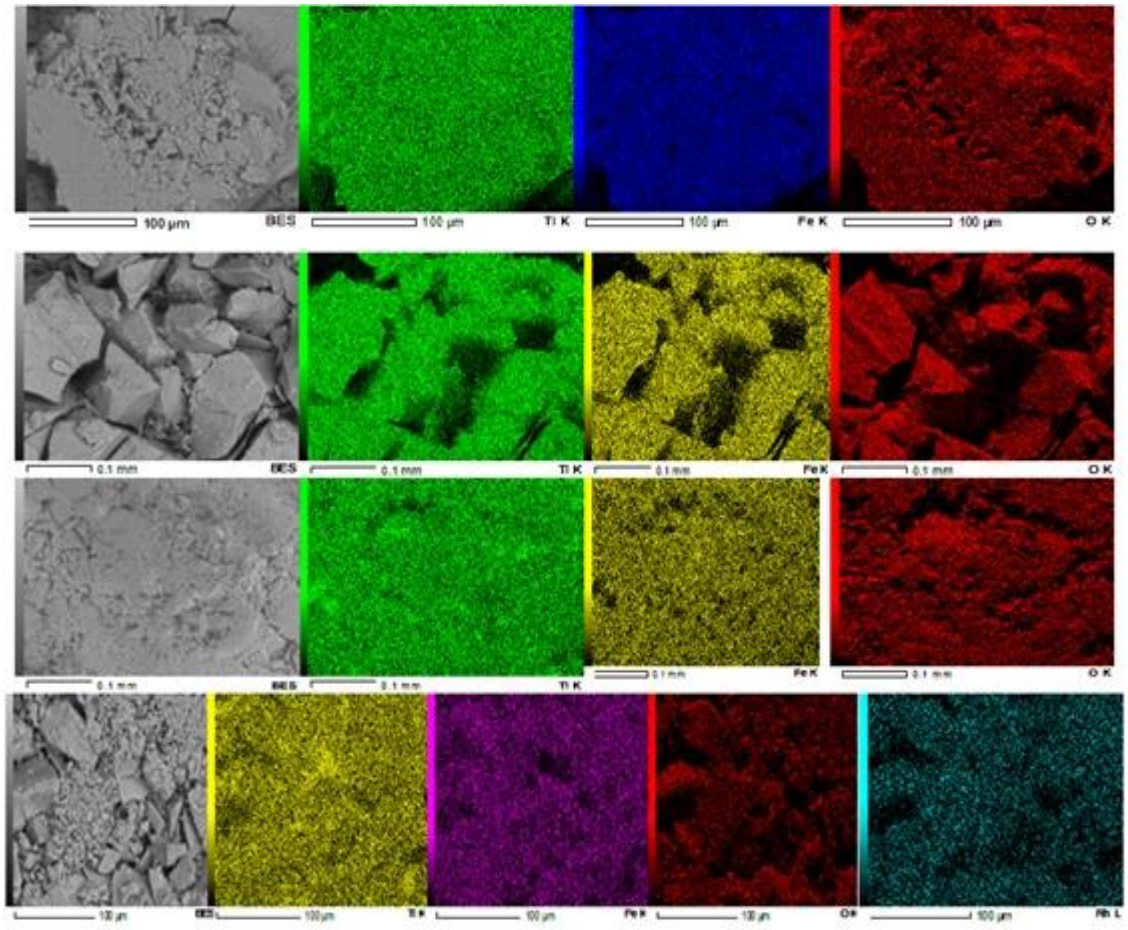


Figura 2.- Dispersión Elemental de los catalizadores sintetizados. De arriba hacia abajo: $^{673\ K}Fe_2O_3$-TiO_2, $^{773\ K}Fe_2O_3$-TiO_2,$^{873\ K}Fe_2O_3$-TiO_2y Rh/Fe_2O_3-TiO_2

Tabla 6.- Porcentajes en peso obtenidos a través de EDS

Catalizador	Ti (%)	Fe (%)	O (%)	Rh (%)
$^{673\ K}Fe_2O_3$-TiO_2,	36.76	26.65	36.65	NA
$^{773\ K}Fe_2O_3$-TiO_2,	35.92	27.66	36.42	NA
$^{873\ K}Fe_2O_3$-TiO_2,	33.18	27.26	39.56	NA
Rh/Fe_2O_3-TiO_2,	34.49	28.88	35.05	1.58

UV-Vis

Las curvas de UV-Vis de los materiales sintetizados, se muestran en la Figura 3. Los valores de band gap obtenidos a través del método de extrapolación lineal fueron 1.49 eV, 1.94 eV, 1.98 eV y 1.42 eV para los materiales $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2, $^{773\ K}Fe_2O_3$- TiO_2, $^{873\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 y Rh/Fe_2O_3- TiO_2, respectivamente. Además, es posible notar que en los materiales $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 y Rh/Fe_2O_3- TiO_2 no se observan transiciones electrónicas correspondientes a la anatasa, las cuales son claramente observables en los catalizadores $^{773\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 y $^{873\ K}Fe_2O_3$- TiO_2.

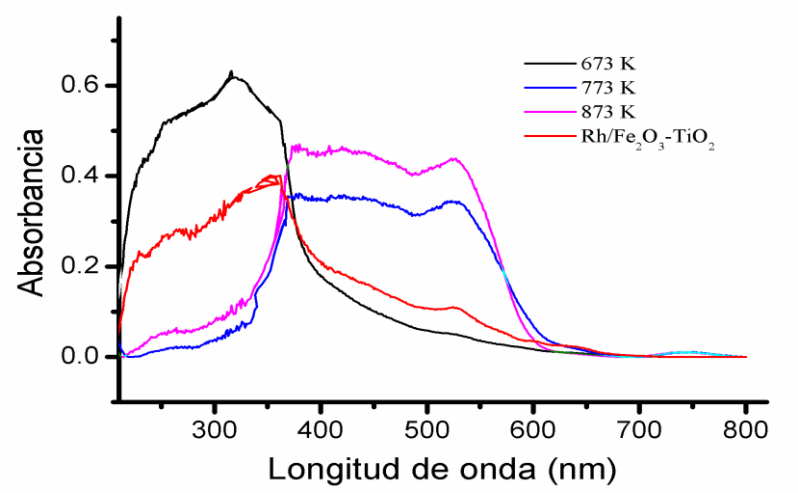


Figura 3.- Curvas de absorbancia de reflectancia difusa de los materiales sintetizados

Fisisorción de N_2

Del análisis efectuado mediante fisisorción de N_2, se obtuvo que los materiales sintetizados muestran isotermas de tipo IV, (ver Figura) con lazos de histéresis H1, característicos de poros cilíndricos abiertos por los dos extremos, tipo cuello de botella y poros donde la parte más ancha es el doble de la parte más estrecha.

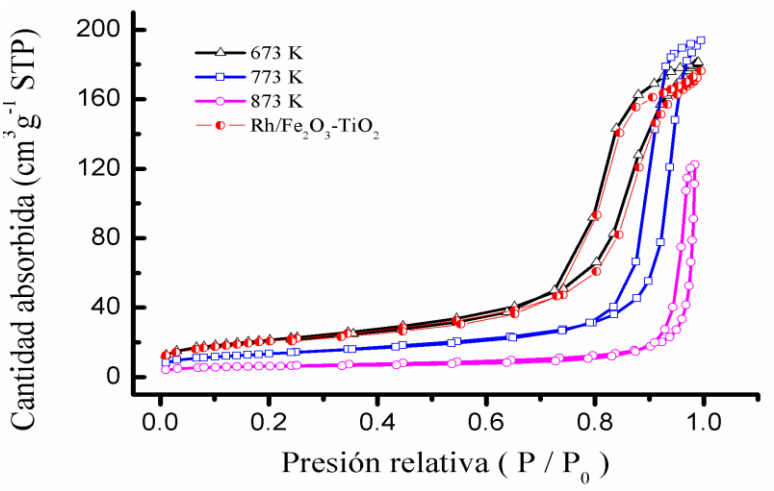


Figura 4.- Isotermas de adsorción y desorción de los materiales sintetizados

En cuanto a la distribución de tamaños de poro (Figura), en los materiales $^{673\ K}Fe_2O_3$-TiO_2, $^{773\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 y el material Rh/Fe_2O_3-TiO_2, la distribución fue unimodal, siendo más estrecha en el primero; del mismo modo dicho material presenta la mayor área superficial y el menor tamaño de partícula (ver Tabla 1). Por otra parte, la adición de Rh a éste catalizador trajo consigo una ligera disminución en el área superficial y un incremento en el tamaño de partícula, sin embargo, el tamaño promedio de poro se conserva aunque su distribución es más amplia. El tratamiento térmico de 773 K ocasionó una disminución del 40 % del área superficial con respecto al tratamiento a 673 K, mientras que el catalizador $^{873\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 exhibe el 28% del área del catalizador $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2.

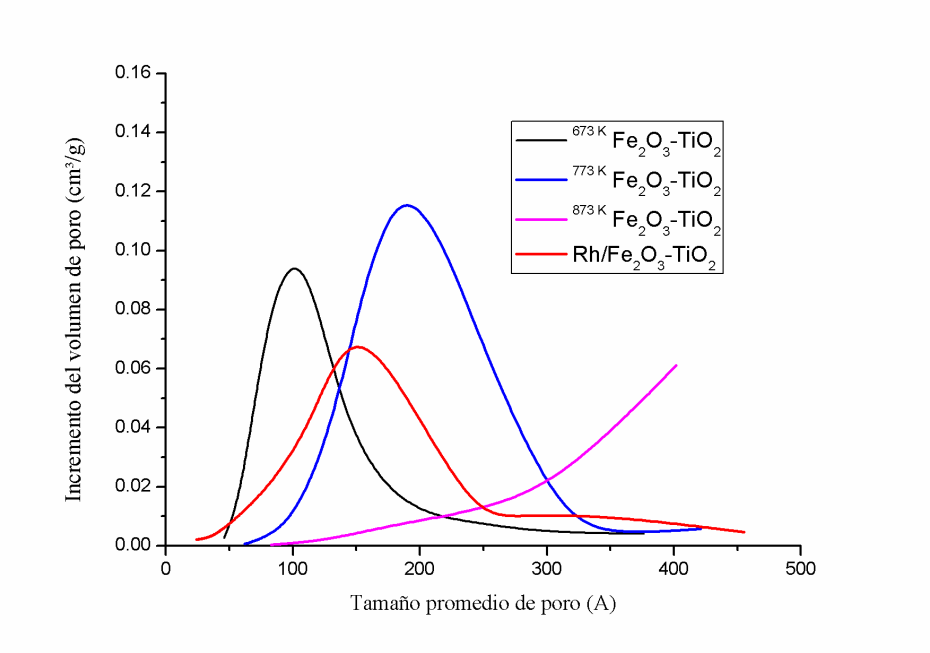


Figura 5.- Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados

Caracterización magnética

La Figura muestra las curvas de magnetización a temperatura ambiente de los materiales sintetizados. Es de nuestro interés obtener los campos magnéticos de saturación de los catalizadores, ya que de estos depende la facilidad de recuperación de los mismos. El catalizador $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 presenta un lazo de histéresis asociado con un ferromagnetismo débil, típico de la fase hematita del Fe_2O_3. En cuanto al catalizador $^{773\ K}Fe_2O_3$- TiO_2, pese a que presenta un pequeño lazo de histéresis, su magnetización de saturación es cuatro veces menor que la de muestra $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2. Finalmente, el catalizador $^{873\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 tiene un comportamiento paramagnético ya que su magnetización es independiente del campo magnético aplicado y no presenta lazo de histéresis. Por otra parte, la adición de Rh al material $^{673\ K}Fe_2O_3$- TiO_2 trajo consigo un incremento en la coercitividad H_c. De acuerdo con lo reportado, los incrementos en los valores de H_c están asociados con el incremento en el tamaño de partícula y la presencia de impurezas en el material.

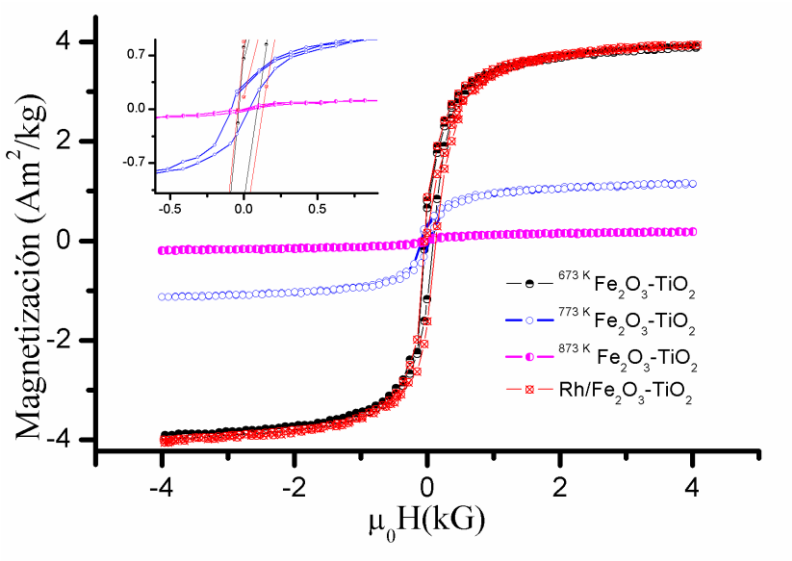


Figura 6.- Isotermas de magnetización de los catalizadores preparados. Lazos de histéresis *magnética*

Finalmente, las isotermas de magnetización muestran que el incremento en la temperatura de tratamiento térmico y la cercanía de ésta a la temperatura de transición magnética de la hematita (~950 K) disminuye considerablemente la respuesta magnética de los catalizadores al campo magnético, pasando de un estado de ferromagnetismo débil a uno de paramagnetismo.

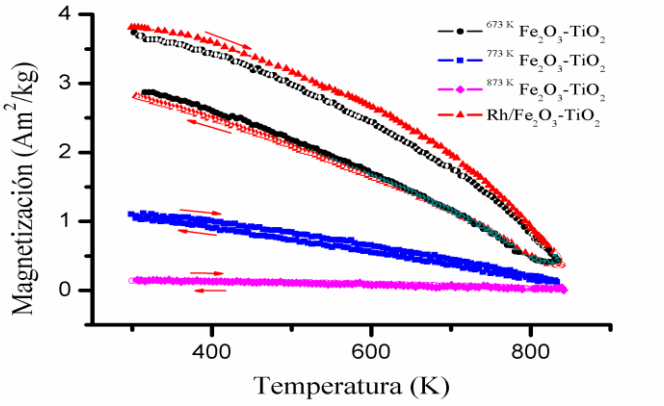


Figura 7.- Curvas de magnetización (H=1kOe) en función de la temperatura de los catalizadores sintetizados. Las flechas en el gráfico indican la dirección del incremento de temperatura

Por otro lado, las curvas de M vs T (Figura) de los materiales $^{673\ K}Fe_2O_3$-TiO_2 y Rh/Fe_2O_3-TiO_2 no obedecen la ley de Curie-Weiss, correspondiendo su comportamiento

a un ferromagneto débil, tal como fue indicado en M vs H. Sin embargo, en la curva correspondiente al descenso de temperatura, la magnetización varía casi linealmente con la temperatura, obedeciendo la ley de Curie-Weiss, por lo que el material experimenta una transición de fase magnética irreversible, pero aún conserva valores de magnetización altos. Dado que la evaluación catalítica se realiza a 563 K, fue de nuestro interés averiguar si después de llevarla a cabo podrían recuperarse los catalizadores empleando un imán de Nd. De acuerdo con las propiedades magnéticas obtenidas, la recuperación de los catalizadores $^{673\ K}Fe_2O_3$-TiO_2, $^{773\ K}Fe_2O_3$-TiO_2 y Rh/Fe_2O_3-TiO_2 después de la reacción sería viable, no así el catalizador $^{873\ K}Fe_2O_3$-TiO_2 dado sus bajos valores de magnetización, por lo que éste tendría que ser recuperado por otros métodos.

En la Tabla se muestra un resumen de las propiedades físicas de los materiales obtenidas mediante UV-Vis y Fisisorción de N_2.

Tabla 7.- Propiedades físicas de los catalizadores sintetizados. Coercitividad, tamaño de patícula, S_{BET}, tamaño de poro, band gap.

Catalizador	**Coercitividad μ_0H(kG)**	**´Tamaño de partícula (nm)**	**S_{BET} (m^2/g)**	**Tamaño de poro (nm)**	**Band gap (eV)**
$^{673\ K}Fe_2O_3$-TiO_2	130	78	76	10	1.49
$^{773\ K}Fe_2O_3$-TiO_2	128	125	47	18	1.94
$^{873\ K}Fe_2O_3$-TiO_2	0	270	22	30	1.98
Rh/Fe_2O_3-TiO_2	170	80	74	10	1.42

Evaluación catalítica

Se evaluó la capacidad hidrogenante de Fe_2O_3-TiO_2 y del catalizador de Rh/Fe_2O_3-TiO_2, empleando la hidrogenación de naftaleno como reacción modelo. La hidrogenación de naftaleno es una reacción consecutiva (B. Pawelec, 2005). El naftaleno pudo ser

hidrogenado en primer lugar a tetralina, siendo completamente hidrogenado a decalina (cis- / trans-), donde el isómero cis es generalmente preferido (H. Liu, 2016). Bajo las condiciones de reacción usadas no se pueden esperar limitaciones termodinámicas en la hidrogenación de naftaleno y tetralina ya que operamos lo suficientemente lejos de las condiciones de equilibrio. Una vez obtenidos los valores de k1 correspondientes a la hidrogenación de naftaleno de acuerdo con la ecuación (1), se calcularon los valores de k2 correspondientes a la hidrogenación de tetralina, asumiendo que el naftaleno se transforma en tetralina rápidamente, la cual se transforma lentamente en decalina, siendo esta la etapa determinante del proceso.

$$[D] = [N_0]x(1 - e^{k2t}) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde [D] es la concentración de decalina y [N_0] es la concentración inicial de naftaleno.

Tabla 8.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre las constantes cinéticas de pseudo primer orden en la hidrogenación de naftaleno (k_1) y tetralina (k_2) en los catalizadores evaluados. Concentración de naftaleno (%) después de una hora de. Relación entre los isómeros de decalina (trans / cis).

Catalizador	k_1	k_2	k_1/k_2	[N]	cis/trans
$^{673\ K}$ Fe_2O_3-TiO_2	9.64E-06	7.50E-06	1.29	21.5	2.15
$^{773\ K}$ Fe_2O_3-TiO_2	4.77E-06	5.00E-07	9.53	23.6	2.15
$^{873\ K}$ Fe_2O_3-TiO_2	1.01E-05	8.75E-06	1.15	17.3	3.00
Rh/ Fe_2O_3-TiO_2	1.81E-03	4.25E-05	42.68	0.0	2.64

Los valores de las constantes de velocidad de reacción determinados para cada catalizador se muestran en la Tabla 8, mientras que la concentración correspondiente de naftaleno y los perfiles de productos versus el tiempo se presentan en la Figura . Para el catalizador Rh/Fe_2O_3-TiO_2, prácticamente la totalidad del diaromático se hidrogenó a tetralina después de 60 minutos de reacción.

A este tiempo de reacción se registró el máximo de conversión de naftaleno lo que indica que el Rh contribuyó principalmente a la mejora del rendimiento. La adición de

Rh permite convertir aproximadamente el 100% de naftaleno después de 1 hora de reacción, Mientras que en ausencia de Rh después de 1 hora de reacción aún permanece el 20% de naftaleno.

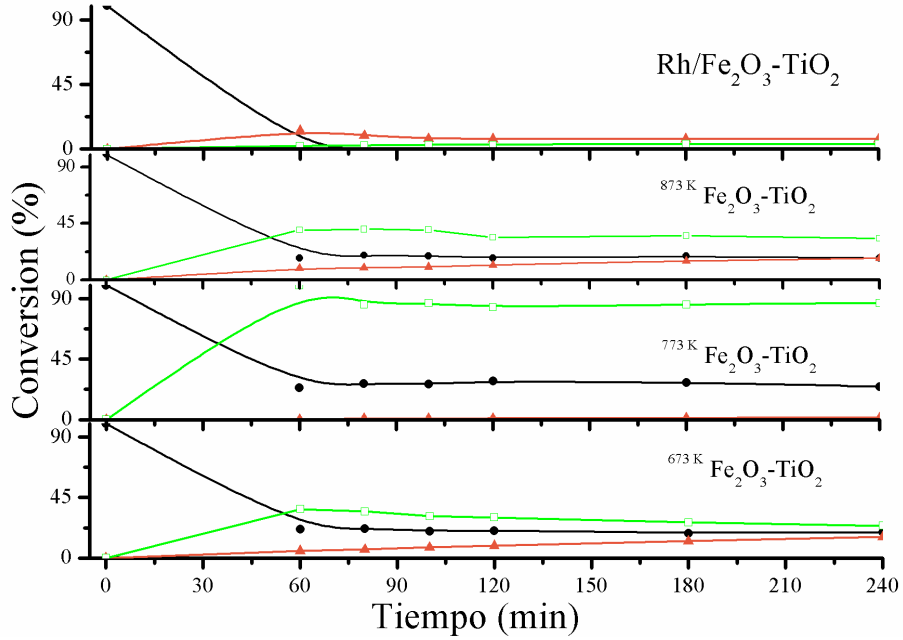


Figura 8.- Perfiles de concentración vs tiempo, hidrogenación de naftaleno sobre $^{673\,K}Fe_2O_3$-TiO_2, $^{773\,K}Fe_2O_3$-TiO_2, $^{873\,K}Fe_2O_3$-TiO_2, Rh/Fe_2O_3-TiO_2, donde ○Naftaleno, △Tetralina, □Decalina.

La relación k_1 / k_2 correspondiente indica que la hidrogenación de naftaleno es 42 veces mas rápida que la hidrogenación de tetralina para el catalizador de Rh/Fe_2O_3-TiO_2. Las propiedades de hidrogenación se promovieron fuertemente sobre el catalizador de Rh con soporte de $^{673K}Fe_2O_3$-TiO_2. En este caso, k_1 se mejoró significativamente en cuanto al valor encontrado para $^{673\,K}Fe_2O_3$-TiO_2. k_2 se incrementó drásticamente sobre Rh/Fe_2O_3-TiO_2, lo que demuestra que el catalizador fue especialmente bueno para la hidrogenación del segundo anillo más exigente. Las relaciones k_1 / k_2 más bajas observadas en las evaluaciones de los catalizadores $^{673\,K}Fe_2O_3$-TiO_2 y $^{873\,K}Fe_2O_3$-TiO_2, sugieren diferentes mecanismos de reacción para las saturaciones de naftaleno y tetralina. Algunos autores (S. Tjandra, 1996; P. a Rautanen, 2002) proponen que tanto naftaleno como tetralina podrían adsorberse de tres maneras diferentes sobre los sitios metálicos: Podrían adsorberse a través de un estado de transición π / σ en equilibrio

con los enlaces π y σ, a través de los anillos aromáticos sobre grupos de átomos metálicos o podrían enlazarse en un único sitio metálico a través de enlaces σ. Las diferencias en las constantes de velocidad de reacción para la hidrogenación de naftaleno y tetralina podrían explicarse por su aromaticidad, donde la energía de resonancia del anillo aromático es mayor en tetralina que en naftaleno, lo cual explica su menor reactividad.

DISCUSIÓN

Es importante mencionar que la temperatura de calcinación empleada en la preparación de los catalizadores influye sobre el tamaño de partícula, el band gap, las propiedades magnéticas del material y, las fases cristalinas presentes. Este hecho afecta la capacidad de hidrogenación de los catalizadores de Fe_2O_3-TiO_2. El valor de k1 y k2 dismuye a la temperatura de tratamiento de 773K. Esto podría ser originado por la transición de fases cristalinas que cambian el número y caracteristicas de los sitios activos requeridos para la hidrogenación de los anillos. El efecto del Rh con tamaño de cristal nanométrico es notable en la hidrogenación del segundo anillo donde la decalina es transformada inmediatamente a dos productos no identicados con alto rendimiento. También se observo que cuando el Fe_2O_3-TiO_2 es preparado a 673 K y 873 K se obtiene mayor cantidad de tetralina en comparación con los catalizadores Fe_2O_3-TiO_2 y Rh/ Fe_2O_3-TiO_2. Sin embargo, para el catalizador de Rh/ Fe_2O_3-TiO_2 este comportamiento se debe a que hay productos de apertura de anillo. Además, el Rh proporciona nuevos sitios metálicos que favorecen la hidrogenación inmediata de la tetralina, la cual posiblemente requiere de una matriz de sitios metálicos.

Con respecto a los isómeros cis y trans-decalina se observó que los catalizadores evaluados orientan la reacción preferentemente hacia la formación de cis-decalina. Santi indica que ésta es mas reactiva debido a la presencia de sustituyentes axiales en cada carbono puenteado (M. Santikunaporn, 2004). Esto permite obtener especies de apertura de anillo con alto índice de cetano. La actividad de nuestros catalizadores puede estar relacionada con los oxígenos básicos superficiales del Fe_2O_3 y del TiO_2 que activan el hidrógeno, especialmente cuando el Fe_2O_3-TiO_2 se prepara a 673 K

generando hematita. Además, el hidrogeno es activado significativamente con la adición de Rh a este material.

CONCLUSIONES

Los óxidos de Fe_2O_3-TiO_2 son capaces de hidrogenar naftaleno debido a los oxígenos superficiales fuertemente básicos, los cuales juegan un rol importante en la activación del hidrógeno. Esta caracteristica se incrementa de forma importante con la adición de Rh, el cual podría originar una nueva ruta de hidrogenación al activar el hidrógeno, especialmente en la hidrogenación del anillo de la tetralina. El Rh permite la hidrogenación completa de naftaleno a una hora de reacción produciendo directamente decalina, la cual es hidrogenada para dar productos de apertura de anillo.

REFERENCIAS

Arturo I. Martinez, M. G. (2009). Study of properties of iron oxide nanostructures. En A. Barrañón (Ed.), Research in Nanotechnology Developments (págs. 183-194). Nova Science Publishers, Inc.

B. Pawelec, R. M. (2005). Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts. Applied Catalysis A: General , 223-237.

B.H. Cooper, B. D. (1996). Review Aromatic saturation of distillates : an overview. Applied Catalysis A: General , 203-223.

Chirita, M., & Grozescu, I. (2009). Fe2O3 – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications . Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timişoara) , 1-8.

D Andreeva, V. I. (1996). Low-temperature water–gas shift reaction over Au/α-Fe2O3. J. Catal , 158, 354-355.

H. Liu, C. L. (2016). Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts. Cat.Today , 46-52.

Habib Firouzabadi, N. I. (2010). Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles-Catalyzed Sonogashira– Hagihara Reactions in Ethylene Glycol under Ligand-Free Conditions. Adv Synth Catal , 353, 125-132.

Layaly Obeid, N. E. (2014). Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads. J Colloid Interf Sci , 432, 182-189.

M. Santikunaporn, J. H. (2004). Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts. J. Catal. 228 , 100–113.

M.I. Baikenov, G. B. (2014). Influence of catalytic systems on process of model object hydrogenation. Int. J. Coal Sci. Technol. 1 , 88-92.

Murzabek Ispolovich Baikenov, G. G. (2014). Influence of catalytic systems on process of model object hydrogenation. Int. J. Coal. Sci. Technol. , 1 (1), 88-92.

P. a Rautanen, M. L. (2002). Liquid-Phase Hydrogenation of Naphthalene and Tetralin on Ni/Al2O3 : Kinetic Modeling. Ind. Eng. Chem. Res. 41 , 5966–5975.

Piao Xu, G. Z. (2014). Photocatalytic degradation of phenol by the heterogeneous Fe3O4 nanoparticles and oxalate complex system. RSC Advances , 4, 40828-40836.

R. M. Cornell, U. S. (2003). Electronics, electrical and magnetic properties and colour . En The iron Oxides, Structure, properties, occurences and uses (2 ed., págs. 116-118). Alemania: WILEY-VCH.

R.P. Pant, S. H. (1998). Ferrofluid catalyzed water gas shift reaction to give carbon-dioxide and hydrogen. React. Kinet. Catal. Lett. , 64, 109-112.

S. Tjandra, F. Z. (1996). A Surface Science Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation Steps in the Interconversion of C6Cyclic Hydrocarbons on Ni(100). J. Catal. 164 , 82-93.

S.D. Lin, M. V. (1993). Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts II. Toluene Hydrogenation. J. Catal , 554-562.

Sun J, Z. S. (2007). Synthesis and characterization of biocompatible Fe3O4 nanoparticles. J Biomed Mater Res A , 80 (2), 333-341.

Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe3O4) nanoparticles2012Int J Electrochem Sc 75734-5735

Vincent Rocher, A. B.-M. (2010). Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. J Hazard Mater , 178, 434-439.

Yong-kang Su, M. M. (2004). Synthesis of nanometer-size maghemite nanoparticlesfrom magnetite. Colloid Surface A , 245, 15-19.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS MIXTOS Al2O3-TiO2 PARA DESCOMPOSICION DE BIOMASA

M.C. Gerardo Enrique Córdova Pérez[49]
Dr. José Gilberto Torres Torres[49]
Dra. Claudia Guadalupe Espinoza Gonzales[50]
Dr. Srinivas Godavarthi[50]
Dr. Filiberto Ortiz Chi[50]

RESUMEN

En el presente trabajo se trabajaron catalizadores heterogéneos de óxidos metálicos, tales como Titania (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) ya que han sido reportados por poseer excelentes propiedades de base ácida, redox y texturales, lo que los hace una muy buena elección como catalizadores o soportes de catalizadores. Además, estos óxidos al mezclarse pueden adquirir mejores características catalíticas. Por lo tanto, las propiedades superiores del óxido binario Al_2O_3-TiO_2 lo hacen más adecuado para aplicaciones catalíticas que el óxido individual como por ejemplo en la producción de combustibles alternativos a través de la biomasa. Se realizó la síntesis de óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2 con relación Al_2O_3-TiO_2 50/50 % w/w, por el método sol-gel a pH básico y ácido por el método sol-gel. Los materiales obtenidos se caracterizaron por espectroscopia Uv-Vis, difracción de rayos X y fisisorción de N_2. La evaluación catalítica se realizó en un reactor de 50 ml a una temperatura de 175°C, una presión de 30 bar de Ar y 1000 rpm.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, debido a las reservas finitas y a los problemas de contaminación ambiental de energía de origen fósil, los gobiernos han planteado una "estrategia energética" para su propio desarrollo, estimulando la utilización de energías

[49] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Enrique_cordova90@hotmail.com.
[50] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB, Cátedras-CONACyT.

y recursos renovables para sustituir a los combustibles fósiles y reducir la dependencia de estos últimos (Alonso, Wettstein, & Dumesic, 2012). Por lo tanto, existe una necesidad inmediata de producir hidrocarburos líquidos renovables y productos químicos valiosos a partir de recursos renovables para sustituir a los combustibles convencionales no renovables (Bridgwater, 2003).

Hoy en día los estudios se han centrado en el desarrollo de catalizadores que promuevan la conversión selectiva de biomasa lignocelulosa a productos químicos de valor agregado o moléculas plataforma como es el 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) que pueden ser utilizados como promotores para la producción combustibles alternativos. Diversos estudios han utilizado una variedad de catalizadores homogéneos, tales como ácidos minerales, ácidos orgánicos y líquidos iónicos, para la deshidratación de D-glucosa y/o D-fructosa a 5-HMF obteniendo buenos porcentajes de rendimiento pero presentando serios inconvenientes en cuanto a su separación y corrosión del material, lo que lo hace menos atractivo por lo que bajo esta problemática una mejor opción son los catalizadores heterogéneos, han mostrado ser mejores en cuanto a términos de selectividad, reciclado del material se refiere y no son corrosivos. Algunos de los catalizadores heterogéneos recientemente reportados son oxido de titanio (TiO_2), oxido de zirconio (ZrO_2), oxido de aluminio (Al_2O_3), oxido de tungsteno (WO_3), titanio con fosforo (P/TiO_2), titanio con molibdeno ($Mo\text{-}TiO_2$), alúmina con tungsteno (W/Al_2O_3) y zirconio con tungsteno ($W\text{-}ZrO_2$) todos estos han sido estudiados en la descomposición de biomasa para la producción de moléculas plataforma como 5-HMF utilizando D-glucosa y/o fructosa como molécula representativa de la biomasa lignocelulosa (Atanda et al., 2015; Guo et al., 2017).

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un óxido mixto a base de Al_2O_3-TiO_2 para estudiar sus propiedades ácido-base.

Objetivos especificos

1. Preparar el material Al_2O_3-TiO_2 con una relación 50/50, por el método sol-gel a pH básico.

2. Preparar el material Al_2O_3-TiO_2 con una relación 50/50, por el método sol-gel a pH ácido.

3. Caracterizar los materiales por difracción de rayos X (DRX), UV-Vis (DRS) y Fisisorción de Nitrógeno.

4. Estudiar los efectos de la acidez y basicidad en reacciones de descomposición de la biomasa para obtener biocombustibles.

MATERIALES Y MÉTODO

Se realizó la síntesis de los óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2 a una relación 50/50% en peso, llevada 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 y Tri-sec-butóxido de aluminio

Síntesis del óxido mixto Al_2O_3-TiO_2 por el método sol-gel

Se prepararon 10 gr de Al_2O_3-TiO_2 con una relación de 50/50 % en peso por el método sol-gel, a pH 3 y pH 9 utilizando ácido acético e hidróxido de amonio como catalizador de hidrólisis 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 remante y finalmente se calcinaron a 500°C durante 12 h utilizando la rampa de calor 2°C/min para eliminar la materia orgánica.

RESULTADOS

Espectroscopia Uv-Vis con reflactancia difusa

La caracterización por UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varían Modelo Cary 300, el cual tiene un intervalo de 900 a 190 nm con accesorio de reflactancia difusa (una esfera de integración acoplada). De la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez

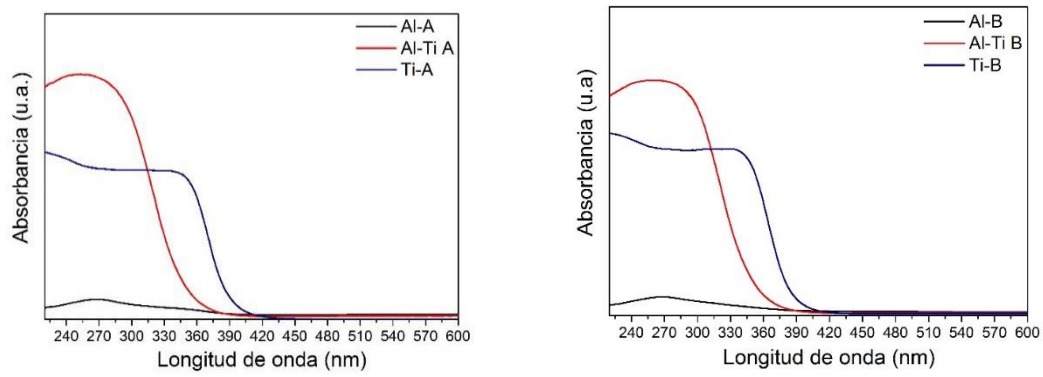


Figura 1.- Espectros Uv-Vis de los óxidos Al_2O_3 (Al), TiO_2 (Ti) y Al_2O_3-TiO_2 (Al-Ti) preparados a) pH 3 y b) pH 9.

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro BRUKER modelo D-8, con una radiación de CuK α, λ=1.54059 Å; 40kV, 30 mA con una velocidad de barrido de 2θ/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

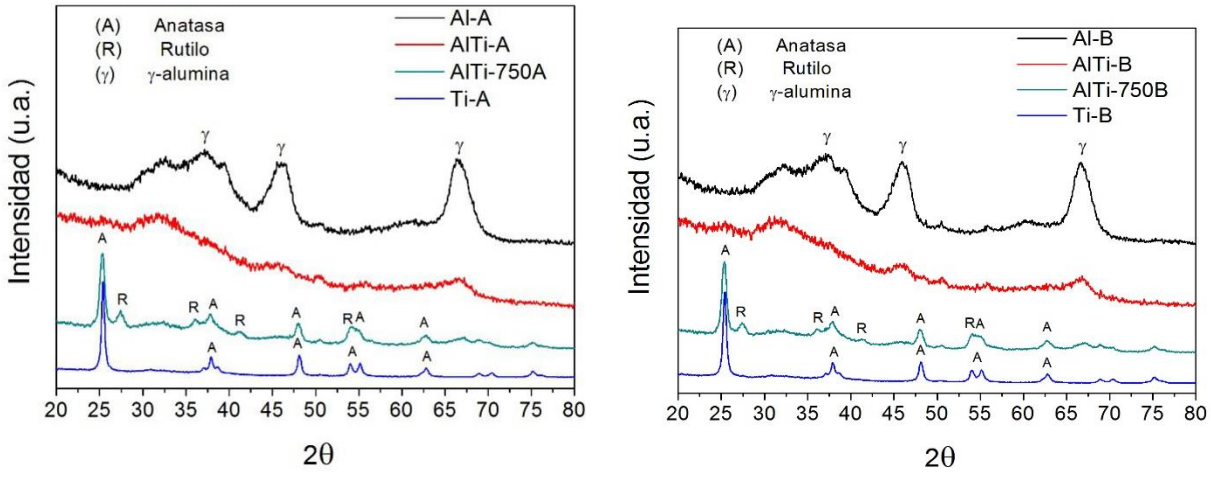


Figura 2.- Difractogramas TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), Al_2O_3-TiO_2 (AlTi) y Al_2O_3-TiO_2 (AlTi) a 750°C a) pH 3 y b) pH 9.

Fisisorción de Nitrógeno 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 mixtos Al_2O_3-TiO_2 preparados a pH 3 (Al-Ti A) y pH 9 (Al-Ti B).

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{BJH} (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro promedio (nm)
AlTi-A	412.39	1.09	7.66
AlTi-B	389.61	0.93	7.13

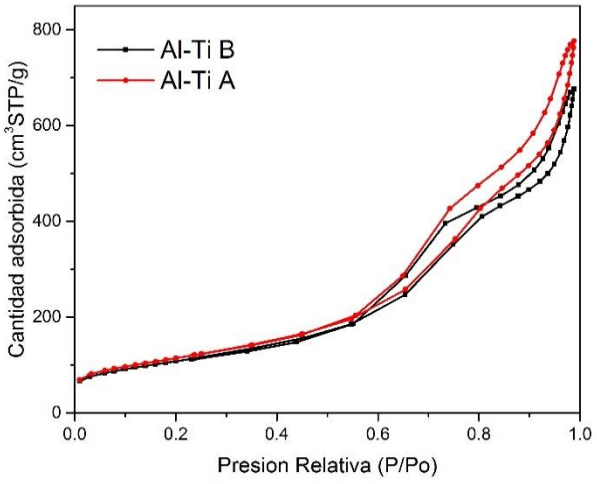


Figura 3.- Isotermas de adsorción-desorción de los óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2 preparados a pH 3 (Al-Ti B) y pH 9 (Al-Ti A).

Evaluación catalítica.

La reacción para la producción de 5-HMF a partir de la glucosa, se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable con teflón de 50 ml equipado con sistema de agitación magnética. Para la conversión de D-glucosa a HMF se analizó por cromatografía en fase liquida de alta resolución utilizando un cromatógrafo Shimadzu Prominence HPLC se encuentran en el CICTAT en el cual se obtuvieron los siguientes resultados.

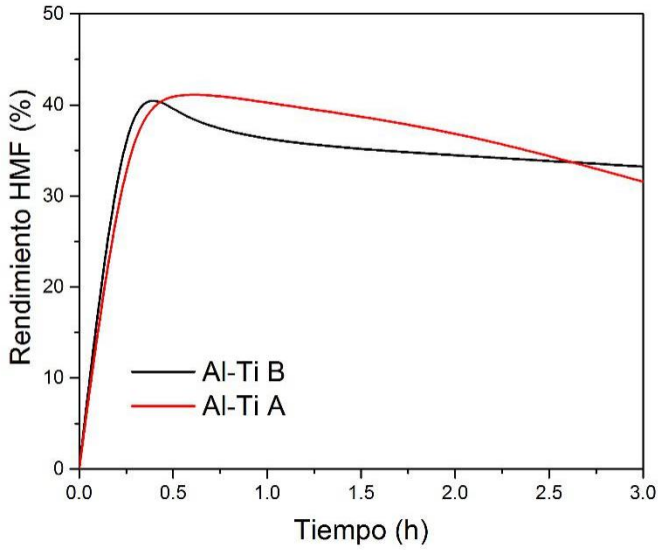


Figura 4.- Conversión de D-glucosa HMF usando Al_2O_3-TiO_2 a pH ácido y básico.

DISCUSIÓN

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.

Fisisorción de Nitrógeno por el método BET

Las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno, en ellas podemos ver que los óxidos mixtos realizados por el método Sol-Gel a pH 3 como a pH 9, presentan una isoterma tipo IV típicas de materiales mesoporosos y un lazo de histéresis según la IUPAC es del tipo H2, representativo de solidos con poros cilíndricos y conglomerados de partículas esféricas, con formas y tamaños no uniformes. Es interesante notar como los óxidos mixtos preparados bajo pH 3 utilizando ácido acético obtuvieron presentaron

una mayor área respecto a lo materiales preparados a pH 9. Este efecto se debe principalmente a la velocidad de las reacciones de hidrólisis, incrementándose bajo condiciones ácidas obteniendo materiales más extendidos pocos ramificadas, en tanto la etapa de condensación se acelera en presencia de catalizadores básicos obteniendo materiales con alto grado de entrecruzamiento.

Difracción de Rayos X

Se analizó la estructura cristalina de TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), Al_2O_3-TiO_2 (AlTi) Las muestras Al-A y Al-B corresponden a oxido de aluminio preparados a pH 3 y pH 9 respectivamente por el método Sol-Gel y calcinadas a 500°C. Se identificó la fase cristalina γ-Al_2O_3 con picos correspondiente en 37.6°, 45.9°, 67°de 2θ (Lamouri et al., 2017; Samain et al., 2014). La estructura cristalina que presentó es de tipo espinela, sin embargo, también se ha considerado como una estructura tetragonal distorsionada (Samain et al., 2014). Mientras que para las muestras Ti-A y Ti-B se pudo observar un patrón característico de la fase cristalina anatasa, mostrando señales en 25.2°, 36.9°, 37.8°, 38.5°, 48°,53.8° de 2θ (Rahimi, Pax, & Gray, 2016; Reyes-Coronado et al., 2008). Las señales fueron confirmadas con ayuda del software Jade 6.5 y usando la ficha técnica JCPDS 10-0425 (Gondal et al., 2016; Santos, Santos, & Toledo, 2000) y JCPDS 21-1272 (Reyes-Coronado et al., 2008). Para los óxidos mixtos AlTi-A y AlTi-B no se identificó ningún patrón de difracción característico, en todo caso se observaron señales de materiales amorfos o con muy baja cristalinidad.

Espectroscopia Uv-Vis con reflactancia difusa

De acuerdo al espectro de UV-Vis obtenido el óxido de Titanio presenta una banda de absorción a 370 nm típico de la anatasa (Gutiérrez-Alejandre et al., 2005), El óxido de aluminio Al_2O_3 no presenta una banda de absorción característica entre 150 nm y 200 nm por lo que no se aprecia dentro del rango de 200 nm a 600 nm; sin embargo presentó un pico débil en el cerca de 265 nm estudios previos asocian a esta señal con impurezas (Duan et al., 2009) este comportamiento se debe al carácter aislante del óxido de aluminio.

Respecto a los óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2 se puede ver una banda de absorción cerca de los 270 nm – 280 nm, esto concuerda con estudios previos donde se puede ver claramente el efecto que tiene el óxido de aluminio Al_2O_3 sobre el óxido de titanio TiO_2, esto significa que la presencia del óxido de aluminio afecta en la estructura de óxido de titanio, lo anterior se explica debido a que los orbitales con carácter Ti*3d* y Al*3p* se mezclan en la banda de conducción y esto causa el desplazamiento hacia longitudes de onda menores.

Evaluación catalítica

La reacción catalítica para la producción de 5-HMF a partir de D-Glucosa se llevó a cabo utilizando los óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2 preparados a pH 3 y pH 9 a una temperatura de 175ºC, 100 rpm y una presión de 30 bar de Ar durante 3 h. El material que presento mejor rendimiento durante las 3 h de reacción fue el óxido mixto preparado a pH 3 con un 37% de rendimiento de 5-HMF. Lo que indica que los resultados obtenidos están relacionado con el área superficial debido a la síntesis en medio acido de los óxidos mixtos lo que promueve la mejor interacción con la vacancias del material característica de materiales amorfos.

CONCLUSIONES

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 en los dos pH de síntesis, lo cual indicó que los óxidos mixtos tuvieron una característica amorfa lo que indica una fuerte interacción de los materiales cuando la relación del óxido mixto es 50/50% en peso. En cuanto a la referencia se confirmó la presencia de γ-alúmina y anatasa.

Los materiales preparados a pH 3 utilizando ácido acético como catalizador de hidrolisis promovieron una mayor área superficial en el óxido mixto Al_2O_3-TiO_2

En cuanto a los espectros obtenidos por la técnica Uv-Vis, se observaron las bandas características de los γ-alúmina y anatasa lo que indica una correcta síntesis del

material. En cuanto al espectro del óxido mixto se observó un desplazamiento a longitudes de ondas menores por la interacción de las bandas de titanio y alúmina.

La síntesis de óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2 preparados a pH 3 por el método sol-gel genera materiales amorfos que son altamente activos en la obtención de 5-HMF a partir de la glucosa.

REFERENCIAS

Alonso, D. M., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A. (2012). Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. Chemical Society Reviews, 41(24), 8075-8098.

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 TiO2. ChemSusChem, 8(17), 2907-2916.

Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal, 91(2-3), 87-102.

Duan, A., Li, R., Jiang, G., Gao, J., Zhao, Z., Wan, G., . . . Chung, K. H. (2009). Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO2-Al2O3 catalyst for ultra clean diesel. Catalysis Today, 140(3), 187-191.

Gondal, M., Fasasi, T., Mekki, A., Saleh, T., Ilyas, A., Qahtan, T. F., & Chang, X. (2016). Phase Transformation and Structural Characterization Studies of Aluminum Oxide (Al2O3) Nanoparticles 5. Synthesized Using an Elegant Pulsed Laser Ablation in Liquids Technique (Vol. 8).

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.

Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Val, I. J.-d., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., & Torres-Mancera, P. (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO2-Al2O3 mixed

oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT. Catalysis Today, 107–108, 879-884.

Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., & Trelkat, J. F. (2017). Control of the γ-alumina to α-alumina phase transformation for an optimized alumina densification. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56(2), 47-54.

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.

Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., Coss, R. d., & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO 2 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.

Santos, P. S., Santos, H. S., & Toledo, S. P. (2000). Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. Materials Research, 3, 104-114.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO CLOFÍBRICO CON Bi2O3 USANDO UN SIMULADOR SOLAR SUNTEST CPS+

M.C. Fidelio Sánchez López[51]
Dr. Durvel de la Cruz Romero[51]
Dr. Ignacio Cuauhtémoc López[51]
M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos[51]

RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación del ácido clofíbrico con fotocatalizadores de óxido de bismuto (Bi_2O_3), un importante semiconductor de óxido de metal que ha estado recibiendo considerable atención debido a que exhibe excelentes propiedades ópticas y eléctricas. Este material se sintetizó por tres métodos diferentes: precipitación, cristalización e hidrotérmico realizándole caracterizaciones fundamentales como lo es difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa y fisisorción de nitrógeno (BET). En la evaluación fotocatalítica se varió la concentración de fotocatalizador para encontrar la masa óptima y se determinó que el mejor material respaldado por su porcentaje de degradación y la constante cinética fue el sintetizado por el método hidrotérmico.

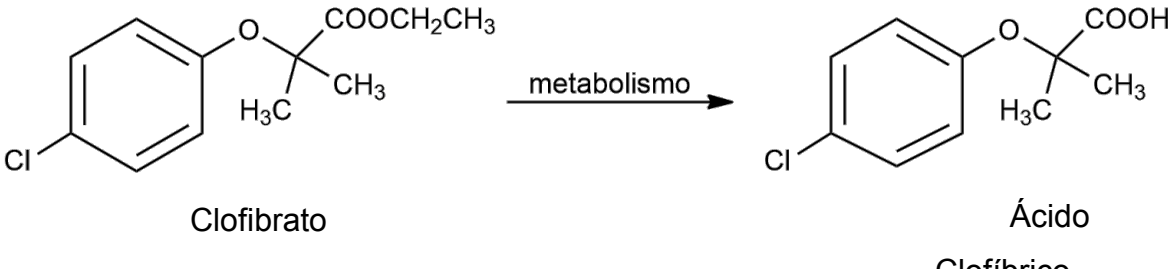
INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales reciben compuestos farmacéuticos y sus productos de degradación parcial, a consecuencia de la ingestión humana y al ser descartados cuando caducan. Las cantidades de estas sustancias en las aguas residuales en los países desarrollados pueden alcanzar el orden de 100 toneladas métricas por año (Ternes Thomas A., 2002). Se han observado niveles de productos farmacéuticos comunes de alrededor de 1µg/L en el agua de ríos. Aunque estos son valores

[51] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. Durvel.delacruz@ujat.mx.

relativamente bajos, representa una preocupación debido a la actividad biológica inherente a los productos farmacéuticos, que todavía no ha sido estudiada y evaluada (Manahan & Leyva, 2006). Entre estos productos farmacéuticos se encuentra a los fibratos.

Los fibratos son derivados de ácidos ariloxicarboxílicos que se emplean terapéuticamente como hipocolesterolemicos, aunque su perfil farmacológico es bastante más amplio. El primer representante de esta familia es el clofibrato (Figura 1), un profármaco del ácido clofíbrico, que es la especie activa aunque escasamente absorbible por vía oral, lo que justifica el empleo de esteres como profármacos. El ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanóico conocido comúnmente como ácido clofíbrico presenta un perfil farmacológico complejo. Una parte de sus acciones derivan de la inhibición de la enzima HMG-CoA reductasa, aunque también es importante la movilización del colesterol desde los tejidos extra hepáticos hacia la bilis y las heces (Cirilo, Llombart, & Tamargo, 2003).



Clofibrato

Ácido

Clofíbrico

Figura 1. Fibratos.

Debido al conocimiento de la presencia de fármacos desde hace ya varias décadas en las aguas superficiales, lodos, aguas residuales y su resistencia a la degradación por métodos convencionales, se degradó en este trabajo el ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanóico (Ácido clofíbrico) que es el metabolito principal del clofibrato, un fármaco utilizado como un regulador de lípidos que queda en el medio ambiente por un largo tiempo debido a su carácter polar la cual hace que no se absorbe de manera significativa en el suelo y puede propagarse fácilmente en el agua superficial y subterránea creando una necesidad importante de implementar métodos más eficaces

para su degradación que aunque no existan estudios sus efectos tóxicos en el ser humano se sabe que tienen una actividad biología importante y se ha asociado con alteraciones endocrinas a través de la interferencia con la síntesis de colesterol (Subhashrao, 2014). Para ello se utilizaron tecnologías acopladas con radiación solar y nuevos materiales fotocatalíticos a base de Bi_2O_3 que posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con moléculas orgánicas que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio cinético en la degradación de ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metil propanóico en medio acuoso por medio de una oxidación avanzada utilizando fotocatalizadores de Bi_2O_3.

Específicos:

Obtener catalizadores de Bi_2O_3 mediante diferentes métodos de síntesis: cristalización, precipitación e hidrotérmico.

Caracterizar los catalizadores con diversas técnicas instrumentales para conocer sus propiedades fisicoquímicas elementales: difracción de rayos X (DRX), Espectrometría UV-Vis con reflectancia difusa, fisisorción de nitrógeno.

Evaluar la degradación del ácido clofíbrico con fotocatalizadores de Bi_2O_3 en medio acuoso en un Simulador Solar Suntest CPS+.

MATERIALES Y MÉTODO

Los reactivos y equipos utilizados en el desarrollo experimental se muestran en la Tabla 1. Los fotocatalizadores de dióxido de bismuto se obtuvieron por tres diferentes técnicas: Cristalización siguiendo la técnica de Lu Yan y colaboradores (Lu et al., 2014), precipitación con la técnica propuesta por Cheng Hefeng y colaboradores (Cheng et al.,

2010) y por un método hidrotérmico usando pluronic 123 como agente templante (Figura 2).

Tabla 1. Reactivos y Equipos empleados.

Reactivo	**Equipo**
Nitrato de bismuto ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$), Sigma-Aldrich.	Simulador solar Suntest CPS+.
Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), Sigma-Aldrich.	Espectrofotómetro *Varian Cary 300.*
Hidróxido de sodio (NaOH), Sigma-Aldrich.	Difractor de rayos X BrukerAXS.
Pluronic 123, Sigma-Aldrich.	Sortómetro *Micromeritics TRISTAR II.*
Ácido nítrico (HNO_3)	Mufla.
Estándar de ácido clofíbrico, Acros organics.	Parrilla eléctrica.
Etanol, Merck.	Estufa.
Agua Milli-Q.	Bomba recirculadora.
Agua destilada.	Balanza analítica.

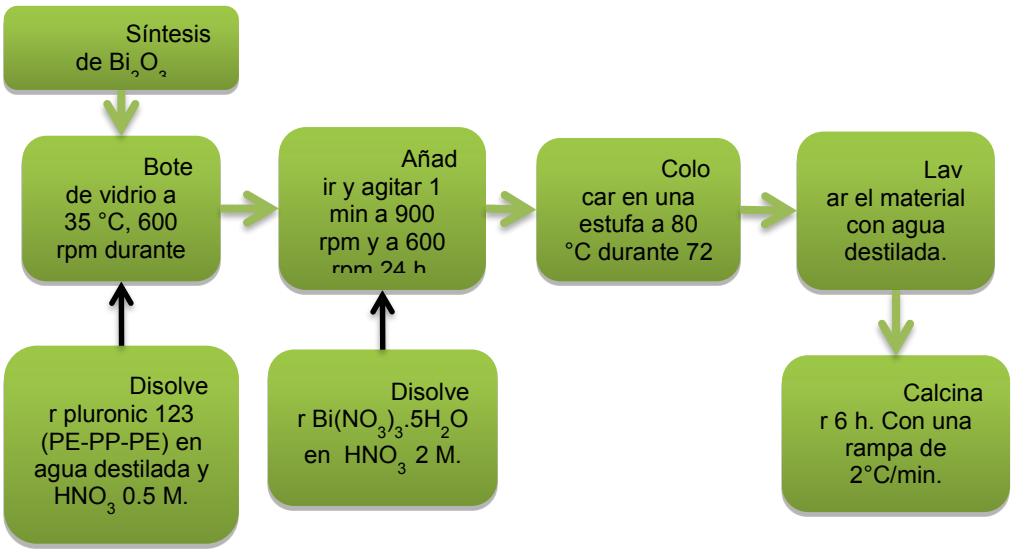


Figura 2. Síntesis de Bi_2O_3 por el método hidrotérmico.

Para la evaluación fotocatalítica se preparó una solución acuosa de ácido clofíbrico con una concentración de 40 ppm. 200 ml de esta solución se agregó al reactor, el cual se le añadió 10, 50, 100 y 200 mg de Bi_2O_3-C, Bi_2O_3-P y Bi_2O_3-H según el caso a estudiar, posteriormente, se introdujo en un sistema de reacción dentro de un Simulador Solar Suntest CPS+ (Figura 3) y se irradió energía en el rango de los 300-800 nm en un tiempo de 3 horas. Durante la reacción, se tomaron muestras líquidas cada 30 minutos en la que posteriormente se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis *Varian Cary* para cuantificar la degradación del ácido clofíbrico.

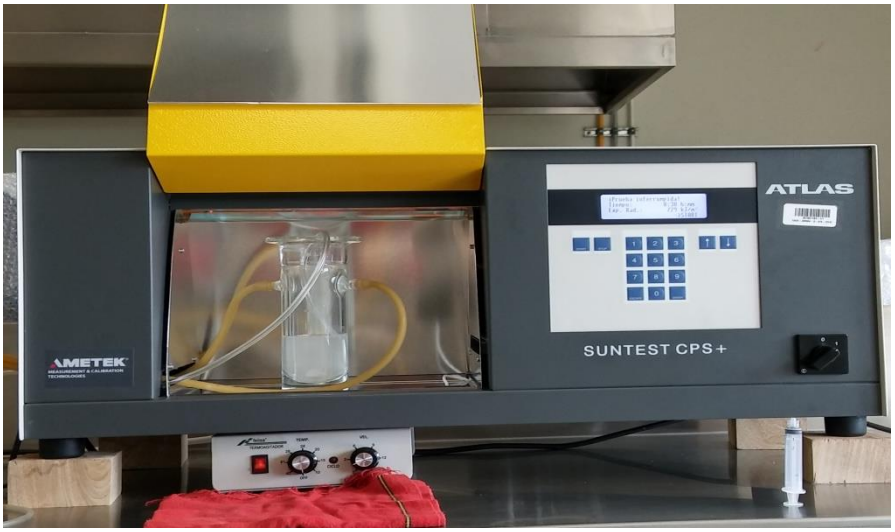


Figura 3. Sistema de reacción en el Simulador Solar Suntest CPS+.

RESULTADOS

Se obtuvieron los espectros de difracción de los fotocatalizadores (Figura 4) y se corroboró las estructuras cristalinas con una biblioteca JCPDS. En la figura 5 se muestras los espectros de reflectancia difusa la cual fueron utilizados junto con la función modificada de Kubelka-Munk para el cálculo de la energía de banda prohibida.

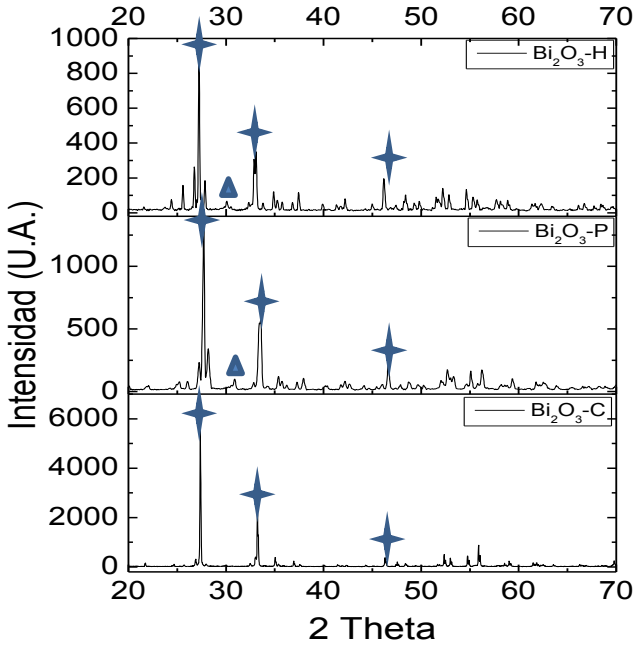


Figura 4. DRX de los fotocatalizadores Bi_2O_3-C, Bi_2O_3-P y Bi_2O_3-H.

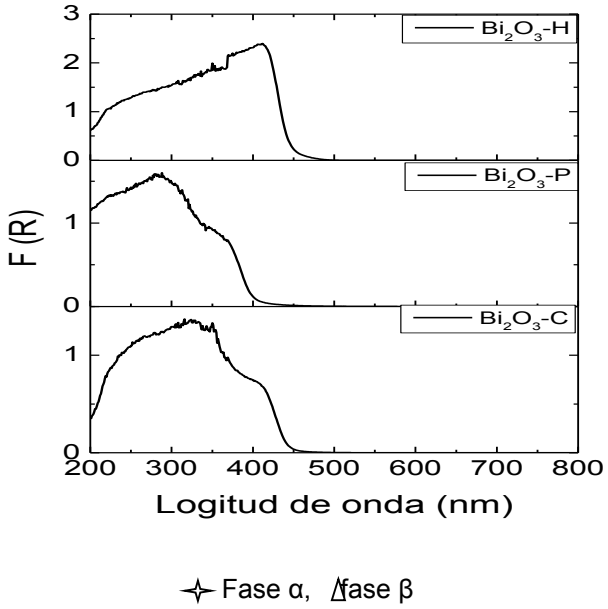


Figura 5. Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores.

En la Figura 6 se observa las morfologías de acuerdo al método de síntesis y en la Tabla 2 se presentan los valores numéricos de las energías de banda prohibida y análisis BET. La evaluación fotocatalítica esta mostrada en la figura 7.

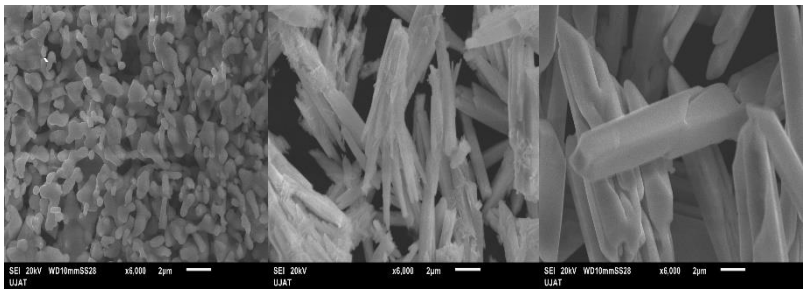


Figura 6. Imágenes SEM de: (a) Bi_2O_3-P, (b) Bi_2O_3-C, (c) Bi_2O_3-H.

Tabla 2. Valores de energía de banda prohibida y BET.

Fotocatalizador	Energía de banda prohibida (eV)	Longitud de onda (nm)	S_{BET} (m^2/g)
Bi_2O_3-C	2.90	428	0.4799
Bi_2O_3-P	3.40	365	0.9349
Bi_2O_3-H	2.82	440	1.0523

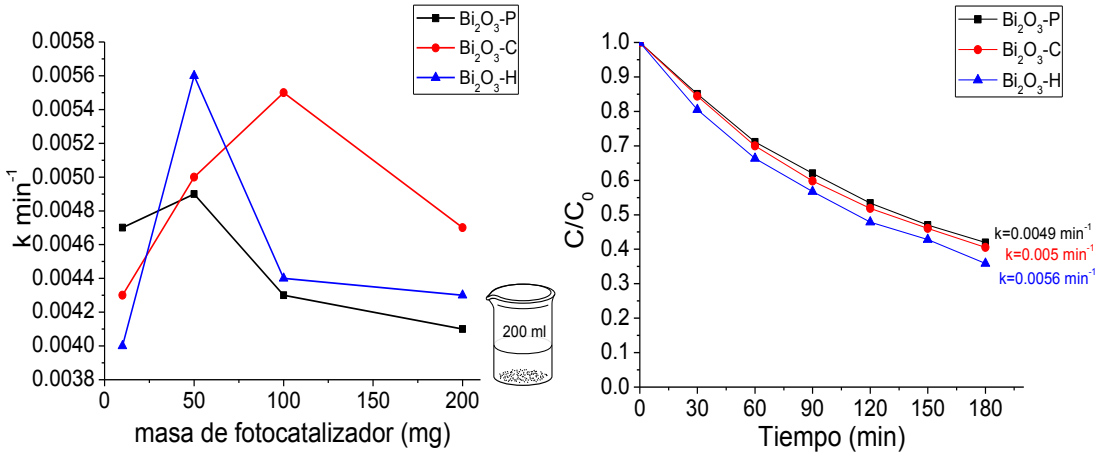


Figura 7. Evaluación fotocatalítica.

DISCUSIÓN

Se identificó la presencia de la fase α-Bi_2O_3 (monoclínica) para la muestra Bi_2O_3-C mostrando picos característicos en 27.36°, 33.22° y 46.3° en 2θ correspondientes a los planos (120), (200) y (041) respectivamente. Y una mezcla de fases α, β-Bi_2O_3 (tetragonal) para la muestra Bi_2O_3-P y Bi_2O_3-H. Las estructuras en forma de microbarras unas más definidas como en el método hidrotérmico y otras menos definidas como en el método de cristalización observadas en el análisis SEM se le puede atribuir al uso de agentes templantes como lo es el CTAB (tensoactivo aniónico) en el método de cristalización y pluronic 123 (tensoactivo neutro) en el método hidrotérmico, debido a que las diferentes estructuras de cadenas afecta la morfología de los productos como lo demuestra Su y colaboradores (Su et al., 2014), .

Se observó también que por los métodos de cristalización e hidrotérmico conservan la tendencia de tener una energía de banda prohibida relativamente bajos y todos los materiales están en el rango de los reportados en diferentes investigaciones (2.0 - 3.9 eV) como lo menciona Oudghiri-Hassani (Oudghiri-Hassani et al., 2015). En el análisis BET los materiales presentaron muy baja superficie específica que coinciden con los reportados por Hernández-Gordillo, <1 m^2/g y Cheng, 1.10 m^2/g (Cheng et al., 2010; Hernández-Gordillo et al., 2016).

Las diferencias fotocatalíticas entre las muestras de Bi_2O_3 se le atribuye principalmente a sus propiedades estructurales y fotoeléctricas, la energía de banda prohibida influyó directamente en los fotocatalizadores teniendo una actividad fotocatalítica siguiendo el orden: Bi_2O_3-H (2.82 eV)>Bi_2O_3-C (2.90 eV)>Bi_2O_3-P (3.4 eV). Estas diferencias de energías de banda prohibida están relacionadas a las fases cristalográficas presentes observando en este trabajo que las menores energías de banda prohibida están presente en la fase □-Bi_2O_3 y que además en la síntesis se emplearon el uso de agentes templantes (CTAB y pluronic 123), la mayor energía de banda prohibida (3.4 eV) se obtuvo en una mezcla de fases.

CONCLUSIONES

Aun teniendo poca superficie específica esto no es un factor que influya fuertemente en los óxidos de bismuto para tener una buena fotoactividad debido a que esta deriva de la producción de radicales hidroxilo y no del contacto directo del fotocatalizador con la molecula a degradar. En este trabajo el fotocatalizador Bi_2O_3-H fue el más activo a una concentración de 50mg de fotocatalizador/200 ml de solución debido a que presentó la mejor constante cinética y hasta un 64.14% de degradación. El fotocatalizador Bi_2O_3-P fue el que menos actividad fotocatalítica mostró con un máximo de degradación del 58.02% en una concentración de 50mg/200 ml de solución y la muestra Bi_2O_3-C mostró una degradación del 63.41% casi cercana a la mostrada por la muestra Bi_2O_3-H pero con la diferencia de que este máximo porcentaje de conversión se alcanzó a una concentración de fotocatalizador del doble (100mg/200 ml de solución).

Además de mostrarse como buenos materiales para la degradación de moléculas orgánicas persistentes en el medio ambiente y resistentes a la degradación por métodos convencionales, los óxidos de bismuto (Bi_2O_3) son activos en el rango de la luz visible como se ha demostrado en este trabajo y tomando en cuenta de que México es el 2do mayor productor de bismuto a nivel mundial son una muy buena alternativa para la purificación de aguas residuales

REFERENCIAS

Cirilo, A. D., Llombart, C. M., & Tamargo, J. J. (2003). Introducción a la química terapéutica: Díaz de Santos.

Cheng, H., Huang, B., Lu, J., Wang, Z., Xu, B., Qin, X., . . . Dai, Y. (2010). Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi2O3 polymorphs. Physical Chemistry Chemical Physics, 12(47), 15468-15475. doi: 10.1039/C0CP01189D

Hernández-Gordillo, A., Medina, J. C., Bizarro, M., Zanella, R., Monroy, B. M., & Rodil, S. E. (2016). Photocatalytic activity of enlarged microrods of α-Bi2O3 produced using ethylenediamine-solvent. Ceramics International, 42(10), 11866-11875. doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.109

Lu, Y., Zhao, Y., Zhao, J., Song, Y., Huang, Z., Gao, F., . . . Li, Y. (2014). Photoactive β-Bi2O3 architectures prepared by a simple solution crystallization method. Ceramics International, 40(9, Part B), 15057-15063. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.113

Manahan, S. E., & Leyva, I. M. (2006). Introducción a la química ambiental: Reverté.

Oudghiri-Hassani, H., Rakass, S., Al Wadaani, F. T., Al-ghamdi, K. J., Omer, A., Messali, M., & Abboudi, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α-Bi2O3 nanoparticles. Journal of Taibah University for Science, 9(4), 508-512. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.01.009

Su, H., Cao, S., Xia, N., Huang, X., Yan, J., Liang, Q., & Yuan, D. (2014). Controllable growth of Bi2O3 with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties. Journal of Applied Electrochemistry, 44(6), 735-740. doi: 10.1007/s10800-014-0681-3

Subhashrao, S. (2014). Development of novel catalytic materials for removal of emerging organic pollutants by advanced oxidation processes (aops). (Doctoral), Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, Spain.

Ternes Thomas A., M., Martin, McDowell, Derek, Sacher, Frank, Brauch, Heinz-Jüergen, Heist-Gulde, Brigitte, Preuss, Gudrum, Wilme, Uwe, Zulei-Siebert, Nunette. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. Environmental Science and Technology, 36, 3855-3863.

DEGRADACIÓN DEL ÍNDIGO CARMÍN CON CATALIZADORES DE TiO2 DOPADO CON Gd3+, EVALUADA EN EL SUNTEST CPS+

M.C. Héctor Martínez García [52]
Dr. Durvel de la Cruz Romero[52]
Dr. José Ángel Colina Márquez[52]
M.C. Jorge Luis Domínguez Arvizu[52]

RESUMEN

Se empleó la fotocatálisis heterogénea para la degradación del índigo carmín (IC), mediante catalizadores de TiO_2 (Aereoxide P25, TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel y TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel con extracto de *Bougainvillea glabra*), además, se estudió el efecto del Gd^{3+} en los catalizadores. Asimismo, se determinaron las propiedades estructurales y morfológicas de los catalizadores por técnicas de caracterización: Difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa. Estas técnicas permitieron dilucidar el efecto de las propiedades en la degradación, llevada a cabo en un simulador solar SUNTEST CPS+; el catalizador B05Gd tuvo mayor actividad fotocatalítica al degradar en 45 minutos el 100 % de la molécula del IC, esta actividad se le atribuye al efecto del gadolinio (0.5 % peso) y al tamaño de cristal (13.60 nm).

INTRODUCCIÓN

La radiación solar en Tabasco, ha sido objeto de estudio mediante análisis estadísticos reportados por el SMN, AMEs, SMSE, NASA (Hernández-Escobedo, Rodríguez-García, Saldaña-Flores, Fernández-García, & Manzano-Agugliaro, 2015), sin embargo, cuantificar la radiación solar en la superficie de la tierra es una tarea compleja que se ha perfeccionado, integrando diversos parámetros como condiciones físicas y meteorológicas del sitio (Gutiérrez-Trashorras *et al.*, 2018). Además, aprovechar con

[52] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB.

eficiencia la energía solar presenta dificultades técnicas a pesar de las mejoras que se hacen continuamente a los procesos (Kabir, Kumar, Kumar, Adelodun, & Kim, 2018). Dentro de estos procesos, la fotocatálisis heterogénea ha cobrado interés para el tratamiento de aguas residuales (Borges *et al*., 2016).

Contaminación del agua

La contaminación del agua se produce por diversos productos, por ejemplo, de protección personal y farmacéuticos. Los afluentes en Tabasco equivalen a un tercio del agua total del territorio nacional (Cruz-Vázquez, 2003), las aguas residuales por lo general carecen de tratamientos adecuados para la eliminación de productos químicos, cuando estos desechos son vertidos en los cuerpos de agua producen efectos adversos para la salud humana(Santos *et al*., 2017), así como riesgos ecológicos a peces y vegetación (Lorenz, Haase, Januschke, Sundermann, & Hering, 2018).

Índigo carmín

El índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) es un colorante empleado en procesos industriales de teñido y manufactura de textiles. Se estima que el 30 % del colorante no se fija y se vierte en los cuerpos de agua (Manu, 2007), este compuesto puede permanecer en el medio ambiente durante largos periodos deteriorando la flora y fauna. El índigo carmín (IC) es cancerígeno, puede producir toxicidad reproductiva y problemas neurológicos (Mittal, Mittal, & Kurup, 2006), además, es altamente tóxico; puede causar irritaciones en la piel y ojos (Jenkins, 1978).

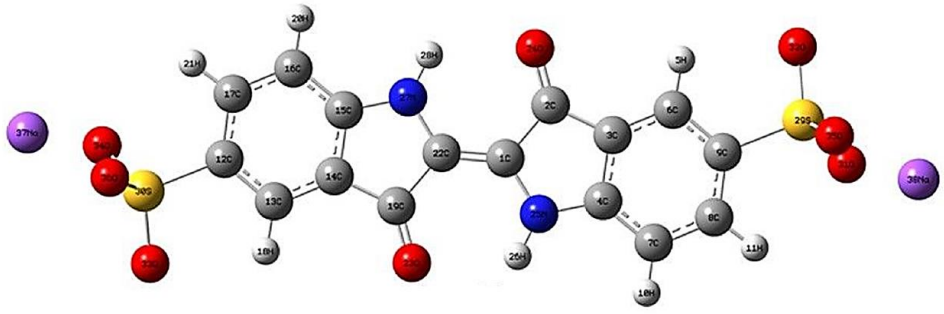


Figura 1. Representación de la molécula de índigo carmín (El-Mansy, 2017).

En la figura 1, se muestra la representación de la estructura optimizada del IC, los átomos de Na, C, O, H, N y S se muestran en color morado, gris, rojo, blanco, azul y amarillo, respectivamente.

Descontaminación del agua mediante procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en la generación de especies radicales hidroxilo (•OH), que son adecuados para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos a través de la mineralización, esta reactividad no selectiva es interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos. En la tabla 1, se muestran los potenciales de oxidación de distintas especies en agua.

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidación (eV)
Flúor (F_2)	3.03
Radical hidroxilo (•OH)	2.80
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Ion permanganato (MnO_4^-)	1.67

Como se observa después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más enérgico. En la tabla 2, se enumeran algunos tratamientos para la remoción de contaminantes mediante POA, que se han aplicado en plantas de tratamiento de aguas superficiales, subterráneas y residuales a nivel mundial. Los POA permiten la transformación química del contaminante (alta probabilidad de mineralización), son útiles para tratar contaminantes no eliminados por métodos convencionales. Recientes estudios se han enfocado en la búsqueda de catalizadores fotoactivos para el tratamiento de aguas y sistemas para la optimización de POA (Lofrano *et al.*, 2018).

Fotocatálisis de dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2), es un óxido de origen natural que se emplea para la fotocatálisis, en presencia de irradiación ultravioleta produce radicales •OH, en la figura 2 se representa la fotoactividad del TiO_2.

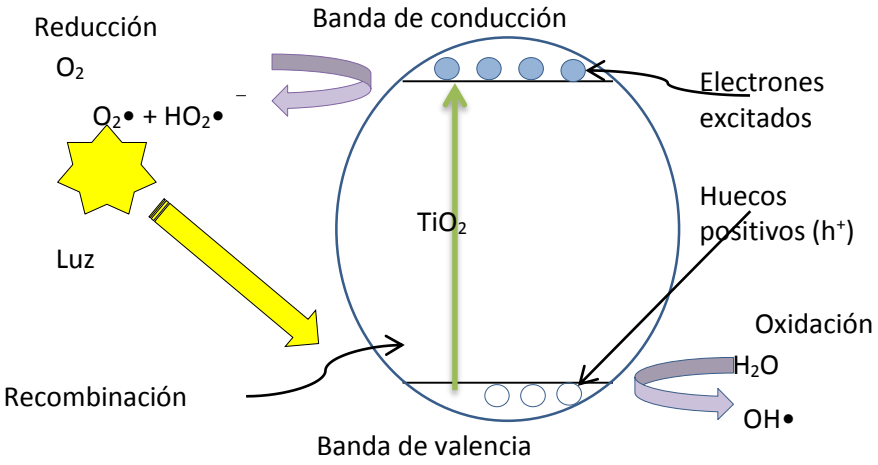


Figura 2. Esquema de la actividad fotocatalítica en el TiO_2 (M.A. Barakat, 2016).

El TiO_2 tiene un doble papel en el proceso de degradación de moléculas orgánicas: (I) absorbente y (II) reactor. La generación de radicales •OH de un semiconductor depende de la banda prohibida (E_g). En semiconductores inorgánicos la E_g se define como la brecha existente entre el máximo nivel de la banda de valencia (BV) y el mínimo de banda de conducción (BC).

La fotocatálisis solar heterogénea tiene aplicaciones para la degradación de tintas, pesticidas, vinazas diluidas, compuestos clorados y contaminantes emergentes, sin embargo, la mayoría de los estudios se han realizado con catalizadores de TiO_2 comercial y con lámparas UV. Esto representa una limitación para la aplicación de la fotocatálisis a gran escala. El TiO_2 se puede sintetizar a través de diversos métodos como sol-gel, microondas, hidrotérmicos, electroquímicos y solvotermal.

Síntesis de TiO_2 empleando extracto de plantas

Recientemente se han propuesto mecanismos para la formación de nanopartículas de TiO_2 utilizando extracto de plantas para la deshidratación de $TiO(OH)_2$, donde los compuestos fenólicos presentes en el extracto se comportan como catalizador en la reacción y ayudan a la condensación de TiO_2 (figura 3).

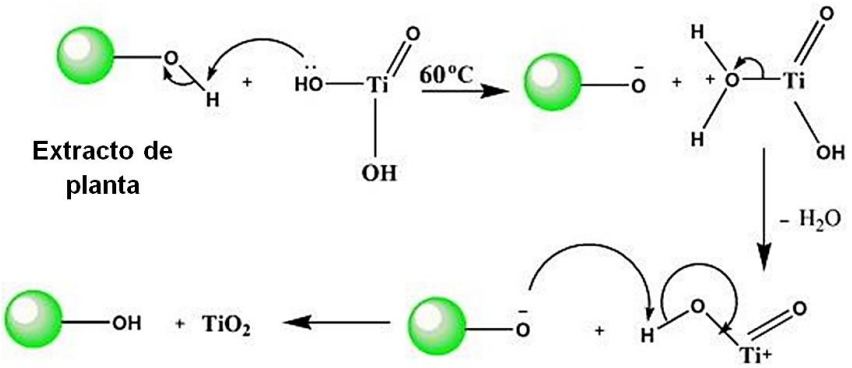


Figura 3. Mecanismo para la formación de nanopartículas de TiO_2 (Tahir *et al.*, 2016).

TiO_2 dopado con gadolinio

El TiO_2 se puede modificar con metales de transición como el gadolinio, estos materiales modificados se han aplicado en áreas de fotoenergía y fotocatálisis, la mayoría de los materiales de TiO_2-Gd exhiben un mejor desempeño en varios procesos fotoenergéticos ante los no modificados de TiO_2 (Zalas, 2014). En la figura 5, se representa la fase anatasa y la sustitución de un átomo de titanio por uno de gadolinio. Los átomos de O, Ti y Gd en color rojo, azul y verde, respectivamente.

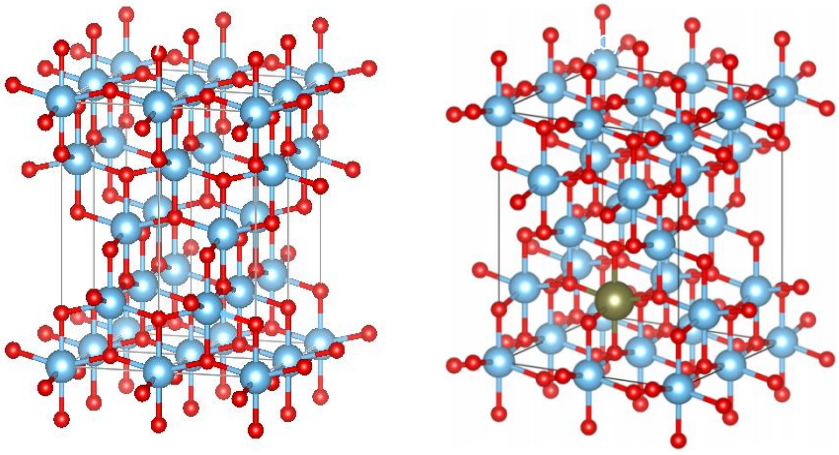


Figura 4. Esquema de la (a) celda unitaria de anatasa y (b) anatasa dopada con Gd^{3+} (Chen *et al*., 2012).

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar fotocatalizadores a partir de TiO_2 dopado con Gd^{3+} y evaluar el efecto de la degradación de índigo carmín en el simulador solar SUNTEST CPS+.

Objetivos específicos

Sintetizar TiO_2 por el método sol-gel y determinar el efecto del gadolinio en 0.3 y 0.5 % peso.

Impregnar Aereoxide P25 con gadolinio: determinar el efecto de la variación de los contenidos 0.3 y 0.5 % peso Gd^{3+}.

Caracterizar los fotocatalizadores; Difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa.

Evaluar la degradación fotocatalítica del índigo carmín en el reactor solar SUNTEST CPS+.

MATERIALES Y MÉTODO

Síntesis de TiO_2 por el método sol-gel

Para la obtención de TiO_2 por el método sol-gel, se emplearon como precursores: Butóxido de titanio ($C_{16}H_{34}O_4Ti$, 97.0 %, Sigma-Aldrich), 1-butanol ($C_4H_{10}O$, 99.9 %, Baker), agua bidestilada y ácido acético ($C_2H_4O_2$, 99.7 %, Sigma-Aldrich). La estequiometria empleada fue de 8:1 agua-butóxido de titanio y 1:16 de butanol-agua, el ácido acético se agregó para controlar el pH, a temperatura y presión normales.

Síntesis de Aereoxide P25 impregnado con gadolinio

Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener los catalizadores P03Gd y P05Gd con 0.3 y 0.5 % peso de Gd, respectivamente. Se disolvió el nitrato de gadolinio en agua, se mezcló con el Aereoxide P25 y se mantuvo en agitación durante tres horas, después se evaporo el agua en el rotavapor y se calcinó a 500 ºC.

Síntesis de TiO_2 con extracto de *Bougainvillea glabra*

En este trabajo se empleó un método para la síntesis de TiO_2 con extracto de *Bougainvillea glabra*, con base en reportes de Negar y colaboradores donde se usó extracto de plantas (alcea y tomillo) para obtener TiO_2 (Arabi, Kianvash, Hajalilou, Abouzari-Lotf, & Abbasi-Chianeh, 2018)

RESULTADOS

Se determinó la composición, estructura y propiedades del catalizador (fases cristalinas, tamaño de cristalito, área específica, diámetro de poro, *band gap*) que permiten correlacionar qué papel juegan en la degradación fotocatalítica del índigo carmín.

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX), se utilizó para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores P (Aereoxide P25), S (TiO_2 sol-gel) y B (TiO_2 con extracto de *Bougainvillea glabra*).

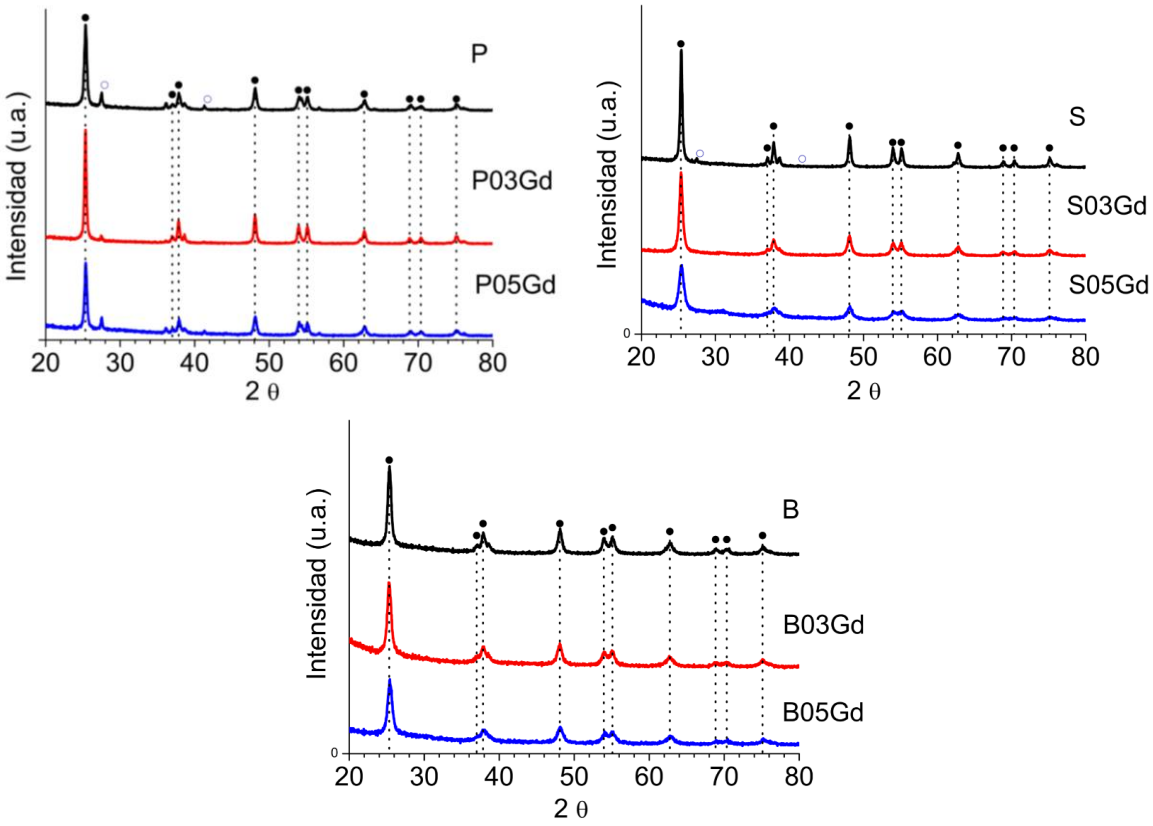


Figura 6. Patrones de difracción de los catalizadores de las series (a) P, (b) S y (c) B.

También se determinó el tamaño de cristalito promedio (t) del pico más intenso (25.42 º) con la ecuación de Scherrer, ecuación (1), los resultados se muestran en la tabla 2.

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \qquad (1)$$

Tabla 2. Tamaño de cristal.

Catalizador	Tamaño (nm)
P	23.27

P03Gd	32.36
P05Gd	24.61
S	24.01
S03Gd	16.95
S05Gd	14.44
B	16.73
B03Gd	14.85
B05Gd	13.60

Fisisorción de nitrógeno

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, los catalizadores de las series S, P y B, presentan estructuras porosas que corresponden a isotermas tipo IV, asociado a materiales mesoporosos, con diámetro de poros entre 2 y 50 nm.

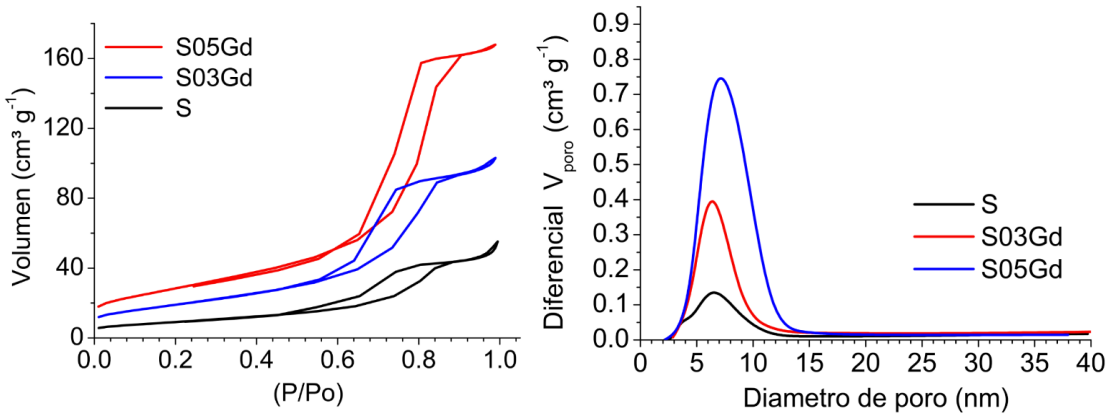


Figura 7. (a) Lazos de histéresis y (b) diámetro de poro del catalizador S.

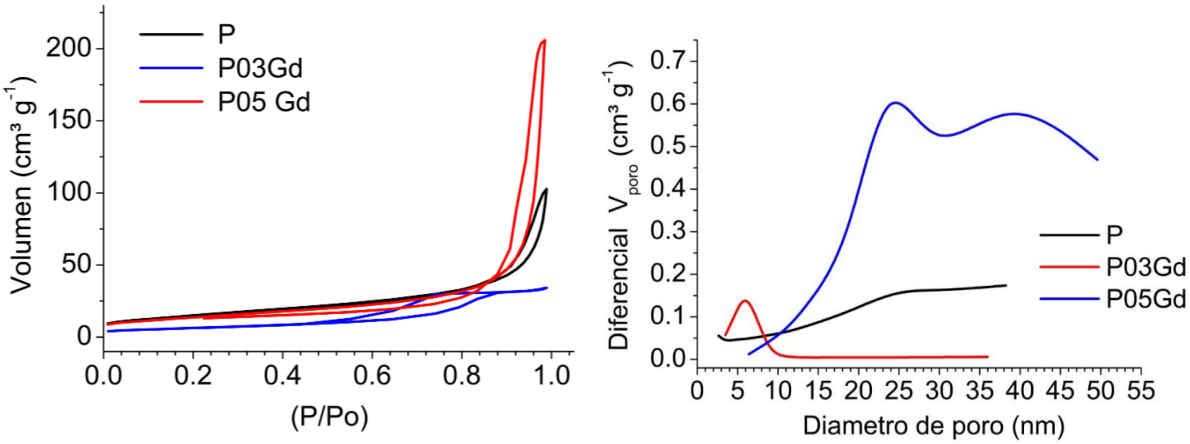


Figura 8. (a) Lazos de histéresis y (b) diámetro de poro del catalizador P.

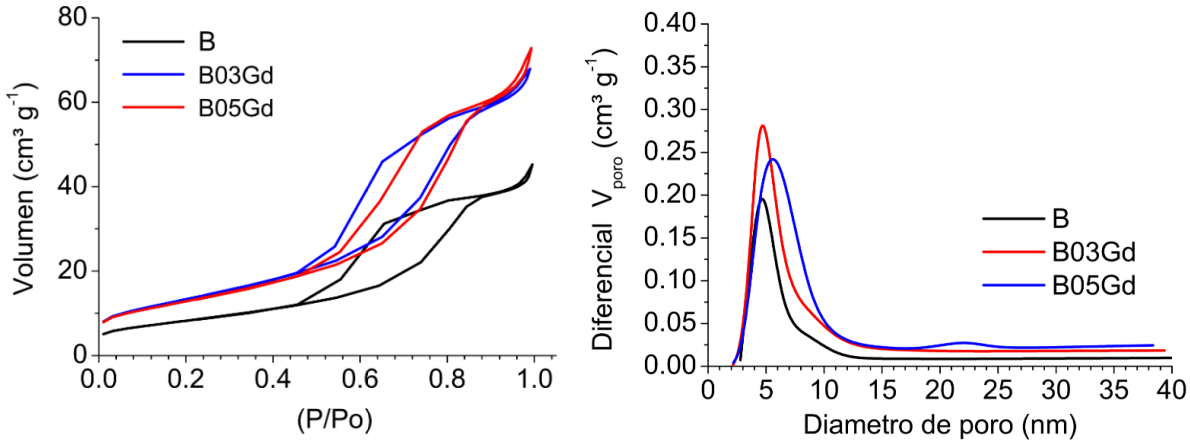


Figura 9. (a) Lazos de histéresis y (b) diámetro de poro del catalizador B.

Espectroscopía UV-Vis

Se determinó el *band gap* de los materiales mediante la evaluación de la función de Kubelka-Munk, en la figura 10, se muestra la evaluación de la función para semiconductores con transición indirecta.

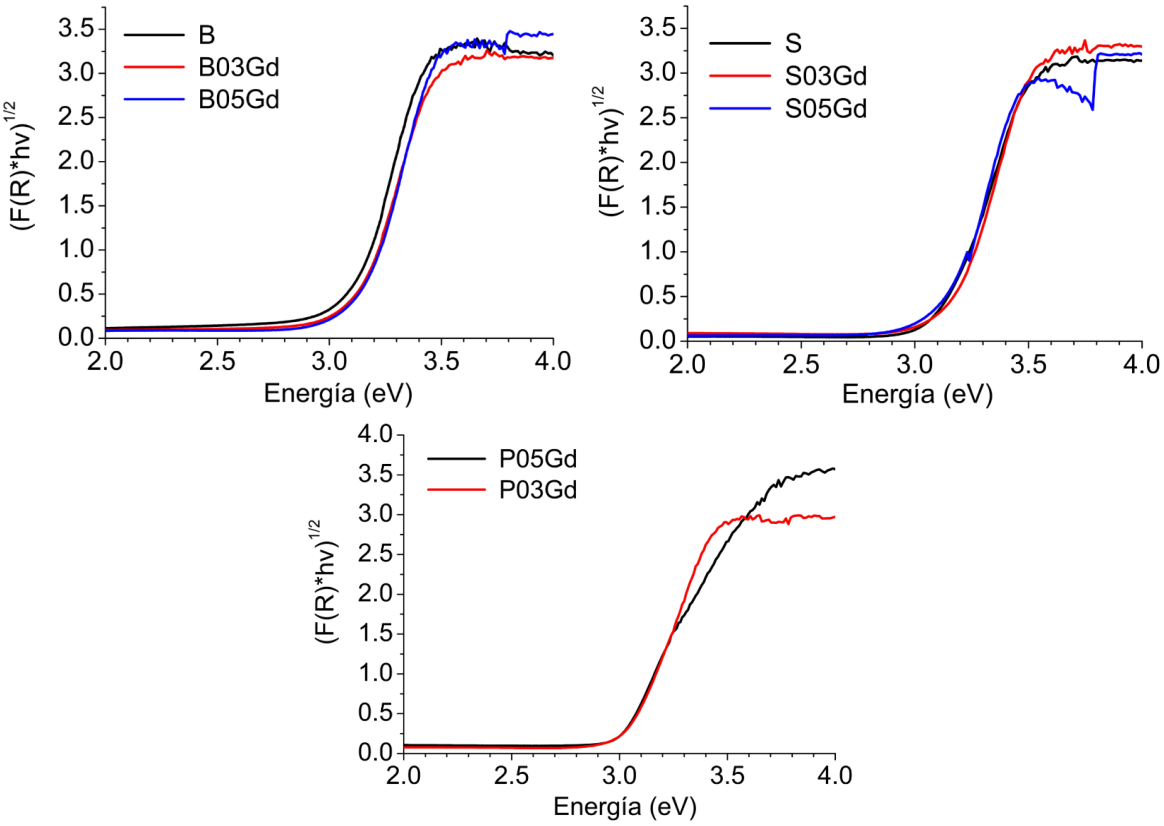


Figura 10. *Band gap* de los fotocatalizadores de la series (a) B, (b) S y (c) P.

Tabla 3. *Band gap* de fotocatalizadores.

Catalizador	Band gap (eV)
P	3.20
P03Gd	3.03
P05Gd	2.96
S	3.12
S03Gd	3.15
S05Gd	3.14
B	3.08
B03Gd	3.10
B05Gd	3.13

Degradación del índigo carmín

La degradación del IC se llevó a cabo en el simulador solar SUNTEST CPS+, previo a la reacción se hicieron pruebas de adsorción del IC en los catalizadores durante 30 minutos, después se inició la reacción y tomaron muestras cada 15 minutos para el seguimiento de la degradación mediante la concentración determinada por espectroscopía UV-Vis en modo absorbancia (611 nm), los resultados obtenidos se muestran en la figura 11, donde C_0 es la concentración inicial y C la concentración del índigo carmín. Los catalizadores empleados fueron: (P) Aereoxide P25, (S) TiO_2 sol-gel y (B) TiO_2 con extracto de *Bougainvillea glabra,* con variaciones en el contenido de Gd.

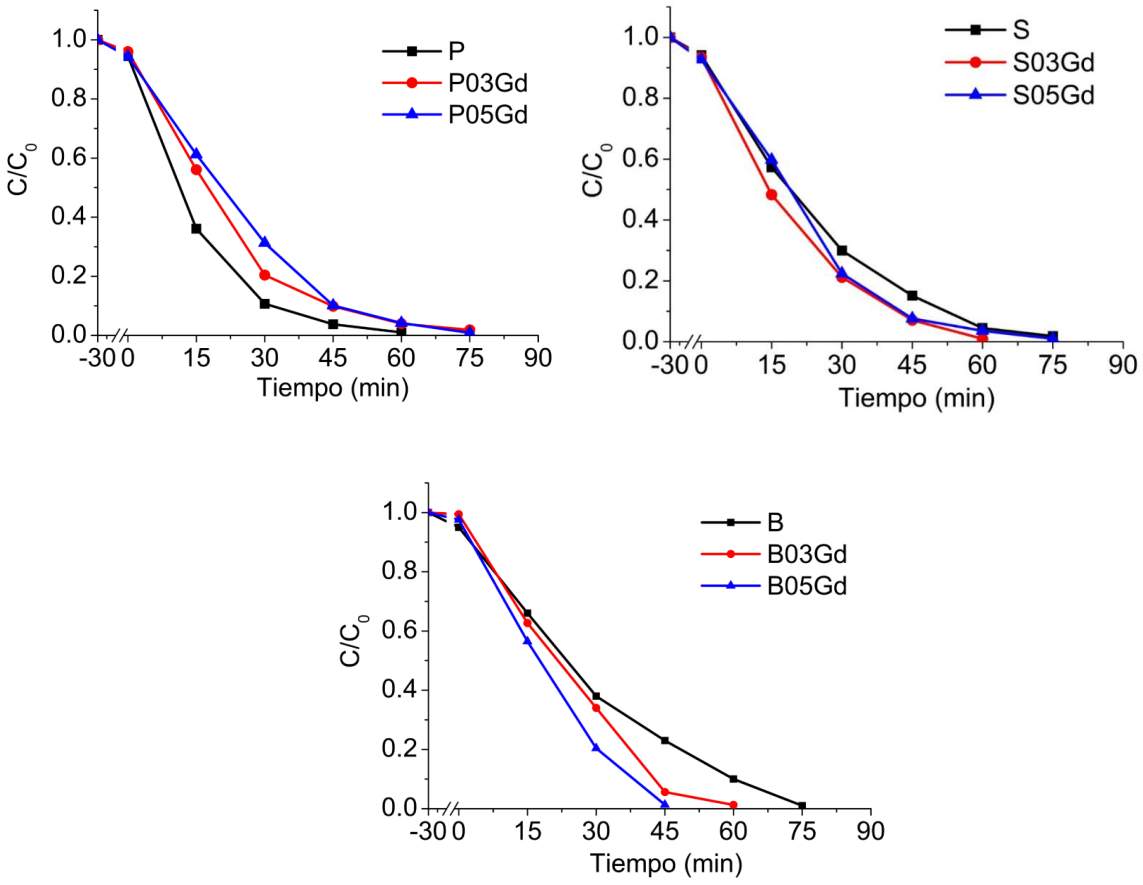


Figura 11. Degradación del índigo carmín de los catalizadores P, S y B.

DISCUSIÓN

La determinación de los picos de difracción se comparó con la fase anatasa (tarjeta JCPDS 21-1272) y con la fase rutilo (tarjeta JCPD 21-1276). En la figura 6, los picos característicos del Gd o Gd_2O_3 no se observaron en el patrón de DRX, debido al bajo contenido de ion Gd. Además, se observa en la figura 31b, que los iones lantánidos tienen un efecto inhibidor sobre la transformación de la fase anatasa (Cai *et al*., 2008). La disminución de las intensidades después del dopaje, se atribuye a las interacciones repulsivas entre los iones dopantes que previenen la coalescencia de los nanocristales e inhibe el crecimiento por la distorsión de la red causada por el desplazamiento de los sitios Ti^{4+} por Gd^{3+} (Mandari, Police, Do, Kang, & Byon, 2018).

En fisisorción de nitrógeno para el catalizador S (figura 7a), se presenta un lazo de histéresis tipo H2, asociado a geometría de poro tipo tintero, se observa que la condensación capilar ocurre a presión relativa de 0.67 y 0.84, asimismo, para el catalizador S03Gd, se aprecia una inclinación regular a lo largo de la curva limite ascendente, en contraste a la curva limite descendente (CLD) que muestra una inclinación más vertical con caída abrupta de presión entre 0.65-0.70. Para el catalizador S05Gd, se tiene un lazo de histéresis H1 los CLD y CLA están delimitados por líneas muy verticales y paralelas, características de absorbentes conformados por poros con geometría cilíndrica o cuasi-cilíndricas, típico de un compuesto de partículas esféricas homogéneas (Guo *et al*., 2018).

El valor del *band gap* se determinó mediante la pendiente de la curva. Para los catalizadores de la serie B (figura 10a) el valor del *band gap* se encuentra entre 3.08 y 3.13 eV, se observa que la presencia de gadolinio no contribuye para la reducción de la brecha. Para la serie S (figura 10b), el valor de *band gap* se encuentra entre 3.12 y 3.15 eV. Para los catalizadores P (figura 10c) los valores de *band gap* se encuentran entre 2.96 y 3.03 eV.

En la evaluación de la degradación del IC, para los catalizadores de la serie de P (figura 11a), se observa que en los primeros 30 minutos (prueba de oscuridad) los catalizadores adsorbieron aproximadamente el 4 % de la masa inicial, la degradación

se completó en 60-75 min, el efecto del dopante no contribuyó en la degradación del índigo carmín y esto se debe a que la fase anatasa que es la más activa se inhibe debido a la presencia de Gd (Hanaor & Sorrell, 2011), en su estructura como se observa en los patrones DRX. En la figura 11b se muestra la evaluación de los catalizadores S, durante la adsorción en oscuridad se observa que aproximadamente el 7 % de IC se adsorbe en el catalizador; la degradación se completó entre 60-75 minutos, siendo el catalizador S03Gd el catalizador que degradó en menor tiempo (60 minutos). Los catalizadores de la serie B (figura 11c), adsorbieron alrededor de 3 % de la masa inicial de IC, comparado a los demás catalizadores la adsorción fue menor debido a que estos catalizadores tienen menor volumen y diámetro de poro, la degradación se llevó a cabo entre 45-75 minutos, siendo el catalizador B05Gd el catalizador que degrado en menor tiempo (45 minutos).

CONCLUSIONES

Se sintetizó TiO_2 por el método sol-gel y se impregnó con Gd^{3+} el catalizador Aereoxide P25 (P). Las fases cristalinas presentes en los catalizadores de la serie Aereoxide P25 (P) fueron anatasa y rutilo como era de esperarse; mientras que en los catalizadores de TiO_2 sintetizados por el método sol-gel (S) y modificados con extracto de *Bougainvillea glabra* (B) y dopados con gadolinio solo se obtuvo la fase anatasa, quedando demostrado que tanto el dopante como el extracto inhibe la transformación hacia la fase rutilo, lo cual ha sido conveniente en la actividad fotocatalítica.

La evaluación fotocatalítica del índigo carmín muestra que el catalizador con mayor actividad fotocatalítica es el B05Gd, alcanzando a degradar el 100 % en 45 minutos. Esta mayor actividad se atribuye a las propiedades que confieren tanto el método de síntesis como el dopante (Gadolinio), así como al tamaño de cristal (13.60 nm).

REFERENCIAS

Arabi, N., Kianvash, A., Hajalilou, A., Abouzari-Lotf, E., & Abbasi-Chianeh, V. (2018). A facile and green synthetic approach toward fabrication of Alcea- and Thyme-stabilized

TiO_2 nanoparticles for photocatalytic applications. Arabian Journal of Chemistry. doi: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.03.014

Borges, M. E., Sierra, M., Méndez-Ramos, J., Acosta-Mora, P., Ruiz-Morales, J. C., & Esparza, P. (2016). Solar degradation of contaminants in water: TiO_2 solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials. Solar Energy Materials and Solar Cells, 155, 194-201. doi: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.06.010

Cai, H., Liu, G., Lü, W., Li, X., Yu, L., & Li, D. (2008). Effect of Ho-doping on photocatalytic activity of nanosized TiO_2 catalyst. Journal of Rare Earths, 26(1), 71-75. doi: https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60040-X

Cruz-Vázquez, L. d. l. B.-S., Manuel E.; Fuente -Gutiérrez, José del C. de la; Garrido-Pérez, Silvia M. G.; Piña-Gutiérrez, Olga E. (2003). Calidad del agua en Tabasco. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48709106.

Chen, W., Yuan, P., Zhang, S., Sun, Q., Liang, E., & Jia, Y. (2012). Electronic properties of anatase TiO_2 doped by lanthanides: A DFT+U study. Physica B: Condensed Matter, 407(6), 1038-1043. doi: https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.085

El-Mansy, M. A. M. (2017). Quantum chemical studies on structural, vibrational, nonlinear optical properties and chemical reactivity of indigo carmine dye. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 183, 284-290. doi: https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.047

Guo, X., Rao, L., Wang, P., Wang, C., Ao, Y., Jiang, T., & Wang, W. (2018). Photocatalytic properties of P25-doped TiO_2 composite film synthesized via sol–gel method on cement substrate. Journal of Environmental Sciences, 66, 71-80. doi: https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.029

Gutiérrez-Trashorras, A. J., Villicaña-Ortiz, E., Álvarez-Álvarez, E., González-Caballín, J. M., Xiberta-Bernat, J., & Suarez-López, M. J. (2018). Attenuation processes of solar radiation. Application to the quantification of direct and diffuse solar irradiances on horizontal surfaces in Mexico by means of an overall atmospheric transmittance.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 93-106. doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.042

Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials Science, 46(4), 855-874. doi: 10.1007/s10853-010-5113-0

Hernández-Escobedo, Q., Rodríguez-García, E., Saldaña-Flores, R., Fernández-García, A., & Manzano-Agugliaro, F. (2015). Solar energy resource assessment in Mexican states along the Gulf of Mexico. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43, 216-238. doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.025

Jenkins, C. L. (1978). Textile dyes are potential hazards. Journal of Environmental Health, 40(5), 256-263.

Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., & Kim, K.-H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, 894-900. doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094

Lofrano, G., Libralato, G., Casaburi, A., Siciliano, A., Iannece, P., Guida, M., . . . Carotenuto, M. (2018). Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. Science of The Total Environment, 624, 461-469. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.145

Lorenz, A. W., Haase, P., Januschke, K., Sundermann, A., & Hering, D. (2018). Revisiting restored river reaches – Assessing change of aquatic and riparian communities after five years. Science of The Total Environment, 613-614, 1185-1195. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.188

M.A. Barakat, R. K. (2016). Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles Degradation of Pollutants in Wastewater

Mandari, K. K., Police, A. K. R., Do, J. Y., Kang, M., & Byon, C. (2018). Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO_2: Defect mediated improved charge transfer

for enhanced photocatalytic hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 43(4), 2073-2082. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.050

Manu, B. (2007). Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater. Coloration Technology, 123(3), 197-202. doi: 10.1111/j.1478-4408.2007.00080.x

Mittal, A., Mittal, J., & Kurup, L. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. Journal of Hazardous Materials, 137(1), 591-602. doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.047

Santos, R., Joyeux, A., Besnard, A., Blanchard, C., Halkett, C., Bony, S., . . . Devaux, A. (2017). An integrative approach to assess ecological risks of surface water contamination for fish populations. Environmental Pollution, 220, 588-596. doi: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.007

Tahir, K., Ahmad, A., Li, B., Nazir, S., Khan, A. U., Nasir, T., . . . Raza, M. (2016). Visible light photo catalytic inactivation of bacteria and photo degradation of methylene blue with Ag/TiO_2 nanocomposite prepared by a novel method. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 162, 189-198. doi: https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.06.039

Zalas, M. (2014). Gadolinium-modified titanium oxide materials for photoenergy applications: a review. Journal of Rare Earths, 32(6), 487-495. doi: https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60097-1

LA ESPECTROSCOPÍA DE ELECTRONES AUGER EN EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN

Carlos R. Beltrán Moha[53]

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la definición estándar, la corrosión es el deterioro de un material y sus propiedades producido por la reacción entre el material, usualmente un metal, y su medio ambiente. Debido a que la única manera que tiene un material de interactuar con su medio ambiente es a través de su superficie, es claro que la rama de las ciencias que examina las superficies y las reacciones que en ellas ocurren deben ser importante la corrosión. Tradicionalmente, la corrosión ha sido campo fértil de estudio con técnicas electroquímicas por varias generaciones de científicos. Pero si de lo que se trata es entender el inicio y la prevención del deterioro de un material en su medio ambiente, entonces debemos ir más allá de las tradicionales pruebas electroquímicas. El acceso a espectrómetros comerciales de varias técnicas de superficies, como la Espectroscopía de Electrones Auger (AES) y la Espectroscopía de Fotoemisión de rayos-X (XPS), abrió una nueva y completa rama de investigación en corrosión y con mucha más profundidad en el entendimiento de los mecanismos de la misma. Hoy día, los métodos de análisis de superficies en sus diferentes formas siguen siendo ampliamente utilizados para examinar y resolver problemas de corrosión (Cova Caiazzo y col., 2018; Hesamedini, Ecke y Bund, 2018; Qin y col., 2018; Racz y col., 2017; Winiarski y col., 2018).

Las técnicas de superficie nos proporcionan información acerca de la composición química y de la estructura de la superficie del metal corroído y esto ayuda a reducir las especulaciones acerca de la interpretación de los resultados electroquímicos. Por lo anterior la combinación de estudios electroquímicos y de superficie, ha conducido hacia mejores experimentos y a una mutua confirmación de los resultados obtenidos en ambos campos. Existen muchos indicios para pensar que tal uso se incrementará con el

[53] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco-DACB. carlos.beltran@ujat.mx.

tiempo y de que muy pronto los métodos de análisis de superficies formarán parte de la colección de técnicas que regularmente se aplican en los estudios de la corrosion.

LA ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

Esta espectroscopía es una de las técnicas analíticas sensibles a superficies más extensamente usadas y capaz de proporcionarnos la composición elemental de las capas atómicas más externas de un sólido. Esta técnica utiliza electrones, rayos-X o iones como fuentes de excitación y la información química de la superficie se deriva de un análisis de la energía de los electrones emitidos por la misma.

La espectroscopia de electrones Auger involucra medidas precisas de los electrones secundarios emitidos como función de su energía cinética. Los electrones Auger son característicos del elemento específico que los emite y, por lo tanto, útiles para el análisis cualitativo. Fueron descubiertos por Pierre Auger en 1925 (Auger, P., 1925) y la utilidad de la técnica para el análisis de superficies fue demostrada hasta 1968. Desde entonces, numerosos avances en los métodos experimentales, interpretaciones de espectros, técnicas de manipulación de datos y diversificación en los campos de aplicación han hecho de la espectroscopia de electrones Auger una efectiva técnica para el análisis de superficies.

Los electrones Auger son producidos siempre que radiación incidente -fotones, electrones, iones o átomos neutros- interactúen con un átomo con una energía que exceda a la necesaria para remover un electrón de sus capas internas. Esta interacción deja el átomo en un estado excitado con un hueco, es decir, con un electrón menos en una capa interna. Estos átomos excitados son inestables y la desexcitación ocurre inmediatamente resultando la emisión de un fotón de rayos-X o de un electrón, el llamado electrón Auger. La figura 1 ilustra este proceso con rayos-X incidentes.

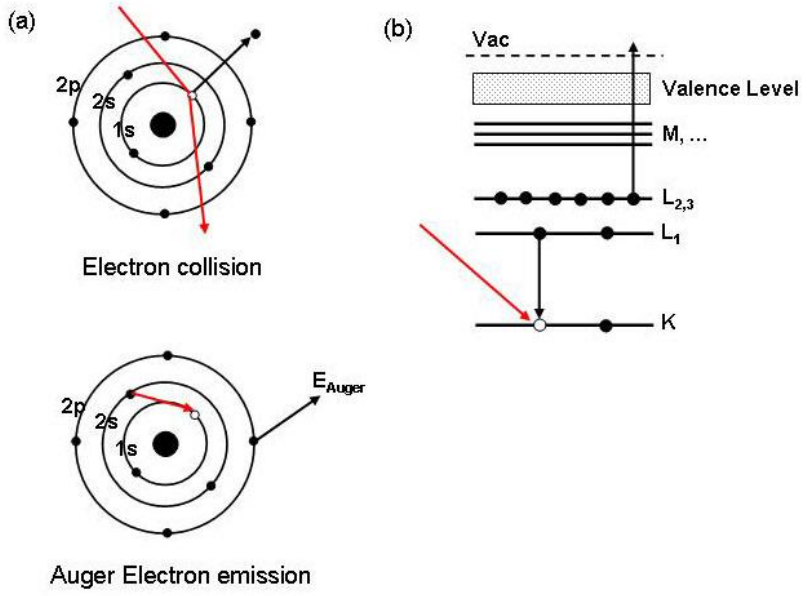


Figura 1. Proceso de emisión de un electrón Auger.

Cuando el fotón es absorbido por un electrón del nivel interno 1s (electrón K en la figura 1b), es emitido por el átomo excitado y se le llama fotoelectrón. El átomo con un electrón faltante en su nivel 1s es inestable y la relajación ocurre inmediatamente con la transición de un electrón del nivel 2s (electrón L_1 en la figura 1b) y la emisión de un electrón del nivel 2p, el electrón Auger. La emisión del electrón ocurriría con una energía característica EK-EL2,3 para la transición mostrada en la figura 1b. La transición Auger está caracterizada por la localización de un hueco inicial y la localización de dos huecos finales. Para la generación de un electrón Auger se requiere la participación de, al menos, tres electrones, por lo que el hidrógeno y el helio no pueden ser detectados por AES.

Todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, tienen rendimientos Auger, con los más altos para los elementos menos pesados (Z = 35) con lo que resulta que la espectroscopia Auger es una técnica muy sensible en la detección de elementos ligeros. La excitación primaria se logra usando electrones de 1 a 10 keV. La facilidad de generar electrones utilizando corrientes de 0.5 a 5 □A y la posibilidad de enfocarlos y

deflectarlos son de las principales ventajas de usar haces de electrones como modo de excitación primaria. A este respecto, las imágenes logradas con los electrones secundarios se usan para localizar las posiciones de interés en la superficie de la muestra y para complementar las imágenes Auger elementales.

La emisión de electrones Auger puede también ser estimulada por iones de argón (Ar), como los que se utilizan para la erosión iónica de superficies sólidas, en conjunto con ésta y otras técnicas de análisis de superficies. La figura 2 muestra el modo típico en que se presenta un espectro de electrones Auger.

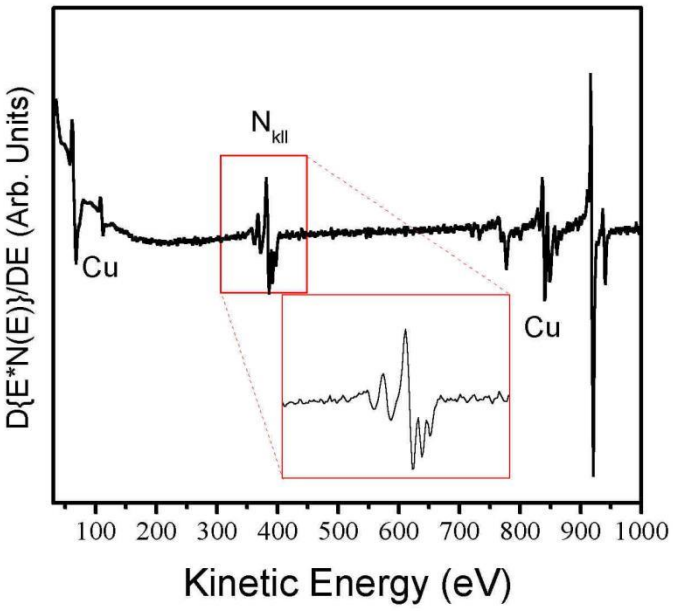


Figura 2. Espectro de electrones Auger de una muestra de nitruro de cobre, Cu_3N, mostrando picos del nitrógeno y del cobre.

La distribución de la energía de los electrones N(E), se obtuvo en una muestra de nitruro de cobre, Cu_3N. Los picos correspondientes a los electrones Auger son visibles con una amplificación del espectro N(E) X 10. Aun así, estos picos son relativamente pequeños debido a que solamente el 0.1% de la corriente total, corresponde a los electrones Auger. El problema de una pequeña señal embebida en un fuerte ruido originado por los electrones secundarios se resuelve al realizar la derivación electrónica

de la distribución de energía encontrada: dN(E)/dE. Las alturas de los picos tomadas de la parte más alta a la más baja en espectro de las derivadas y las áreas bajo las curvas del espectro sin derivar son proporcionales a los electrones Auger.

La información espectral contenida en un espectro Auger es representativa, en gran medida, de una región de 0.5 a 3 nm de la superficie. El análisis cuantitativo puede ser realizado a través de rendimientos Auger calculados a partir de primeros principios (distribución de energía de los electrones, profundidad de escape, efectos químicos y otros), por comparación con estándares o usando factores de sensibilidad elemental derivados experimentalmente.

INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA

La instrumentación típica utilizada en la espectroscopía Auger incluye un cañón de electrones para la excitación electrónica primaria, un espectrómetro de electrones para el análisis de las energías de los electrones secundarios, un detector de electrones secundarios para la formación de imágenes, un dispositivo para la manipulación de las muestras y un cañón de iones para remover átomos de la superficie por erosión iónica. El dispositivo para muestras y los componentes opto electrónicos e iónicos se mantienen a ultra-alto vacío por un sistema que es capaz de alcanzar y mantener presiones de hasta 10^{-10} torr. La instrumentación necesaria para obtener un espectro Auger se ilustra en la figura 3.

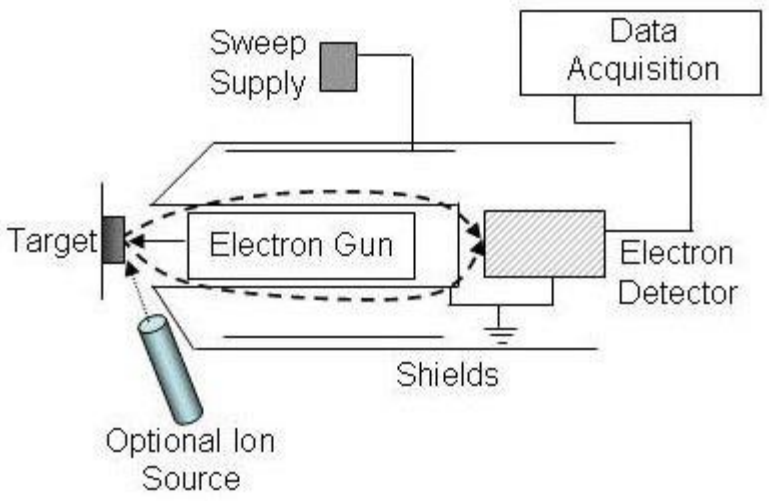


Figura 3. Instrumentación de un espectómetro Auger.

La parte más importante del espectrómetro lo constituye el analizador de espejo cilíndrico (CMA). En él, un cañón de electrones, localizado coaxialmente al detector/analizador, nos proporciona los electrones de excitación. Una porción de los electrones dispersados por la superficie entra por la apertura del CMA y atraviesan el espacio entre los cilindros interno y externo del mismo. Un voltaje negativo aplicado al cilindro externo dirige a los electrones de una energía específica hacia el eje del analizador y esto nos permite colectarlos en un electromultiplicador.

La cantidad de átomos examinados con la espectroscopia Auger es pequeño comparado con los que examinan otras técnicas como la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) o volumétricas como la difracción de rayos-X o la microsonda atómica y ésto limita la sensibilidad de la técnica; ésta varía de 0.01 a 0.1% para la mayoría de los electrones y es relativamente baja.

Además, como ya se mencionó anteriormente, la técnica es insensible al hidrógeno y el helio debido a que el proceso Auger involucra a 3 electrones por lo que si, por ejemplo, en algún problema de corrosión se pretende distinguir entre un óxido y un hidróxido de un elemento M dado como posibles componentes de una superficie, será necesario buscar posibles alternativas tales como espectros en regiones con diferencias en las concentraciones elementales relativas M:O.

Actualmente se pueden encontrar espectrómetros Auger operando en México, en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en el CINVESTAV, en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, entre otras.

REFERENCIAS

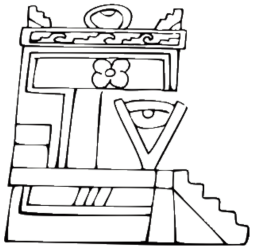
Auger, P. (1925). J. Phys. Radium, 6, 20.

Cova Caiazzo, F., Brambilla L., Montanari A. y Mischler S. (2018). Chemical and morphological characterization of commercial tinplate for food packaging. Surface and Interface Analysis, 50(4), 430-440.

Hesamedini, S. Ecke, G. y Bund, A. (2018). Structure and formation of trivalent chromium conversion coatings containing cobalt on zinc plated steel. Journal of the Electrochemical Society, 165(10), C657-C669.

Racz y col. (2017). Corrosion resistance of nanosized silicon carbide-rich composite coatings produced by noble gas ion mixing. Applied Materials & Interfaces, 9(51), 44892-44899.

Winiarski, J. y col. (2018). XPS and FT-IR characterization of selected synthetic corrosion products of zinc expected in neutral environment containing chloride ions. Journal of Spectroscopy, 2018, 1-14.



Difusión y Divulgación
Científica y Tecnológica

José Manuel Piña Gutiérrez
Rector

Raúl Guzmán León
Secretario de Investigación, Posgrado y Vinculación

Andrés González García
Director de Difusión y Divulgación Científica y Tecnológica

Calíope Bastar Dorantes
Jefa del Departamento Editorial de Publicaciones No Periódicas

Esta obra se terminó de editar el 06 de noviembre de 2019, en la División Académica de Ciencias Básicas, ubicada en Carr. Cunduacán-Jalpa, Km.1, Colonia Esmeralda, C.P 86690. Cunduacán, Tabasco, México. El cuidado estuvo a cargo de los coordinadores y del Departamento Editorial de Publicaciones No Periódicas de la Dirección de Difusión y Divulgación Científica y Tecnológica de la UJAT.