

***MEMORIAS DEL
“VII CONGRESO DE LA RED
LATINOAMERICANA DE CIENCIAS
AMBIENTALES”***

COMISIÓN CIENTÍFICA DE QUÍMICA

ISBN: 978-9968-641-26-5

Contenido

Q.1.O. Cinética de la biosíntesis de nanopartículas de plata con <i>Bacillus subtilis</i> .	1132
Introducción	1132
Metodos	1133
Resultados	1134
Conclusiones	1139
Bibliografía	1140
Q.2.O. Síntesis de nuevos inhibidores de la enzima 5alfa-reductasa basados en el esqueleto del pregnano con un grupo éster en C-21 aplicando química verde.....	1141
Cáncer de prostata	1141
Metodología	1142
Síntesis clásica	1142
Síntesis verde	1142
Resultados	1145
Resultados espectroscópicos	1145
Metodos de purificación y rendimientos de la ruta 1	1146
Metodos de purificación y rendimientos de la ruta 2	1147
Discusion	1147
Conclusiones	1147
Bibliografía	1148
Q.3.P. Modelación SIG y GAM para el análisis de las concentraciones de PT y NT en sistemas lóticos del departamento de Canelones (Uruguay).....	1149
Resumen	1149
Introducción	1150
Aportes de nutrientes a sistemas acuáticos	1150
Estimación de aportes de nutrientes en sistemas lóticos.....	1151
Metodología	1151
Área de estudio	1151
Modelación	1152
Variables predictoras y variables respuesta	1153
Modelación GAM	1153
Discusion y Conclusiones	1156
Bibliografía	1158
Q.4.O. El papel de la química analítica en las ciencias ambientales.....	1161
<i>Memorias VII Congreso de la Red Latinoamericana de Ciencias Ambientales</i>	1116

Resumen	1161
Abstract.....	1162
Introduccion	1162
Fundamentacion	1163
Principios básicos de la química analítica	1165
Metodologia	1165
Parte experimental.....	1166
Conclusiones	1168
Bibliografia	1169
Q.5.O. Efecto del ph y tamaño de partícula en la remoción del colorante aniónico rojo 40 sobre cascarilla de arroz	1170
Introduccion	1170
Materiales y metodos.....	1171
Resultados y discusion de resultados	1171
Conclusion	1172
Bibliografia	1173
Q.6.O. Captura de CO2 en polvos de óxidos metálicos preparados por los métodos de combustión y calcinación para mitigar los niveles actuales de emisiones atmosféricas.....	1174
Resumen	1174
Introduccion	1175
Experimental.....	1176
Resultados y discusion	1177
Conclusiones	1179
Agradecimientos	1180
Bibliografia	1180
Q.7.O. Análisis de la degradación de penta y hexa BDE a la molécula tetra bromada en lixiviados de un relleno sanitario del Valle de México	1182
Resumen	1182
Abstract.....	1183
Introduccion	1183
Objetivo.....	1184
Metodologia	1184
Extracción de PBDEs de muestras de lixiviados.....	1185
Caracterización y cuantificación de PBDEs por CG-EM	1186

Correlación de los datos de concentración	1187
Resultados	1187
Conclusiones	1189
Agradecimientos	1190
Bibliografía	1190
Q.8.O. Dinámica del azufre y su relación con la actividad volcánica en arroyos del parque nacional izta-popo y la zona de influencia	1191
Introduccion	1191
Historia de la actividad reciente del Popocatepetl.....	1192
Azufre en la Naturaleza	1193
area de Estudio.....	1195
Metodos	1196
Resultados	1197
Discusion de Resultados	1200
Conclusiones	1201
Bibliografía	1201
Q.9.O. Sinergia en la aplicación simultánea de procesos de oxidación avanzada para la degradación del índigo carmín	1203
Synergistic effects between the simultaneous applications of three advanced oxidation processes for the degradation of indigo carmine	1203
Resumen	1203
Abstract.....	1203
Introduccion	1204
Objetivo.....	1205
Metodologia	1205
Metodología para Sonólisis/Fotocatálisis	1207
Metodología para Fotocatálisis/Ozonación	1207
Metodología para Sonólisis/Ozonación	1208
Resultados y discusion	1208
Cinéticas de Degradación del colorante Índigo Carmín mediante la aplicación simultánea combinada en pares de POAs.	1208
Reporte de DQO y pH después de la aplicación de los POAs combinados por pares.....	1210
Sinergia entre la aplicación simultáneamente combinada por pares de procesos	1210

Identificación de los grupos funcionales de los productos de la oxidación mediante espectroscopia infrarroja	1211
Conclusiones	1212
Agradecimientos	1213
Bibliografía	1213
Q.10.O. Obtención de ácido cítrico por fermentación con <i>Aspergillus niger 10</i> , usando como sustrato papel de desecho	1215
Resumen	1215
Abstract.....	1215
Introduccion	1216
Materiales y metodos.....	1217
Pretratamiento del papel	1217
Implementación de técnicas analíticas	1218
Cuantificación de glucosa en la materia prima (papel).....	1218
Preparación de soluciones buffer	1219
Inóculo: espora sexual (conidios) de <i>Aspergillus niger 10</i> inmovilizada.....	1219
Germinación, operación de los biorreactores	1220
Recuperación de ácido cítrico	1221
Resultados y Discusion	1222
Conclusiones	1224
recomendacion	1225
Agradecimientos	1225
Bibliografía	1225
Q.11.O. Modelado y optimización estadística de producción de ácido cítrico por fermentación con <i>Aspergillus niger 10</i> , usando como sustrato papel de desecho .	1228
Resumen	1228
Abstract.....	1229
Introduccion	1229
Materiales y metodos.....	1230
Pretratamiento del papel	1230
Implementación de técnica analítica	1230
Preparación de soluciones buffer	1231
Diseño de experimentación factorial 2^k	1231
Inóculo: espora sexual (conidios) de <i>Aspergillus niger 10</i> inmovilizada.....	1233
Germinación, operación de los biorreactores	1233

Resultados y Discusion	1234
Análisis estadístico	1234
Optimización de la fermentación para obtener ácido cítrico.....	1236
Conclusiones	1238
Agradecimientos	1238
Bibliografía	1239
Q.12.O. Fotodegradación de contaminantes emergentes (antibióticos) presentes en sistemas acuosos y la disminución de su actividad antibacteriana	1241
Introduccion	1241
Equipos y materiales	1243
Parte Experimental	1244
Discusion y resultados.....	1245
Conclusiones	1248
Bibliografía	1249
Q.13.O. Evaluación del uso de microalgas en un fotobiorreactor laminar para el tratamiento de efluentes secundarios	1250
Introduccion	1250
Metodologia	1251
Resultados.....	1252
Variación del contenido de nitrógeno en el medio MS	1252
Variación del contenido de nitrógeno en el medio ES- I.....	1253
Variación del contenido de nitrógeno en el medio ES-II.....	1254
Variación del contenido de fósforo en el medio MS	1254
Variación del contenido de fósforo en el medio ES-I.....	1255
Variación del contenido de fósforo en el medio ES-II.....	1256
Evaluación de la producción de microalgas	1257
Discusion de los resultados	1257
Reducción del nitrógeno total	1257
Reducción del fósforo total	1257
Producción de microalgas	1258
Conclusiones	1258
Recomendaciones	1259
Bibliografía	1259

Q.14.O. Propuesta de tratamiento final de aguas residuales con excedentes de fosfatos y detergentes, provenientes de un proceso de lavado de láminas metálicas, utilizando arcillas sintéticas	1261
Resumen	1261
Abstract.....	1262
Introduccion	1262
Metodos	1263
Discusiones	1263
Resultados.....	1266
Conclusiones	1266
Bibliografia	1266
Q.15.O. Niveles de oxígeno e intercambios metálicos agua-sedimento.....	1268
Resumen	1268
Abstract.....	1269
Introduccion	1269
Metodologia	1270
Muestreo in situ	1270
Implementación de los sistemas	1271
Muestreo en los sistemas experimentales	1272
Analisis	1272
Resultados y discusion	1272
Estado fisicoquímico.....	1272
Metales disueltos.....	1274
Estudio estadístico	1274
Conclusiones y perspectivas	1277
Bibliografia	1278
Q.16.O. Determinación de metales pesados, fosfatos, coliformes y flora microbiana del río Tejalpa en los límites de Calixtlahuaca, México	1280
Introduccion	1280
Parte experimental.....	1281
Resultados y discusion	1281
Metales pesados	1283
Fosfatos.....	1285
Coliformes	1286
Flora microbiana.....	1287

Conclusiones	1288
Agradecimientos	1289
Bibliografía	1289
Q.17.O. Temperatura máxima diaria como predictor de los niveles de ozono troposferico en Santiago, Chile	1293
Resumen	1293
Introduccion	1293
Materiales y metodos.....	1294
Resultados y discusion	1295
Niveles de ozono en Las Condes (periferia de la ciudad) y Parque O'Higgins (centro de la ciudad)	1297
Pronóstico de episodios de ozono basados temperaturas máximas pronosticadas	1299
Conclusiones	1300
Agradecimientos	1301
Bibliografía	1301
Q.18.O. Caracterización de nuevos COP's en biosólidos en rellenos sanitarios de México	1303
Resumen	1303
Abstract.....	1304
Introduccion	1304
Objetivo.....	1305
Metodología	1305
Extracción de PBDEs de las muestras de biosólidos.....	1306
Caracterización y cuantificación de PBDEs por CG-EM	1307
Resultados.....	1308
Conclusiones	1309
Agradecimientos	1310
Bibliografía	1310
Q.19.O. Estudio de la deshalogenación electroquímica de hexaclorobenceno	1311
Resumen	1311
Introduccion	1311
Metodología	1313
Resultados y discusion	1314
Conclusiones	1319

Agradecimientos	1320
Bibliografía	1320
Q.20.O. Química verde y sostenibilidad en el ámbito educativo.....	1322
Introducción	1322
Objetivo General.....	1323
Objetivos Particulares.....	1323
Método utilizado.....	1323
Resultados	1325
Estancias Cortas	1325
Servicio Social	1325
Foros académicos	1325
Discusión de resultados.....	1328
Conclusiones	1330
Bibliografía	1330
Q.21.O. Difusión del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex/UNAM	1332
Resumen	1332
Bibliografía.....	1337
Q.22.O. Generación de materiales de alto valor agregado a partir de los residuos del cultivo e industrialización de la piña.....	1338
Conclusiones	1344
Bibliografía	1345
Q.23.P. Optimización de los desechos municipales estableciendo las condiciones óptimas <i>in situ</i> de remoción química de nitrógeno amoniacal en los lixiviados	1347
Resumen	1347
Abstract.....	1348
Introducción	1349
Procedimiento	1350
Tratamientos.....	1350
Determinación colorimétrica de amonio en lixiviado original.....	1350
Tratamiento de las muestras	1350
Cuantificación	1351
Resultados	1351
Muestra de lixiviado inicial.....	1351
Muestras de lixiviados tratadas	1352

Modelo Estadístico	1353
Análisis de Varianza (ANOVA)	1353
Discusión, conclusiones y recomendaciones	1354
Bibliografía	1355
Q.24.P. Gestión para el aprovechamiento de residuos de ñame y cebolla en la extracción de nuevos materiales.....	1356
Resumen	1356
Introducción	1357
Metodología	1359
Identificación de grupos, zonas y vinculación	1359
Muestreo.....	1359
Caracterización de sustratos muestreados	1359
Obtención de fructanas	1360
Caracterización de fructanas.....	1360
Aplicación de las fructanas en una formulación alimenticia	1361
Resultados y discusión	1361
Conclusiones	1364
Agradecimientos	1364
Bibliografía	1365
Q.25.P. Producción de biodiesel promovida por nanotubos de haloisita ácidos ...	1366
Resumen	1366
Introducción	1367
Materiales y métodos.....	1368
Preparación del catalizador	1368
Caracterización del catalizador	1368
Producción de biodiesel	1369
Resultados y discusión	1369
Caracterización del catalizador	1369
Evaluación catalítica.....	1373
Conclusiones	1375
Agradecimientos	1375
Bibliografía	1376
Q.26.P. Remoción de colorantes aniónicos y catiónicos sobre corteza de coco a partir del punto de carga cero	1378
Introducción	1378

Materiales y metodos.....	1379
Colorante aniónico Rojo 40 (R40)	1379
Colorante catiónico Rojo básico 46 (RB46).....	1380
Resultados y discusion de resultados	1380
Conclusiones	1382
Bibliografia	1382
Q.28.P. Efecto de las variables en la adsorción en continuo del colorante azul de metileno sobre cascarilla de arroz	1383
Resumen	1383
Introduccion	1383
Materiales y metodos.....	1384
Preparación del adsorbente	1384
Solución de azul de Metileno.....	1384
Métodos de adsorción en continuo.....	1385
Resultados y discusion	1385
Efecto del pH de la solución en la Curva de Ruptura.....	1385
Estimación de las Curvas de Ruptura: Modelo de Thomas	1386
Conclusiones	1386
Bibliografia	1387
Q.29.P. Estudio teórico conformacional del colorante anaranjado ácido orange II	1388
Resumen	1388
Abstract.....	1388
Introduccion	1389
Metodologia computacional	1391
Resultados y discusion	1391
Conclusiones	1398
Agradecimientos	1399
Bibliografia	1399
Q.30.P. Reacción de Diels-Alder promovida por un organocatalizador derivado de haloisita	1400
Resumen	1400
Introduccion	1401
Metodos	1402
Preparación y caracterización del catalizador	1402
Caracterización del catalizador	1402

Evaluación del catalizador	1402
Resultados y discusion	1403
<i>Preparación del catalizador</i>	1403
Evaluación del catalizador	1406
Conclusiones	1409
Agradecimientos	1409
Bibliografía	1409
Q.31.P. Componentes físicos y químicos de la lluvia en Cuba: iones, elementos, fuentes de emisión y condiciones meteorológicas	1411
Introduccion	1411
Materiales y metodo	1412
Resultados y Discusion	1414
Conclusiones	1423
Bibliografía	1424
Q.32.P. Evaluación de modelos de equilibrio y cinética para la adsorción de un colorante catiónico sobre cascarilla de arroz	1426
Introduccion	1426
Materiales y metodos	1427
Discusion de resultados	1427
Conclusiones	1430
Bibliografía	1430
Q.33.P. Evaluación de variables para la adsorción en continuo de azul brillante sobre tuza de maíz	1431
Resumen	1431
Introduccion	1431
Materiales y metodos	1432
Preparación de la biomasa	1432
Solución de azul brillante	1432
Métodos de adsorción en continuo	1433
Resultados y discusion	1433
El efecto del NaCl en la curva de ruptura	1433
Modelado del estudio en columnas	1434
Modelo de Thomas	1434
Conclusiones	1436
Bibliografía	1437

Q.34.P. Influencia del pH en la remoción de arsénico del agua contaminada utilizando el biopolímero quitosano	1438
Resumen	1438
Abstract.....	1439
Introduccion	1439
Metodos	1441
Resultados.....	1441
Conclusiones	1444
Bibliografia	1445
Q.35.P. Cascarilla de arroz como adsorbente no convencional en la remoción del colorante azul índigo	1447
Introduccion	1447
Materiales y metodos.....	1447
Discusion de resultados.....	1448
Conclusiones	1450
Bibliografia	1450
Q.36.P Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento del hexaclorobenceno	1451
Resumen	1451
Introduccion	1451
Metodologia	1453
Formación del semiconductor de TiO ₂ (Metodología sol-gel).....	1453
Fotodegradación.....	1453
Resultados y discusion	1454
Conclusiones	1459
Agradecimientos	1459
Bibliografia	1459
Q.37.P. Determinación de boro en lixiviados de rellenos sanitarios de la región metropolitana, Chile	1461
Resumen	1461
Abstract.....	1461
Introduccion	1462
Características de Muestras en estudio	1464
Clasificación de las muestras	1465
Materiales y metodos.....	1465

Resultados y discusion	1466
Conclusion	1470
Agradecimientos	1470
Bibliografia	1470
Q.38.P. Síntesis de nuevos inhibidores de la enzima 5alfa- reductasa basados en el esqueleto del pregnano con un grupo éster en C-3 y un grupo azol en C-21 implementando el concepto química verde.....	1472
Resumen	1472
Abstract.....	1473
introduccion	1473
¿Qué es cáncer de próstata?	1474
Metodologia	1476
Resultados.....	1477
Discusion	1477
Conclusiones	1478
bibliografia	1478
Q.39.P. Manual de actividades experimentales de cinética química y catálisis (un enfoque de la Química Verde)	1479
Resumen	1479
Abstract.....	1480
Introduccion	1480
Materiales y metodos.....	1482
Resultados y discusion	1482
Conclusiones	1486
Agradecimientos	1487
Bibliografia	1487
Q.40.P. El diagrama de flujo como un semáforo de seguridad ecológica de los experimentos de laboratorio.....	1489
Resumen	1489
Abstract.....	1489
Introduccion	1490
Diagrama de flujo	1492
Codificación de los colores	1492
Clasificación de los residuos	1494
Evaluación del experimento	1494

Metodología para realizar un diagrama de flujo ecológico	1496
Conclusiones	1499
Agradecimientos	1499
Bibliografía	1499
Q.41.P. Implementación de prácticas de química verde en el proceso de formación académica de estudiantes de laboratorios de química general y química orgánica en la Escuela de Química de la Universidad Nacional de Costa Rica	1500
Introducción	1500
Metodología	1501
Resultados y Discusión	1503
Cátedra de Química Orgánica	1503
Cátedra de Química General.....	1506
Conclusiones	1508
Bibliografía	1509
Q.42.P. Análisis de la remoción en continuo del colorante rojo básico 46 sobre cascarilla de arroz	1511
Introducción	1511
Materiales y métodos.....	1512
Resultados y discusión	1513
Conclusiones	1514
Bibliografía	1514
Q.43.P. Oxidación electroquímica para el tratamiento de agua residual de la industria textil usando ánodos de Ti/PtPb (1%) Ox y Ti/PtPd (10%)Ox	1515
Introducción	1515
Desarrollo Experimental	1516
Agua residual de la industria textil.....	1516
Proceso electroquímico	1516
Análisis microbiológico por la prueba de difusión en disco	1517
Resultados y Discusión	1517
Espectro UV-Vis de agua residual cruda.....	1517
Oxidación electroquímica del agua residual de la industria textil	1518
Oxidación electroquímica del agua residual de la industria textil con el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox.....	1520
Prueba por difusión en disco	1524
Conclusiones	1526
Bibliografía	1527

Q.44.P. Evaluación del efecto salino en la remoción del rojo básico 46 sobre cascarilla de arroz	1528
Introduccion	1528
Materiales y metodos	1528
Modelo de Redlich-Peterson	1529
Modelo de Redlich y Peterson en forma no lineal:	1529
Modelo de Redlich y Peterson en forma lineal:	1529
Análisis de error	1530
Discusion de resultados	1530
Conclusiones	1532
Bibliografia	1532
Q.45.P. Protocolo experimental en un contexto de química ambiental	1533
Introduccion	1533
Metodologia	1535
Conclusiones	1539
Bibliografia	1540
Q.46.P. Es igual... pero no es lo mismo. Propuesta didáctica verde para la enseñanza de la Estequiometría	1541
Resumen	1541
Abstract	1542
Introduccion	1543
Metodos	1543
Resultados	1544
Discusion	1546
Conclusiones	1548
Bibliografia	1549
Q.47.P. El tratamiento de residuos en el laboratorio como enseñanza de la Química Verde	1550
CONCLUSIONES	1555
Bibliografia	1556
Q.48.P. Hacia una química verde en el laboratorio de química general, en el nivel universitario	1557
Resumen	1557
Abstract	1558
Introduccion	1558

ISBN: 978-9968-641-26-5

Desarrollo	1560
Método tradicional	1560
Propuesta o metodología modificada	1561
conclusiones	1562
bibliografía	1563

Q.1.O. Cinética de la biosíntesis de nanopartículas de plata con *Bacillus subtilis*

Miguel Ávila Jiménez, Constanza Bueno González, María del Rocío Cruz Colín, María Teresa Castañeda Briones, Margarita Chávez Martínez

Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas; Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México

miaj@correo.azc.uam.mx, ccmr@correo.azc.uam.mx, tcb@correo.azc.uam.mx

INTRODUCCION

La biosíntesis de nanopartículas (NPs), mediante microorganismos se puede definir como un nuevo tipo de técnica bottom-up, en la cual los átomos se ensamblan para hacerlos crecer de pequeñas partículas, a unas más grandes. Este tipo de producción tendría mayor aceptación comercial si las NPs pudieran ser sintetizadas de manera más rápida, económica y a mayor escala (Shahverdi, Shakibaie, & Nazari, 2011).

Los organismos vivos tienen un gran potencial para la producción de NPs/nano dispositivos para diferentes aplicaciones. Sin embargo, la elucidación del mecanismo de producción de NPs a partir de organismos vivos necesita aun mucha experimentación. Los distintos estudios han mostrado que el tamaño, morfología, estabilidad y propiedades (físicas y químicas) de las NPs metálicas, están fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales, la cinética de interacción de los iones metálicos con los agentes reductores, y los procesos de adsorción del agente estabilizador con las NPs metálicas. Por lo tanto, el diseño de un método de síntesis, en el cual el tamaño, morfología, estabilidad y propiedades son controladas, se ha convertido en el mayor campo de interés actual en cuanto a investigación de NPs se refiere (Reza, Akbar, Attar, & Rezayat, 2011).

La primera síntesis de AgNPs a partir de bacterias fue reportada en el 2000. En ella Joerger *et al.* utilizaron *P. stutzeri* AG259 para sintetizar AgNPs de un tamaño menor a 200 nm. En el 2008, se estudió la formación de nano cristales de plata a partir de *B. licheniformis*. Iones acuosos de plata fueron reducidos a AgNPs cuando se les agregó la biomasa de *B. licheniformis*. Lo anterior fue indicado por el cambio de la solución de color de amarillo a café. Las NPs obtenidas resultaron en el rango de 50 nm altamente estables y el tiempo requerido para que la reacción se llevara a cabo fue de 24 horas. Lo anterior fue un buen resultado, debido a que la síntesis de NPs a partir de microorganismos suele ser más lenta. El posible mecanismo para la formación de las AgNPs involucra a la enzima nitrato reductasa (Reza, Akbar, Attar, & Rezayat, 2011). Sin embargo, encontrar microorganismos para sintetizar AgNPs es un aspecto importante. Shaverdi *et al.*, (2011) reportaron la rápida síntesis de AgNPs utilizando la

reducción del ion de plata en forma acuosa, con el uso de sobrenadantes de *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* y *Enterobacter cloacae*. El proceso sintético fue bastante rápido y las AgNPs se formaron en 5 minutos, tiempo durante el cual los iones de plata estuvieron en contacto con el filtrado de las células (Reza, Akbar, Attar, & Rezayat, 2011). Otra investigación que se llevó a cabo es una síntesis combinada, la cual es rápida, simple y “verde”, utilizando el sobrenadante de la bacteria *B. subtilis* con radiación de microondas. En ésta se encontró que la exposición del sobrenadante de *B. subtilis* y la radiación de microondas a los iones de plata llevaba a la formación de las AgNPs. Las AgNPs producidas estuvieron en un rango de 5 a 60 nm de dimensión (Saifuddin, Wong, & Yasumira, 2009).

En cuanto a los estudios sobre cinética de formación de AgNPs, se analizó la cinética de crecimiento de las AgNPs, las cuales fueron sintetizadas a partir de un extracto líquido de las hojas de la planta *Azadirachta*. La formación de las AgNPs fue previamente monitoreada midiendo la absorción máxima, en distintos intervalos de tiempo, agregando el agente reductor a la solución salina de plata utilizada. Los resultados confirmaron un cambio definitivo en el medio, el cual correspondió a la formación de NPs estables después de 2 horas, y a un incremento significativo a la tendencia de aglomeración después de 4 horas de interacción. Los datos de la cinética de crecimiento hasta 3.5 horas de iniciada la reacción se encontró que se ajustaban al modelo de difusión que confirma un crecimiento limitado (Prathna, Chandrasekaran, Raichur, & Mukherjee, 2011). Otro estudio en el cual se evaluó la cinética de formación de las AgNPs mediante un método químico, la formación de éstas fue monitoreada con un espectrofotómetro óptico. Los espectros ópticos fueron tomados después de agregar el agente reductor a la solución salina de plata. La comparación de los resultados experimentales y cálculos teóricos, realizados con la ayuda del software –“MiePlot v. 3.4”, mostró que el tamaño de las NPs presentes en la solución variaba en el rango de 45 a 80 nm (Šileikaitė, Puišo, Prosyčėvas, & Tamulevičius, 2009).

METODOS

El microorganismo utilizado, *B. subtilis* (ATCC 6633) se obtuvo del banco de bacterias del Laboratorio de Microbiología Ambiental, de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Se utilizó Agar Nutritivo (BD Bioxon) para el cultivo de *B. subtilis* a fin de obtener colonias jóvenes y puras para la preparación del inóculo en un tubo con caldo nutritivo estéril tomando aproximadamente 6 asadas del cultivo de 24 horas de crecimiento hasta obtener el grado de turbidez adecuado. Para el proceso de biosíntesis de AgNPs las unidades experimentales se prepararon en matraces de 150 mL de la siguiente manera: a 50 mL de medio de cultivo Caldo Nutritivo (BD Bioxon) se le agregaron 1 mL de inóculo y 20 mL de solución de AgNO₃. Se utilizaron tres concentraciones de AgNO₃, 3, 5 y 7 mM. Las unidades experimentales se prepararon por triplicado al igual que testigos sin inóculo y testigos sin solución de AgNO₃. Los matraces fueron mantenidos en condiciones estáticas a una temperatura de 34 °C,

durante 15 días. La formación de las NPs se siguió cada tercer día, tomando 1 mL de cada una de las unidades. Se obtuvo el espectro de absorción de las muestras con un espectrofotómetro Shimadzu UV 1800, tomando como blanco caldo nutritivo estéril.

En otro experimento se estudio el efecto del tiempo de crecimiento de *B. subtilis* previo a la adición de la solución de AgNO₃ 5 mM. Ésta se agregó a las 0, 3 y 6 horas de incubación posterior a la inoculación de los matraces. La prueba fue realizada en las mismas condiciones que la anterior.

Para determinar la cinética de formación de las NPs se tomaron los datos experimentales de las pruebas, absorbancia a 410 nm y tiempo, y se comparó la concordancia con las ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden para un observable (Logan, 2000).

Ecuación cinética de primer orden:

$$\ln\left(\frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}\right) = k_1 t$$

Ecuación cinética de segundo orden:

$$k_2 t = \frac{1}{b} \left(\frac{A_t - A_0}{A_{\infty} - A_t} \right)$$

Donde A_0 = Absorbancia inicial
 A_{∞} = Absorbancia final
 A_t = Absorbancia al tiempo t
 k_i = Constante cinética de la reacción de orden i

Para el uso de las ecuaciones anteriores es necesario conocer la absorbancia final del proceso (A_{∞}). En el presente trabajo se estimó la absorbancia final a partir de los datos experimentales, observando la tendencia de éstos.

La caracterización de las AgNPs se realizó mediante los métodos de: espectroscopia UV-Vis en un espectrofotómetro Shimadzu UV 1800, Voltametría de pulso diferencial (DPV), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio MEB SUPRA 55VP; Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) y Microscopía de Fuerza Atómica

RESULTADOS

Durante la síntesis de las AgNPs se observó un cambio en la coloración del medio, del color amarillo característico a un color café. En la Figura 1 se muestran los espectros de

absorción del medio de cultivo durante la biosíntesis de AgNPs, a través del tiempo. Se observa cómo se empieza a formar un pico de absorción característico de las NPs a 410 nm y la absorbancia se incrementa en la medida en la que se sintetizan las AgNPs (Saifuddin, Wong, & Yasumira, 2009) y (Pugazhenthiran, Anandan, Kathiravan, Prakash, Crawford, & Ashokkumar, 2009).

La absorbancia a 410 nm se tomó como el observable para seguir la formación de NPs durante el tiempo en el que se llevó a cabo la prueba. Para facilitar la comparación entre los resultados, se presentan en la Figura 2 las absorbancias promedio de las muestras a las concentraciones utilizadas. La mayor cantidad de AgNPs se obtiene a una concentración de AgNO_3 5 mM. Mientras que a una concentración de AgNO_3 7 mM se obtuvo la menor cantidad de AgNPs, lo cual pudo haber sido ocasionado por un efecto bactericida del Ag^+ sobre los microorganismos.

La correlación de los datos experimentales con las ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden para un observable se ajustó mejor a una cinética de primer orden, independientemente de la concentración de AgNO_3 utilizada. La Figura 3 muestra la concordancia entre los datos experimentales a una concentración de AgNO_3 7 mM y la ecuación cinética de primer orden para un observable. Los valores de las constantes cinéticas obtenidos con las ecuaciones cinéticas de primer orden para un observable son prácticamente iguales cuando la concentración de AgNO_3 es 3 y 5 mM (Tabla 1). El valor de la constante cinética es menor cuando la concentración de AgNO_3 es 7 mM, comparado con las otras dos concentraciones estudiadas. Un valor de la constante de velocidad menor puede suponer un efecto inhibitorio del Ag^+ en la síntesis de las AgNPs.

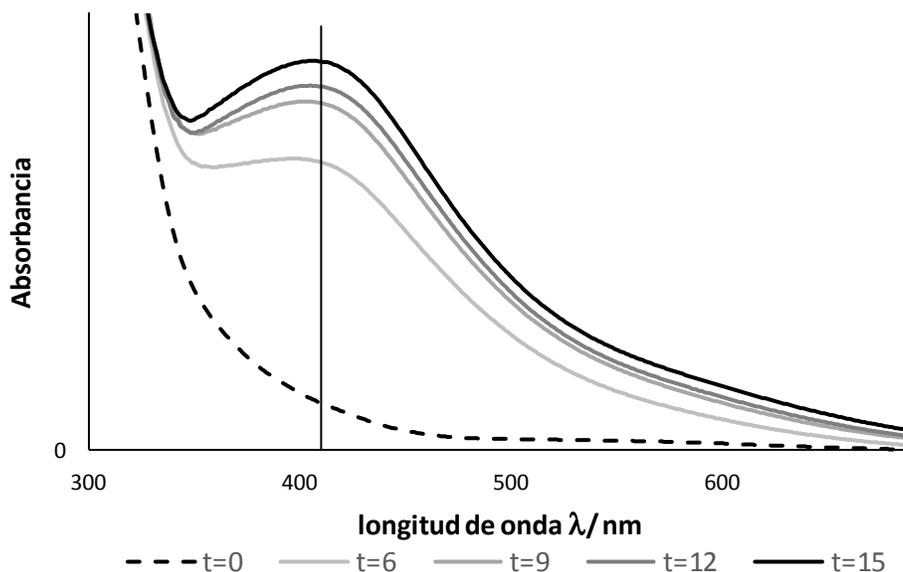


Figura 1. Espectros de absorción a lo largo del tiempo (días) de formación de las AgNPs.

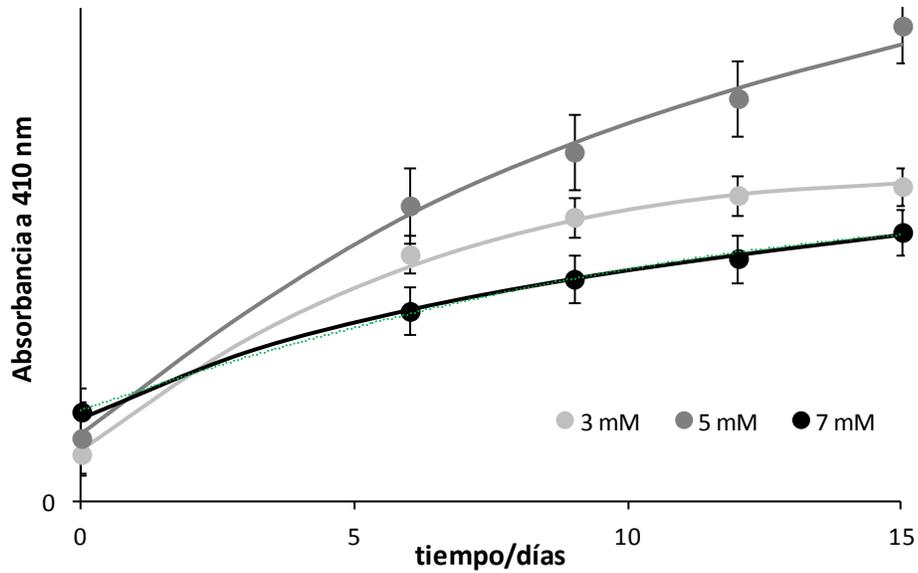


Figura 2. Seguimiento de la formación de AgNPs mediante la absorbancia a 410 nm a partir de diferentes concentraciones de AgNO_3 .

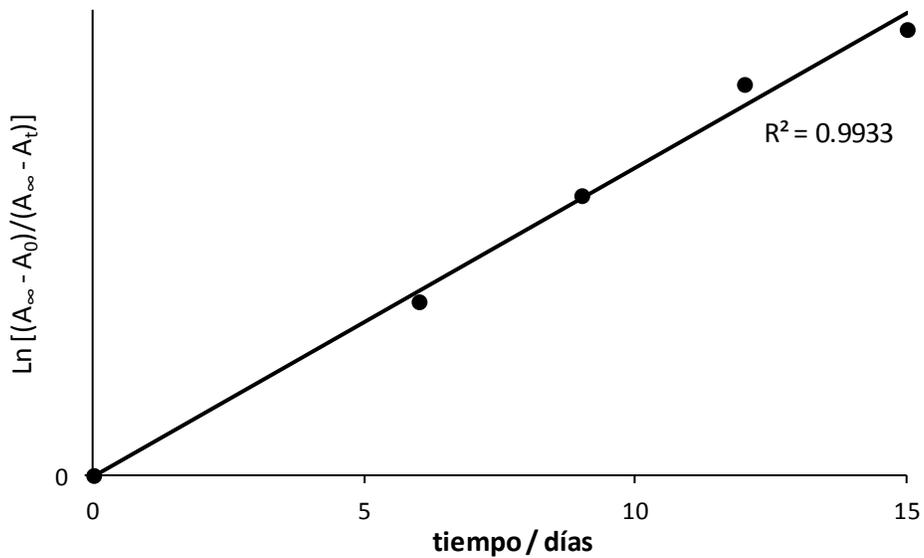


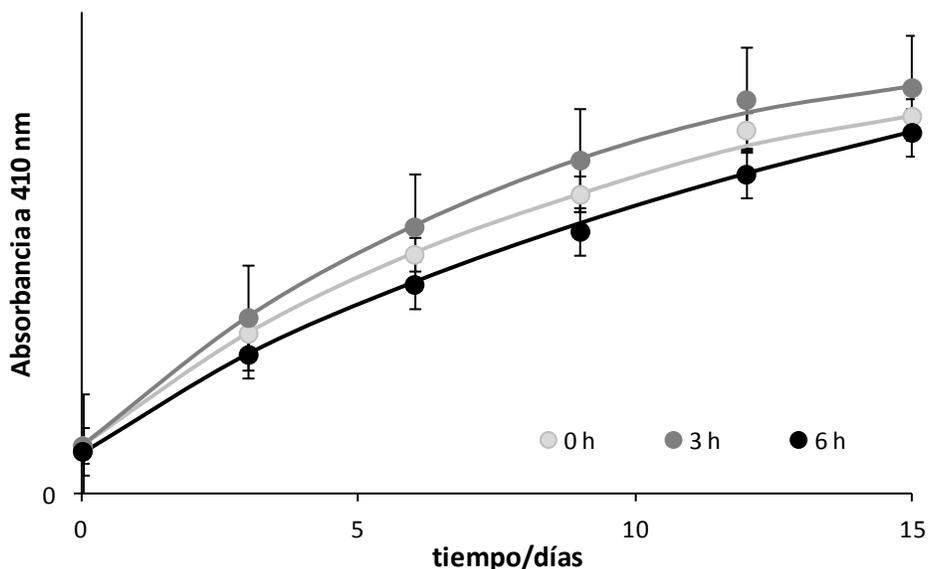
Figura 3. Correlación de los datos experimentales a la concentración 7 mM de AgNO_3 con una cinética de 1^{er} orden.

Tabla 1. Constantes cinéticas de 1^{er} orden para las distintas concentraciones.

[Ag]/ mM	$k_{obs}/día^{-1}$
3	0.1539
5	0.1569
7	0.1392

Los resultados de la prueba con adición de $AgNO_3$ a diferentes tiempos de incubación muestran que la síntesis de NPs se lleva a cabo de manera similar (Figura 4). El proceso de formación de las NPs no se ve afectado por el tiempo de crecimiento de la bacteria estudiado, previo a la adición del $AgNO_3$.

La correlación de los datos experimentales con las ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden para un observable indica que la cinética de formación de AgNPs es de primer orden (Figura 5), de la misma manera que en la prueba a diferentes concentraciones. De los ajustes realizados utilizando la ecuación cinética de primer orden se obtiene la constante cinética cuando se adiciona $AgNO_3$ a diferentes tiempos de incubación (Tabla 2). Los valores de las constantes cinéticas a diferentes tiempos de incubación son estadísticamente iguales. Lo anterior puede deberse a que la síntesis de las AgNPs depende de la etapa de crecimiento en vez de la cantidad de bacterias presentes.

**Figura 4.** Seguimiento de la formación de AgNPs mediante la absorbancia a 410 nm a diferentes tiempos de crecimiento de la bacteria.

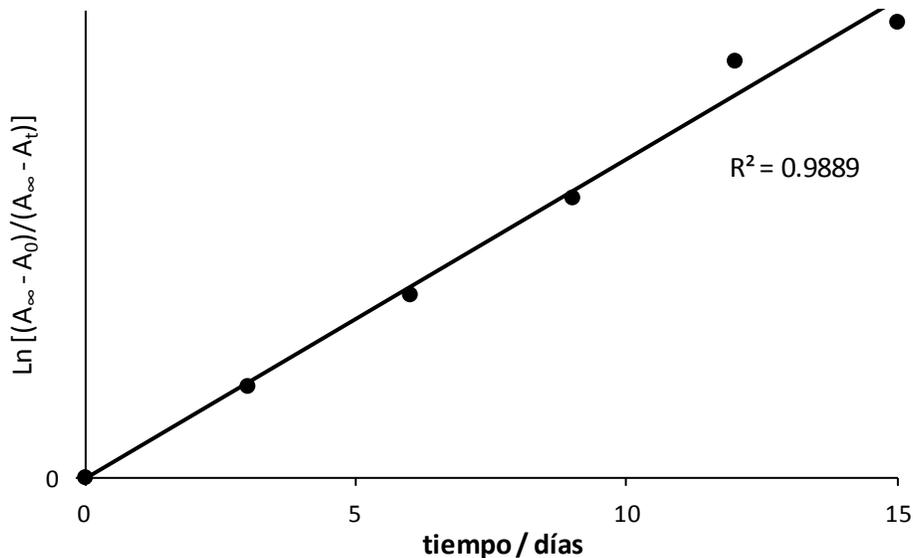


Figura 5. Correlación de los datos experimentales con 3 horas de incubación con una cinética de primer orden.

Tabla 2. Constantes cinéticas de 1^{er} orden para los distintos tiempos de incubación.

Tiempo de incubación/ h	$k_{obs}/día^{-1}$
0	0.1056
3	0.1190
6	0.0975

La caracterización por espectroscopía UV-Vis confirmó la existencia del pico de absorción característico de las AgNPs alrededor de los 410 nm (Saifuddin, Wong, & Yasumira, 2009) (Figura 1). La caracterización por SEM mostró que las AgNPs obtenidas son de forma esférica, de un tamaño en un rango de 80 a 100 nm (Figura 6a). El rango de tamaño no difirió entre una concentración y otra. El tamaño de las AgNPs determinado por AFM fue de 20 ± 5 nm. En cuanto a la topografía se alcanza a distinguir la forma esférica de éstas (Figura 6b). Mediante el método STEM se encontró que las AgNPs obtenidas son de forma semiesférica y de tamaño variable, por lo que no se puede hablar de uniformidad de tamaño entre ellas. El promedio de tamaño se encuentra alrededor de los 20 nm. Lo cual coincide con las características obtenidas con los otros métodos de caracterización utilizados.

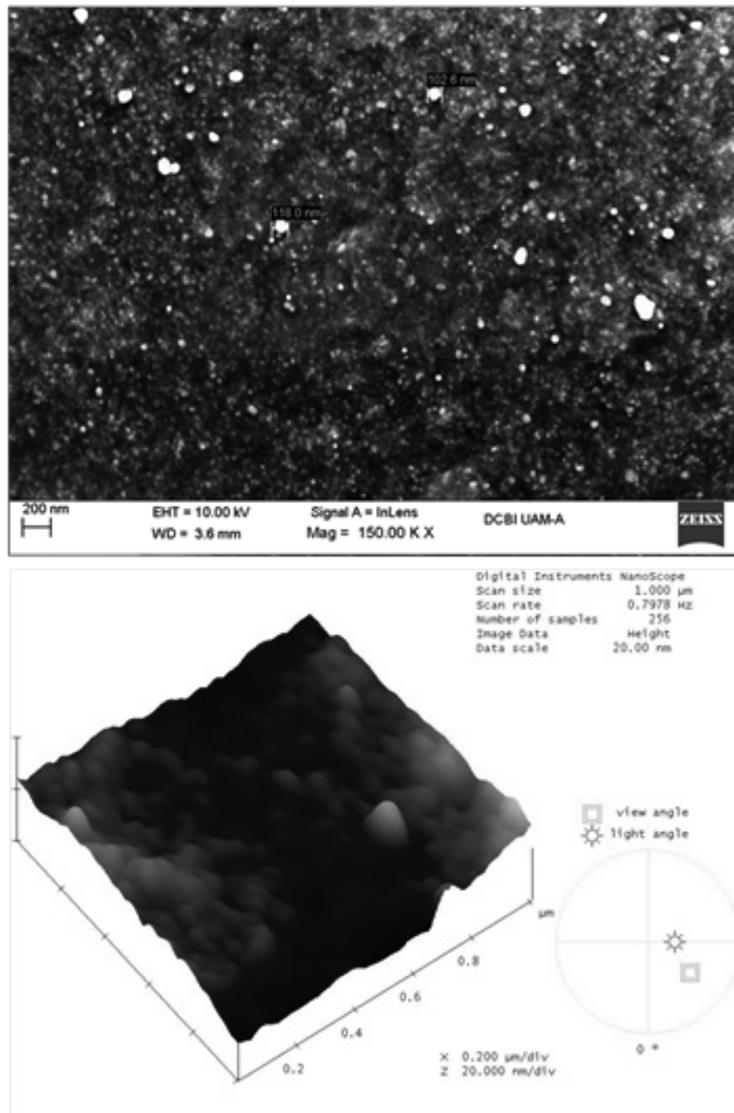


Figura 6. Caracterización de las AgNPs. a) Micrografía SEM, b) Micrografía AFM.

CONCLUSIONES

La síntesis de AgNPs se llevó a cabo en las 3 concentraciones de AgNO_3 utilizadas, los resultados muestran que la síntesis de AgNPs es ligeramente favorecida cuando la concentración de AgNO_3 es 5 mM.

La etapa de crecimiento de la bacteria previo a la adición de AgNO_3 es importante para llevar a cabo la síntesis de AgNPs. Los resultados mostraron que la adición de AgNO_3 durante las primeras 6 horas de incubación no tiene ningún efecto en el proceso de formación de las AgNPs, ya que la bacteria se encuentra en fase de crecimiento.

De las correlaciones realizadas, de los datos experimentales con las ecuaciones cinéticas de primer y segundo orden para un observable, se puede concluir que la cinética que describe mejor al proceso de formación de AgNPs es la de primer orden, independientemente de las concentraciones y los tiempos de incubación.

De acuerdo a la caracterización de las AgNPs por los distintos métodos utilizados se determinó que las AgNPs obtenidas son de forma esférica y de un tamaño de 20 ± 5 nm.

BIBLIOGRAFIA

- Joerger, R., Klaus, T., & Granqvist, C. G. (2000). Biologically produced silver-carbon composite materials for optically functional thin-film coatings. *Adv. Mater.* 12,, 407.
- Logan, S. (2000). Fundamentos de Cinética Química, Addison Wesley Iberoamérica .
- Prathna, T. C., Chandrasekaran, N., Raichur, A. M., & Mukherjee, A. (2011). Kinetic evolution studies of silver nanoparticles in a bio-based green synthesis process. *Colloids and Surfaces A*, 377, 212-216.
- Pugazhenthiran, N., Anandan, S., Kathiravan, G., Prakash, N. K., Crawford, S., & Ashokkumar, M. (2009). Microbial synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus* sp. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 1811-1815.
- Reza, G. H., Akbar, S. A., Attar, H., & Rezayat, S. S. (2011). Biological and non-biological methods for silver nanoparticles synthesis. *Chemical and Biochemical Eng. Q.*, 25, 317-326.
- Saifuddin, N., Wong, C., & Yasumira, A. (2009). Rapid biosynthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of bacteria with microwave irradiation. *E-Journal of Chemistry*, 6, 61-70.
- Shahverdi, A. R., Shakibaie, M., & Nazari, P. (2011). Metal nanoparticles in microbiology. . Londres: Springer.
- Šileikaitė, A., Puišo, J., Prosyčėvas, I., & Tamulevičius, S. (2009). Investigation of silver nanoparticles formation kinetics during reduction of silver nitrate with sodium citrate. . *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*, 15, 21-27.

Q.2.O. Síntesis de nuevos inhibidores de la enzima 5alfa-reductasa basados en el esqueleto del pregnano con un grupo éster en C-21 aplicando química verde

M. en C. Alejandra Chávez Riveros¹, Dr. Eugene Bratoeff¹, Dra. Marisa Cabeza²,

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de farmacia, México D.F.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de sistemas biológicos, México D.F.

Hasta hace algunos años se consideraba que el desarrollo tecnológico implicaba necesariamente un costo ambiental que pagar y un peligro potencial para el ciudadano común. Del mismo modo, no se tenía conciencia de la posibilidad del agotamiento de los recursos naturales empleados como materias primas de los procesos de producción. Otro problema era la inadecuada disposición de desechos directamente y de manera indiscriminada al aire, agua y suelo.

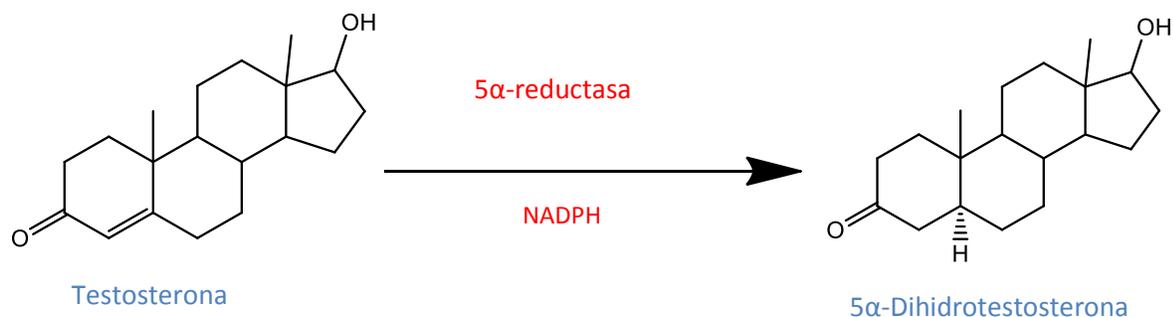
La química verde se trata de una filosofía que consiste en el esfuerzo colectivo para reducir al mínimo, o de ser posible eliminar por completo la contaminación desde su inicio: mediante el uso de procesos “limpios”, evitando al máximo el desperdicio o uso indiscriminado de materias primas no renovables, así como el empleo de materiales peligrosos o contaminantes en la elaboración de productos químicos “limpios”, que no atenten contra la salud o el ambiente.

Es bien sabido que en cuestiones de economía atómica la industria que más residuos genera es la farmacéutica por ello la implementación de nuevos pasos sintéticos que disminuyan la toxicidad y la generación de residuos es crucial para la prevención de la contaminación ambiental.

Cáncer de prostata

Actualmente el cáncer de próstata y la hiperplasia prostática benigna son dos padecimientos con una incidencia creciente que afectan a la población masculina de edad avanzada. Ambos padecimientos son andrógeno-dependientes, es decir, que su desarrollo y patología es dependiente de las concentraciones de andrógenos en el organismo, principalmente de la dihidrotestosterona, que es el andrógeno más potente.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio derivados del pregnano con ésteres en C-21 y tres carbonilos conjugados con dobles ligaduras en su estructura que le confieren la actividad biológica como inhibidores de la enzima 5-alfa-reductasa, la enzima responsable de la transformación de la testosterona en dihidrotestosterona (su metabolito más potente).



METODOLOGIA

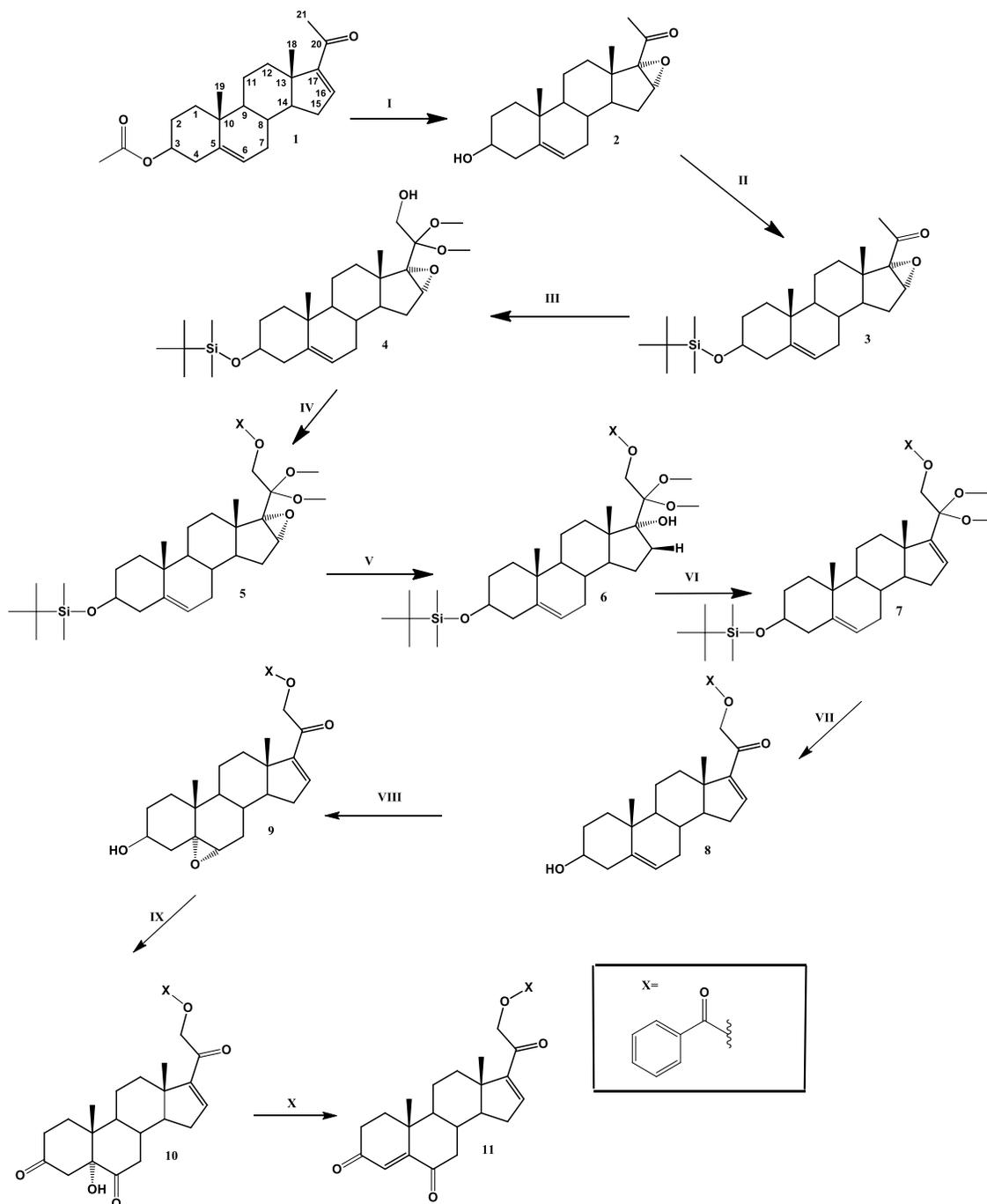
Síntesis clásica

En la figura 1 se muestra la ruta sintética inicial para obtener los compuestos diseñados para ser inhibidores de la enzima, esta serie de compuestos se obtuvieron usando como materia prima acetato de 16-dehidropregnenolona (**1**), como primer paso se epoxidó la doble ligadura de C-16 utilizando H_2O_2 e hidróxido de sodio en metanol (**2**), se protegió el hidroxilo de C-3 con cloruro de ter-butildimetilsililo para obtener el compuesto (**3**). Posteriormente se realizó la oxidación de la posición de C-21 con NaOH, metanol y (diacetoxyiodo) benceno (**4**). El alcohol de C-21 se esterificó con ácido benzoico en presencia de DCC y DMAP (**5**). En el siguiente paso de síntesis se usó hidruro de litio y aluminio para realizar un ataque nucleofílico sobre el epóxido usando como disolvente THF seco (**6**), una vez formado el alcohol terciario este se eliminó usando cloruro de tionilo y piridina (**7**). Al desproteger las posiciones de C-3 y C-20 mediante una hidrólisis ácida (**8**) se obtiene el carbonilo α,β -insaturado y el alcohol en C-3. Posteriormente en presencia de ácido *m*-cloroperoxi benzoico y CH_2Cl_2 se epoxidó la doble ligadura de C-5 (**9**). Este epóxido se oxidó con CrO_3 en acetona para obtener los compuestos (**10**). El siguiente paso es la deshidratación del alcohol terciario en C-5 para obtener los productos finales (**11**).

Síntesis verde

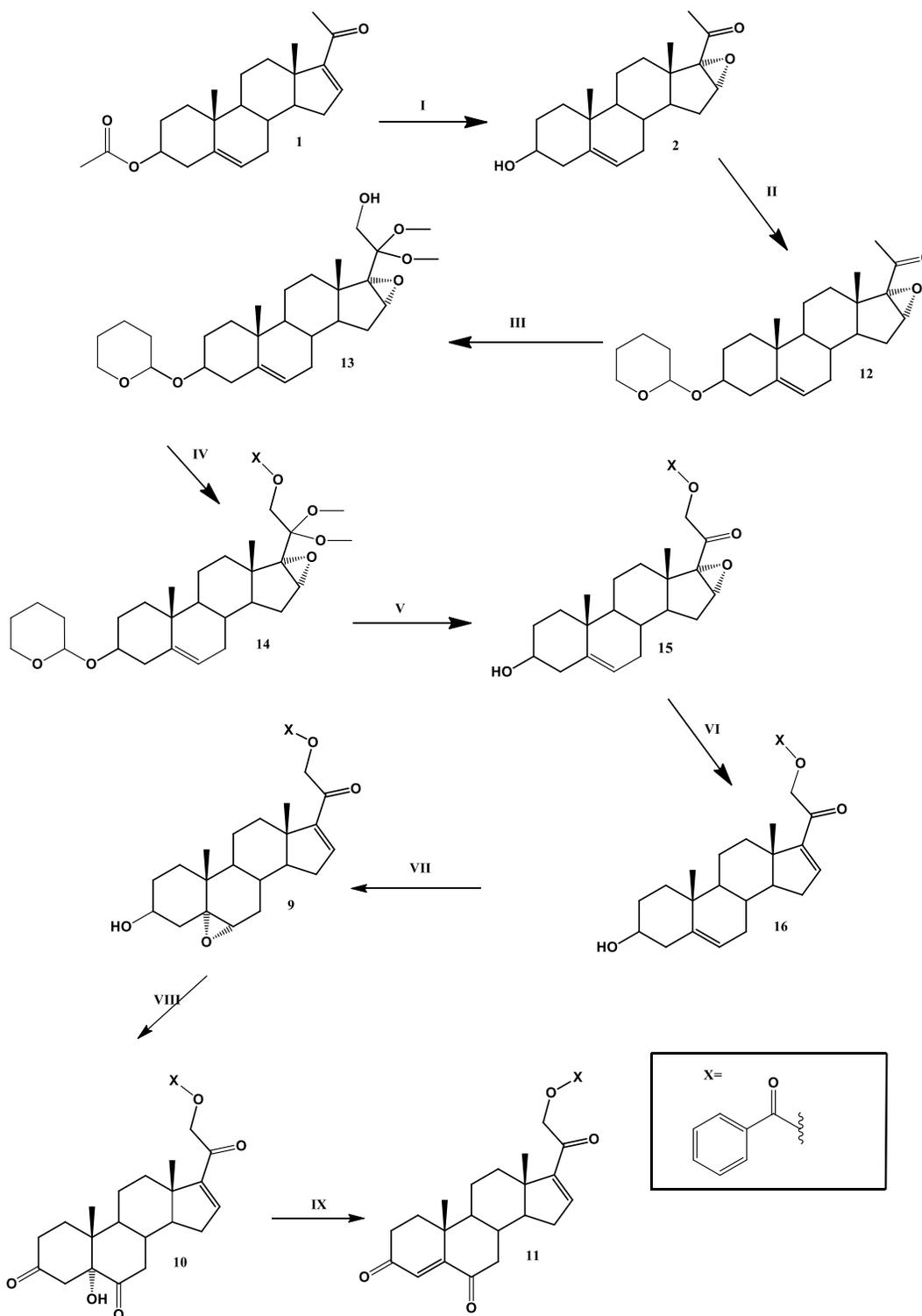
Para obtener el compuesto **12** protegido se usó como grupo protector tetrahidropirano para esto se hizo reaccionar el compuesto **2** con dihidropirano y ácido *p*-toluensulfónico en diclorometano, posteriormente se realizó la oxidación de la posición de C-21 con NaOH, etanol y (diacetoxyiodo) benceno (**13**). Usando microondas como medio de activación se pretenden obtener los esteres como ya se ha realizado en nuestro grupo de trabajo con anterioridad (**14**). Para desproteger el carbonilo de C-21 y el alcohol de

C-3 se usa ácido *p*-toluensulfónico para así obtener el compuesto (**15**). Este compuesto epoxidado (**15**) se oxida con CrO_3 en ácido acético para obtener los compuestos derivados 5-hidroxi-3,6-diona (**16**). Posteriormente en presencia de ácido *m*-cloroperoxibenzoico y CH_2Cl_2 se epoxidó la doble ligadura de C-5 (**9**). Este epóxido se oxidó con CrO_3 en acetona para obtener los compuestos (**10**). El siguiente paso es la deshidratación del alcohol terciario en C-5 para obtener los productos finales (**11**).



(I) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$; (II) TBDMS, imidazol/DMF; (III) NaOH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{OAc})_2/\text{MeOH}$; (IV) $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, DCC, 4-DMAP/ CH_2Cl_2 ;
 (V) H^-/THF ; (VI) SOCl_2 , Py/ CH_2Cl_2 ; (VII) $^+\text{H}^-/\text{Acetona}$; (VIII) *m*-CPBA/ CH_2Cl_2 ; (IX) CrO_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetona}$; (X) SOCl_2 , Py/ CH_2Cl_2

Figura 7. Ruta 1, síntesis clásica



(I) $H_2O_2/PhOH$; (II) DHP, APTS/ CH_2Cl_2 ; (III) NaOH, $C_6H_5I(OAc)_2/EtOH$; (IV) XC_6H_5COOH/MW ;
 (V) APTS; (VI) $CrCl_2/Acido\ acético$; (VII) m-CPBA/ CH_2Cl_2 ; (VIII) $CrO_3, H_2O/Acetona$; (IX) $SOCl_2, Py/CH_2Cl_2$

Figura 8 . Ruta 2, síntesis verde

RESULTADOS

Resultados espectroscópicos

16-epoxi-3 β -hidroxipregn-5-en-20-ona (2). PM 330(g/mol), pf: 180-182 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3457, 1692, 1642 y 1042. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.49 (m, H-3), 5.33 (m, H-6), 2.29 (m, H-16), 2.19 (m, H-21), 3.68 (s, -OH). MS m/z 330 (M^+).

3 β -tertbutildimetilsililoxi-16 α ,17 α -epoxipregna-5-en-20-ona(3). PM 444(g/mol), pf: 126-127 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 1698, 1659 y 1083. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.42 (m, H-3), 0.89 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C-Si}$), 5.24 (m, H-6), 2.20 (m, H-16), 2.13 (m, H-21). MS m/z 444 (M^+).

21-hidroxi-16 α ,17 α -epoxi-20,20-dimetoxi-3 β -tertbutildimetilsililoxipregna-5-en (4) PM 506 (g/mol), pf: 205-207 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3597, 1666, 1070 y 1033. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.24 (m, H-3), 0.83 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C-Si}$), 5.25 (m, H-6), 2.20 (m, H-16), 3.25 (m, MeO-), 3.64 (d, H-21), 3.5 (s, -OH). MS m/z 506 (M^+).

21-benzoiloxi-16 α ,17 α -epoxi-20,20-dimetoxi-3 β -tertbutildimetilsililoxi pregna-5-en (5). PM: 610 (g/mol), pf: 204-206 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3035, 1742, 1660, 1075 y 1033. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.25 (m, H-3), 5.37 (m, H-6), 2.53 (m, H-16), 3.28 (m, MeO-), 8.3(m, H-Ar). MS m/z 610 (M^+).

21-benzoiloxi-16 α -hidroxi-20,20-dimetoxi-3 β -tertbutildimetilsililoxipregna -5-en (6). PM: 612 (g/mol), pf: 207-209 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3325, 1745, 1660 y 1033. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.23 (m, H-3), 5.37 (m, H-6), 3.62 (s, -OH), 3.26 (m, MeO-), 8.28(m, H-Ar). MS m/z 612 (M^+).

21-benzoiloxi-20, 20-dimetoxi- 3 β -tertbutildimetilsililoxipregna-5,16-dien (7). PM 594 (g/mol), pf: 203-204 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3036, 1727 y 1671. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.25 (m, H-3), 5.3 (m, H-6), 5.62 (m, H-16), 3.3 (m, MeO-), 8.08 (m, H-Ar). MS m/z 594 (M^+).

21-benzoiloxi-3 β -hidroxipregn-5,16-dien-20-ona (8,16). PM 434 (g/mol), pf: 163-165 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3446, 1723, 1673 y 3062. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.46 (m, H-3), 5.37 (m, H-6), 6.85 (m, H-16), 3.88 (s, -OH), 8.12(m, H-Ar), 5.11 (s, H-21). MS m/z 434 (M^+).

21-benzoiloxi-5 α , 6 α -epoxi-3 β -hidroxipregn-16-en-20-ona (9) PM 450 (g/mol), pf: 194,197 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3325, 3061, 1712, 1680, 1088. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.13 (m, H-3), 2.96 (m, H-6), 3.49 (s, -OH), 6.84 (m, H-16), 5.28 (m, H-21) 3.26 (m, MeO-), 8.12 (m, H-Ar). MS m/z 450 (M^+).

21-benzoiloxi-5 α -hidroxipregn-16-en-3, 6, 20-triona (10) PM 464 (g/mol), pf: 203-205 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3455n 1720, 1675 y 3036. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.28 (m, H-4), 6.83 (m, H-16), 5.25 (m, H-21), 8.1 (d, H-Ar). MS m/z 464 (M^+).

21-benzoiloxipregn-4,16-dien-3, 6, 20-triona (11) PM 446 (g/mol), pf: 165, 167 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3062, 1722 y 1680. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.13 (s, H-4), 6.78 (m, H-16), 5.15(m, H-21), 8.03 (d, H-Ar). MS m/z 446 (M^+).

21-hidroxi-16 α , 17 α -epoxi-20,20-dimetoxi-3 β -(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi) pregna-5-en (13) PM 476 (g/mol), pf: 183-184 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3585, 1073 y 1033. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.8 (m, H-3), 5.26 (m, H-6), 2.59 (m, H-16), 3.21 (m, MeO-), 3.7 (s, -OH). MS m/z 476 (M^+).

21-benzoiloxi-16 α , 17 α -epoxi-20, 20-dimetoxi-3 β -(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi) pregna-5-en (13). PM 580 (g/mol), pf: 187-189 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3041, 1070 y 1032. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.84 (m, H-3), 5.28 (m, H-6), 2.49 (m, H-16), 3.3 (m, MeO-), 8.06 (m, H-Ar). MS m/z 476 (M^+).

21-benzoiloxi-16 α , 17 α -epoxi-3 β -hidroxipregn-5-en-20-ona (15). PM 450 (g/mol), pf: 202-203 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 3321, 3035, 1689, 1625, 1567 y 1089. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.52 (m, H-3), 5.33 (m, H-6), 2.29 (m, H-16), 4.9 (m, H-21), 8.07 (d, H-3'), 3.87 (s, -OH). MS m/z 450 (M^+).

Metodos de purificación y rendimientos de la ruta 1

REACCIÓN	COMPUESTO	PURIFICACIÓN	%R
Epoxidación	2	Precipitación y lavado con agua.	93
Protección	3	Columna cromatográfica	80
Oxidación C-21	4	Columna Cromatográfica	85
Esterificación	5	Columna Cromatográfica	82
Apertura del epóxido	6	Columna Cromatográfica	65
Eliminación del alcohol	7	Recristalización	81
Desprotección	8	Recristalización	90
epoxidación	9	Recristalización	75
Oxidación	10	Columna cromatográfica	78
Eliminación	11	Columna cromatográfica	83
RENDIMIENTO GLOBAL			12%

Metodos de purificación y rendimientos de la ruta 2

REACCIÓN	COMPUESTO	PURIFICACIÓN	%R
Epoxidación	2	Precipitación y lavados con agua	93
Protección	12	Precipitación y recristalización de etanol	88
Oxidación C-21	13	Recristalización de acetato de etilo	85
Esterificación	14	Recristalización de etanol	82
Eliminación del epóxido	16	Lavados con agua	92
Desprotección	17	Recristalización de etanol	85
epoxidación	18	Recristalización de etanol	75
Oxidación	19	Recristalización de etanol	70
Eliminación	11	Recristalización de etanol	76
RENDIMIENTO GLOBAL			18%

DISCUSION

Dentro de las mejoras que se realizaron en la ruta de síntesis se encuentran los métodos de purificación, todas las reacciones se lograron purificar por recristalización de disolventes que se consideran verdes por su fácil degradación en el medio ambiente. Por otro lado se estandarizó la reacción de eliminación del epóxido en C-16, esto fue un gran paso ya que con esta reacción se evita el uso de sustancias peligrosas como son los hidruros y los disolventes volátiles como el THF, esta reacción se considera verde porque usa como disolvente ácido acético y como reactivo el CrCl_2 el cual no es toxico y su purificación solo consta de precipitación del compuesto con agua. A pesar de que se ha subido el rendimiento global, todavía existen muchas áreas de oportunidad dentro de esta ruta.

CONCLUSIONES

Hasta el momento se han logrado sintetizar compuestos con características antiandrogénicas los cuales van a ser evaluados para determinar sus efectos inhibitorios sobre la enzima 5α -reductasa. Dentro de la síntesis se realizaron muchas mejoras, entre las que se encuentran: la disminución de residuos, la disminución del uso de disolventes volátiles, la sustitución de reactivos peligrosos por otros inocuos y el aumento del rendimiento global.

Con este tipo de investigaciones obtenemos como beneficios no solo la conservación de la vida y los ecosistemas sino que se permite a nivel industrial ahorrar muchos recursos disminuyendo los residuos y gastando menos energía.

Todo esto no solo se trata de la búsqueda de materiales y procesos menos contaminantes sino practicar y enseñar una ciencia más responsable a sabiendas que el desarrollo solo se puede alcanzar mediante un equilibrio económico, social y ambiental.

BIBLIOGRAFIA

- Cabeza, M., Gutiérrez, E., Miranda, R., Heuze, I., Bratoeff, E., Flores, G., y otros. (1999). Androgenic and antiandrogenic effects of progesterone derivatives with different halogen as substituent of the C-6 position. *Steroids*, *64*, 413-421.
- Chávez, A. (2012). Síntesis y evaluación biológica de nuevos inhibidores de la enzima 5 α -reductasa basados en la estructura del pregnano con un grupo éster en C-3. *Tesis de Maestría. Facultad de Química*. UNAM.
- Freddie, B., Melissa, M., & Jacques, F. (2011). Global Cancer Statistics. *Cancer J Clin*, *61*, 69-90.
- Li, X., Shankar, M., Cote, J., Laplante, S., Verlleux, R., & Labrie, F. (1995). Synthesis and in vitro evaluation substituted N-(1,1-dimethyl)-3-oxo-4-androstene-17 β -carboxamides as reductase inhibitors and antiandrogens. *J Med Chem*, *38*, 1456-1461.
- Pérez, V., Cabeza, M., Bratoeff, E., Heuze, I., Sánchez, M., Ramírez, E., y otros. (2005). New 5 α -reductasa inhibitors: In vitro and in vivo effects. *Steroids*, *70*, 217-224.
- Ramírez, E. (2002). Síntesis de 17 α -Aciloiloxi derivados del pregnano con un sustituyente en C-16 β como antiandrógenos. *Tesis de Doctorado. Facultad de Química*. UNAM.
- Ramírez, E., Cabeza, M., Heuze, I., Gutiérrez, E., & Bratoeff, E. (2002). Synthesis and pharmacological evaluation of new 16-methyl pregnane derivatives. *Chem Pharm Bull*, *50*, 15-20.
- Reyes, B. (2012). Química Verde. *Educación Química*, *2*, XXIII.
- Shapiro, E., Legatt, T., Weber, L., Steinberg, M., Watnick, A., & Eisler, M. (1962). 16-Alkylated progesterones. *J Med Chem*, *5*, 975-988.
- Sitteri, P., Wilson, J., & Mayfield, J. (1970). Dihydrotestosterone in prostatic hypertrophy I. The formation and content of dihydrotestosterone in the hypertrophic prostate of man. *J Clin Inv*, *49*, 1737-1745.

Q.3.P. Modelación SIG y GAM para el análisis de las concentraciones de PT y NT en sistemas lóticos del departamento de Canelones (Uruguay)

Ismael Díaz¹, Marcel Achkar¹, Carolina Crisci², Guillermo Goyenola³ y Néstor Mazzeo³

¹ LDSGAT-FACULTAD DE CIENCIAS-UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA-URUGUAY

² CURE-FACULTAD DE CIENCIAS-FACULTAD DE INGENIERÍA-UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA-URUGUAY

³ CURE-FACULTAD DE CIENCIAS-UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA- URUGUAY

Mail: idiuz@fcien.edu.uy; Tel: (+598) 25251552

RESUMEN

Excesivos aportes de nutrientes a sistemas acuáticos determinan una problemática ambiental que afecta a diversas regiones del mundo. Numerosos estudios han evidenciado que estos aportes se encuentran en función del uso del suelo y de las características estructurales de la cuenca hidrográfica.

El objetivo general de este trabajo fue analizar y modelar la variación espacial de la concentración de nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT) en sistemas lóticos, en función de los factores que determinan la dinámica del paisaje y el uso del suelo.

El abordaje metodológico incluyó la integración de Sistemas de Información Geográfica (SIG) y modelación mediante la utilización de Modelos Aditivos Generalizados (GAM).

Los principales resultados mostraron que las mayores concentraciones de NT y PT se registraron en microcuencas con aportes provenientes de usos industriales, urbanos y de usos rurales intensivos. Además, en determinadas microcuencas con usos agrícolas intensivos las concentraciones de NT y PT registradas en agua fueron semejantes a las halladas en cuencas de usos industriales.

Se encontró evidencia suficiente para confirmar la importancia del proceso de erosión de suelos en el aporte de PT desde fuente difusas, que altos niveles de conservación de la zona riparia se asocian con menores concentraciones de nutrientes en agua y que los procesos que ocurren al interior del curso hídrico contribuyen a explicar la variabilidad temporal de las concentraciones de NT y PT. Adicionalmente se encontró para la zona de estudio que las variables estructurales de la cuenca se encuentran subordinadas a las variables de uso del suelo.

Los modelos GAM permitieron explicar entre el 60 y el 68% de la variabilidad de PT y NT, posicionándose como una herramienta de alto potencial para la planificación del territorio.

Palabras clave: Cuenca hidrográfica, nutrientes, modelación.

INTRODUCCION

Aportes de nutrientes a sistemas acuáticos

Excesivos aportes de nutrientes (principalmente nitrógeno y fósforo) a cuerpos de agua procedentes de fuentes puntuales y no puntuales (Sharpley, Chapra, Wedepohl, Sims, Daniel, & Reddy, 1994), (Carpenter, Caraco, Correll, Howarth, Sharpley, & Smith, 1998) se han convertido en un problema que afecta a diversas regiones del mundo (Hosper, 1997).

Estos nutrientes, generalmente limitantes en la producción biológica, pueden generar procesos de eutrofización, comprometer la calidad de agua, el suministro de agua potable, afectar a la salud humana y provocar pérdida de hábitats y biodiversidad (Brookes, Heckrath, de Smet, Hofman, & Vanderdeelen, 1997), (Olli, Darracq, & Destouni, 2009), (Jeppesen, y otros, 2011).

Si bien en determinadas cuencas hidrográficas los impactos generados por los aportes de nutrientes desde fuentes no puntuales pueden ser despreciables frente a los impactos de los aportes desde fuentes puntuales, en cuencas con áreas significativas de uso agrícola los impactos generados por aportes no puntuales pueden ser mayores (EPA, Office of Transportation and Air Quality. , 2000), .

Los aportes de nutrientes desde una cuenca hidrográfica hacia un sistema acuático se encuentran en función de las características físicas de la cuenca y de la cobertura y usos del suelo (Carpenter, Caraco, Correll, Howarth, Sharpley, & Smith, 1998); (Holloway, Dahlgren, Hansen, & Casey, 1998), (Xie, Norra, Berner, & Stuben, 2005). Adicionalmente, las concentraciones de nutrientes transportadas desde la cuenca de drenaje se encuentran reguladas en primera instancia por procesos ocurridos en la zona ripiara (Mayer, Reynolds, McCutchen, & Canfield, 2007) y posteriormente por procesos que ocurren al interior del curso (Follett, 2008), (Olli, Darracq, & Destouni, 2009). De esta manera es que las concentraciones registradas en agua no presentan necesariamente una relación lineal con las concentraciones de nutrientes exportados desde la cuenca.

Estimación de aportes de nutrientes en sistemas lóticos.

La estimación de la carga de nutrientes en sistemas lóticos es fundamental para la planificación y gestión ambiental (Zhang & Jørgensen, 2005).

La importancia de esta problemática ambiental ha impulsado el desarrollo de numerosas investigaciones vinculadas a la calidad del agua y a los procesos de eutrofización. Una particularidad de estos estudios es su gran variedad de escalas de análisis, realizando abordajes a escala predial, de microcuenca y de cuencas de orden regional y continental. Esto se encuentra asociado a que los procesos de movilidad y retención de nutrientes integran numerosas escalas de análisis.

Lazzaroto (2004) destaca la necesidad de avanzar hacia estudios a escala de cuenca y Harris (2001), en la misma línea, propone adoptar un enfoque integral del paisaje para la comprensión y la gestión de los recursos hídricos.

La creciente incidencia de los impactos generados por excesivos aportes externos de nutrientes ha incentivado y determinado el desarrollo de modelos que intentan explicar y predecir la distribución de nutrientes y contaminantes en cuencas hidrográficas (Zhang & Jørgensen, 2005), (EPA, Regional Science Workshop on Stormwater Management, 2009).

Con el desarrollo en los conocimientos en Geotecnologías, y su utilización masiva, los modelos han incorporado a su análisis el componente espacial, logrando sistematizar eficientemente datos espaciales.

Estos modelos se han desarrollado a diferentes escalas espaciales y han presentado diferentes limitaciones asociadas a la demanda de datos y a los abordajes de parámetros, lo cual dificulta su aplicación en regiones con condiciones físicas y de usos del suelo diferentes a las de las zonas para las cuales fueron creados estos modelos.

En este contexto, el objetivo general del trabajo fue modelar la variación espacial de la concentración de nitrógeno total y fósforo total en sistemas lóticos del departamento de Canelones (Uruguay).

METODOLOGIA

Área de estudio

El área de estudio se localiza en la región sur-centro de Uruguay, presenta una superficie de 349.000 hectáreas y se extiende principalmente en el departamento de Canelones (Figura 1). El clima es húmedo y templado, las precipitaciones acumuladas anuales superan los 1100 mm y la temperatura media anual es de 16,4°C. La desigual distribución temporal de la temperatura y las precipitaciones genera estaciones

claramente diferenciadas que repercuten en el comportamiento y en el balance hídrico de los suelos (Ceroni & Achkar, 2010).

El relieve predominante es de lomadas con pendientes menores al 6%, el drenaje es moderado, los suelos presentan alto contenido de materia orgánica y alta fertilidad y la aptitud del suelo es principalmente agrícola (Cayssials & Álvarez, 1983).

La población urbana es 250.000 habitantes y la población rural 38.000 habitantes (INE, 2004). La mayoría de las localidades urbanas no presentan una red de saneamiento tradicional, y solamente el 16% de los hogares realizan la evacuación del servicio sanitario a través de la red general (MVOTMA, 2009).

Modelación

Se desarrolló a partir de la integración de tres etapas sucesivas: a) análisis teórico del comportamiento de los procesos asociados a la dinámica del agua y la movilización de nutrientes; b) sistematización, evaluación, espacialización e integración de las variables identificadas en a (variables predictoras); y c) análisis de las relaciones existentes entre las variables predictoras y los datos de concentraciones de NT y PT en agua (variables respuesta). En esta etapa se consideraron las 3 dimensiones determinantes de la dinámica de nutrientes a escala de cuenca (figura 2): 1) vertiente (Modelo A), 2) incluyendo además la zona riparia (Modelo B) y 3) incluyendo además el sistema lótico (Modelo C).

La totalidad de la información se procesó y sistematizó en ambiente de Sistemas de Información Geográfica (SIG), a partir de la utilización del software ArcGis10 (ESRI, 2010)

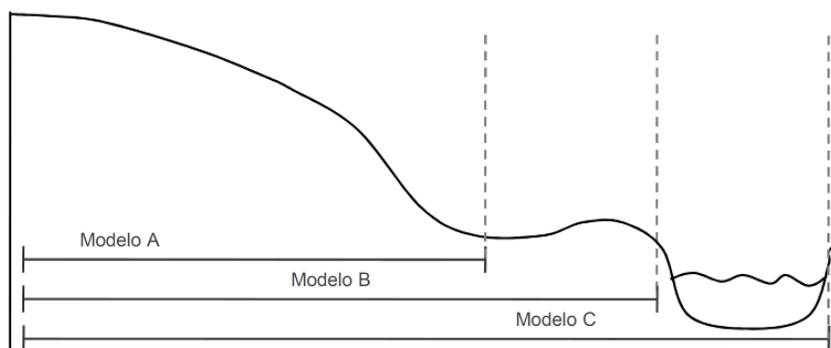


Figura 2. Dimensiones consideradas para la elaboración de los modelos. En el Modelo A se consideran los procesos que ocurren en la cuenca alta y media, (erosión de suelos, escurrimiento y aportes puntuales) pero no los procesos que ocurren en la zona riparia (retención de nutrientes, aportes de materia orgánica y aportes de nutrientes por erosión de márgenes fluviales) y al interior del curso hídrico (liberación de fósforo desde los sedimentos y desnitrificación). En el Modelo B se consideran los procesos en la cuenca alta y media y en la zona riparia pero no los que ocurren al interior del curso hídrico. En el Modelo C se consideran los procesos que ocurren en las tres zonas.

Variables predictoras y variables respuesta

El modelo analizado presentó como entradas la información relevada y sistematizada mediante la modelación SIG (variables predictoras) y los datos de concentraciones de NT y PT (variables respuesta).

Las variables predictoras incluyeron a las **variables estructurales** de la cuenca: precipitaciones, propiedades físicas y químicas de los suelos, morfometría y morfología de las microcuencas, topografía y litología; **variables de uso del suelo**: uso y cobertura del suelo, demografía urbana y rural, aportes de fuentes puntuales (industrias y complejos de viviendas MEVIR), estado de erosión-degradación de suelos, estado de conservación de zonas riparias y número de vacunos; y variables que indican la dirección e intensidad de los procesos subacuáticos, considerándose oxígeno disuelto (OD).

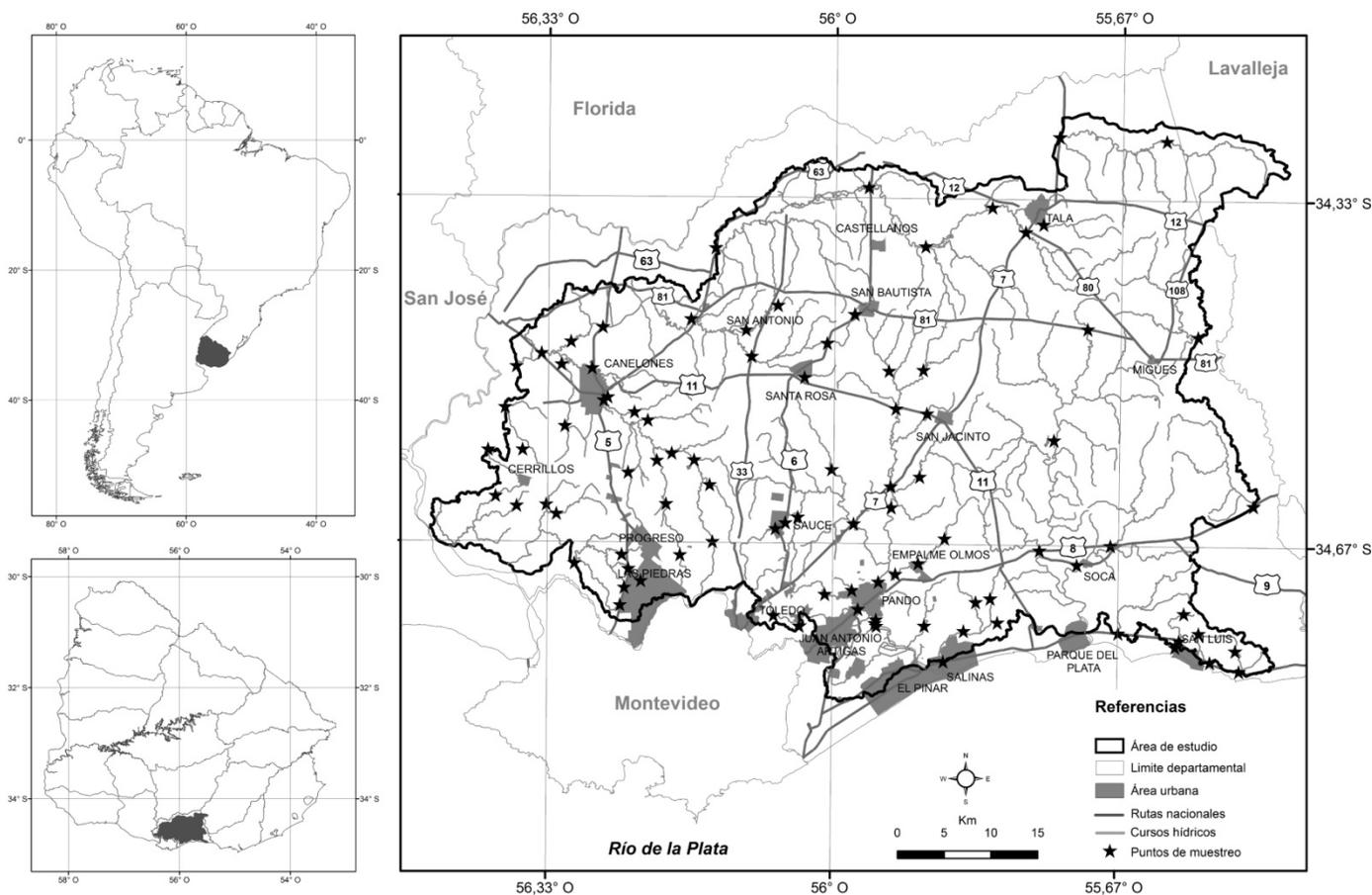
Las variables predictoras fueron las concentraciones de NT y PT relevadas en 92 puntos de muestreo en primavera de 2008 y verano de 2009 (IMC 2011), mediante análisis realizados de acuerdo al método de Valderrama (1981) integrándose tres réplicas de cada sitio.

Modelación GAM

La etapa de análisis de datos estuvo compuesta por una fase exploratoria de los parámetros de calidad de agua y de las variables de la cuenca y una segunda etapa donde a partir de las variables que presentan relaciones significativas con NT y PT se elaboraron los modelos de distribución espacial de nutrientes a escala de cuenca. Inicialmente se recurrió a un Modelo Lineal Generalizado (GLM) (Nelder & Wedderburn, 1972), (Crawley, 2007) y posteriormente se trabajó con un Modelo Aditivo Generalizado (GAM) (Hastie & Tibshirani, 1990.), (Crawley, 2007). Se utilizó el Software R, versión 2.15.1 (2012) y para la elaboración de los modelos GAM se trabajó con la librería "mgcv" (Wood, 2004). A los efectos de estimar el ajuste y el error de predicción de cada modelo se utilizó respectivamente el Criterio de Información de Akaike (AIC) (McCullagh & Nelder, 1989) y el criterio de Validación Cruzada Generalizada (GCV) (Wood, 2004), (Crawley, 2007).

Figura 1. Área de estudio y localización de los puntos de muestreo de calidad de agua.

Resultados



Las concentraciones de nutrientes registradas en los sistemas lóticos de la zona de estudio presentaron amplios rangos en ambos períodos. Para el caso de PT ($\mu\text{g/l}$) se registraron valores inferiores en primavera (min= 14,7; máx=2625,0) que en verano (min= 43,8; máx=26550). De forma contraria, para el caso de NT ($\mu\text{g/l}$) los valores fueron ampliamente superiores en primavera (min= 300; máx=149800) que verano (min= 0,1; máx=14560).

Se evidenció una relación inversa entre las concentraciones de OD y PT ($rS= -0.37$ y $rS= -0.44$ para primavera y verano respectivamente) y NT ($rS= -0.37$ y $rS= -0.44$ para primavera y verano respectivamente).

En ambos períodos los mayores valores de PT y NT se registraron en la zona centro-sur, zona de mayor intensidad de uso del suelo (urbano, industrial y agrícola).

En líneas generales se registró que el área de estudio presenta un uso del suelo agrícola intensivo (hortifrutícola y cerealero) en la zona centro-sur, y extensivo en la

zona norte y este. Adicionalmente se registró que los usos agrícolas intensivos se asociaron a la densidad de población urbana y rural ($rS = 0.8$), a bajos niveles de erosión de suelos ($rS=0.75$) y a los suelos de mayor aptitud agrícola ($rS=0.8$).

En las microcuencas de menor intensidad de usos agrícolas se encontraron los mayores números de vacunos ($rS=0.7$). El estado de conservación de las zonas riparias fue sumamente variable, no encontrándose un patrón espacial claro ni relaciones evidentes con el uso del suelo y las variables estructurales de la cuenca.

Las concentraciones de PT y NT se asociaron principalmente a variables de uso del suelo de la cuenca (tabla 1), y no presentaron relaciones estadísticamente significativas con las variables estructurales de la cuenca.

Para PT y NT, en ambos períodos, los modelos GAM presentaron mayores correlaciones entre los valores predichos y los valores de respuesta que los modelos GLM (tabla 2).

Los modelos GAM permitieron explicar entre el 56% y el 69% de la variabilidad de las concentraciones de PT en agua. En ambos período, el Modelo C, modelo que incluye las 3 dimensiones, presentó mayores correlaciones entre los valores predichos y los valores de respuesta de PT en agua, y además presentó el mejor ajuste (AIC) y el menor error de predicción (GCV).

Para el caso de NT los modelos GAM permitieron explicar entre el 60% y el 61% de la variabilidad de las concentraciones de este nutriente en agua. En líneas generales se registró una situación semejante a la registrada para PT, no obstante, la incorporación de la zona riparia al análisis (Modelo B) no generó un incremento considerable de las correlaciones entre los valores predichos y los valores de respuesta, y generó un incremento del AIC y del GCV.

Tabla 3. Variables seleccionadas para la elaboración de los modelos de NT y PT. Estas variables presentaron correlaciones de Spearman (rS) significativas ($p < 0.05$).

Modelo	Variable
A	Superficie de uso cerealero-
A	Superficie de uso hortifrutícola
A	Superficie con erosión activa (SEA)
A	Actividad ganadera (AG)
A	Densidad de población (DP)
A	Número de viviendas MEVIR (NVM)
A	Superficie de uso urbano (SUU)
A	Presencia/ausencia de industrias
B	Zona riparia (ZR)
C	Oxígeno disuelto (OD)

Tabla 4. Modelos GAM elaborados para PT y NT en base a las 3 principales dimensiones vinculadas a la movilización de PT desde la cuenca hacia el curso hídrico. Se presentan para cada caso las variables componentes del modelo, la correlación entre los valores predichos y los valores de respuesta (R^2), el criterio de información de Akaike (AIC), la diferencia de AIC (Δ AIC) y el criterio de validación cruzada generalizada (GCV).

Nutriente	Modelo	GLM	GAM			
		R^2	R^2	AIC	Δ AIC	GCV
PT	C	0.44	0.56	41.3		0.105
PT	B		0.34	66.0	24.7	0.121
PT	A		0.30	74.2	32.9	0.121
PT	C	0.49	0.69	43.0		0.105
PT	B		0.64	56.9	13.9	0.126
PT	A		0.58	66.6	23.6	0.134
NT	C	0.45	0.60	50.3		0.110
NT	A		0.44	73.9	23.6	0.131
NT	B		0.44	75.3	25.0	0.136
NT	C	0.18	0.61	103		0.208
NT	B		0.41	139	36	0.304
NT	A		0.38	139	36	0.296

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Para el área de estudio la distribución espacial de PT y NT depende de la matriz de uso del suelo (industrial, urbano y rural), y está condicionada por las variables estructurales.

El conjunto de variables de uso y estructurales de la cuenca se interrelacionan generando un sistema complejo, no lineal, por lo cual la estrategia que permitió la mejor aproximación al análisis de estas relaciones fue la modelación, y concretamente se evidenció la aptitud de los modelos GAM y la eficiencia de la sistematización y la gestión de la información mediante la utilización de SIG.

La elaboración del modelo GLM generó buenos ajustes para NT y para PT en ambos periodos estudiados. La utilización de modelos GAM permitió a partir del mismo conjunto de datos incrementar el porcentaje de la variabilidad explicada de PT y NT para ambos periodos a niveles muy satisfactorios, posiblemente debido a los altos gradientes espaciales encontrados para todas las variables independientes.

Se evidenció una marcada subordinación de las variables estructurales de la cuenca frente a las de uso del suelo en cuanto a la explicación de las concentraciones de PT y NT en agua. Esta situación es concordante con lo planteado por Bowes et al. (2008) y EPA (2000) para otras regiones. Por otra parte los resultados no evidenciaron

relaciones claras entre las concentraciones y las variables físicas y químicas de la cuenca, relaciones que han sido ampliamente documentadas para otras regiones (Prairie & Kalff, 1986); (Sliva & Williams, 2001).

Las fuentes puntuales, usos agrícolas intensivos y erosión de suelos fueron las variables de mayor importancia en la explicación de las concentraciones de PT y NT en agua. En este sentido, fueron las variables de uso las que explicaron mayoritariamente la distribución espacial de la concentración de PT y NT en los sistemas lóticos de Canelones.

Las zonas riparias identificadas en el área de estudio evidenciaron su importancia en la contribución al mantenimiento de la calidad de agua (PT).

En determinadas cuencas agrícolas las concentraciones de PT y NT fueron semejantes a microcuencas con usos urbanos e industriales, lo cual es concordante con lo planteado por Pucket (1994), EPA (2004) y Tao et al. (2008).

Los usos del suelo rural que generaron las mayores concentraciones de PT y NT fueron los cultivos cerealeros y forrajeros, y los hortifrutícolas, lo cual evidencia que el uso agrícola intensivo del suelo es uno de los principales factores que explica los incrementos en las concentraciones de NT y PT en los sistemas lóticos de Canelones desde fuentes difusas.

Se evidenció que la erosión de suelos es el proceso que genera los mayores aportes de fósforo a los sistemas lóticos de Canelones desde fuentes difusas. Para el caso del NT, y a diferencia de lo documentado por Follet (2008), la erosión de suelos no sería un mecanismo considerable de transporte de este nutriente, lo cual sugiere que el escurrimiento podría ser el principal proceso de movilización de NT desde fuentes difusas (Udawatta, Motavalli, Garrett, & Krstansky, 2006).

Los resultados de este trabajo permiten concluir que el nivel de macronutrientes en los sistemas lóticos de Canelones es dependiente de los procesos que ocurren en zonas del paisaje alejadas de los cuerpos de agua (cuenca alta y media), en las interfaces entre el sistema terrestre y acuático (zona riparia) y al interior del propio curso. En el mismo sentido, permiten sostener que no es posible explicar las concentraciones de estos nutrientes a partir de los procesos que ocurren únicamente en una de estas zonas.

Los modelos elaborados para la predicción de las concentraciones de nitrógeno total y fósforo total en sistemas lóticos del departamento de Canelones pueden ser utilizados con nuevos datos mediante la utilización del Software R, versión 2.15.1 (2012) y la librería "mgcv" (Wood, 2004).

La elaboración de estos modelos presenta elevado potencial para la evaluación de las concentraciones de nutrientes en sistemas lóticos en diferentes escenarios de cambios de uso del suelo. Adicionalmente permiten jerarquizar la información que es necesario generar a los efectos de elaborar modelos operativos de distribución de nutrientes a escala de cuenca.

De esta manera los modelos propuestos se presentan como una herramienta de alto potencial para la planificación y el ordenamiento del territorio.

BIBLIOGRAFIA

- Bowes, M., Smith, J., Jarvie, H., & Neal, C. (2008). Modelling of phosphorus inputs to rivers from diffuse and point sources. . *Science of the Total Environment*, 395:125-138.
- Brookes, P., Heckrath, G., de Smet, J., Hofman, G., & Vanderdeelen, J. (1997). Losses of phosphorus in drainage water. En H. Tunney, O. Caton, P. Brookes, & A. Johnston, *P Loss from Soil and Water*. (págs. 253-271.). CAB International, Wallingford.
- Carpenter, S., Caraco, N., Correll, D., Howarth, R., Sharpley, A., & Smith, V. (1998). Nonpoint pollution of surface water with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8(3):559-568.
- Cayssials, R., & Álvarez, C. (1983). Interpretación Agronómica de la Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay. . *Boletín Téc. No 9. Montevideo*. . Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca. Dirección de Suelos y Fertilizantes.
- Ceroni, M., & Achkar, M. (2010). Análise do balanço hídrico superficial e avaliação da disponibilidade potencial da água para o rodeio do gado no Uruguai entre 1980 e 2006. . *Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais. Curitiba* 8(2), 171-181.
- Crawley, M. (2007). *The R Book*. England: Wiley.
- EPA, E. P. (2009). Regional Science Workshop on Stormwater Management. 60. New Jersey.
- EPA, E. P. (2000). Office of Transportation and Air Quality. . Washington, DC. : National Water Quality Inventory, EPA.
- EPA, E. P. (2002.). Polluted Runoff (Nonpoint Source Pollution). *National Management Measures to Control Nonpoint Source Pollution from Agriculture*, 314.
- ESRI, E. S. (2010). ArcGIS 10. ArcMap Version 10.0. License Type ArcInfo. Copyright © 1999-2010 ESRI Inc.

- Follett, R. (2008). Transformation and Transport Processes of Nitrogen in Agricultural Systems. Chapter 2. 261.
- Harris, G. (2001). A Nutrient Dynamics Model for Australian Waterways: Land Use, Catchment Biogeochemistry and Water Quality in Australian Rivers, Lakes and Estuaries, Australia State of the Environment 2nd Technical Paper Series (Inland Waters). 90. Department of the Environment and Heritage, Canberra.
- Hastie, T., & Tibshirani, R. (1990.). Generalized Additive Models. . Chapman & Hall/CRC.
- Holloway, J., Dahlgren, R., Hansen, B., & Casey, H. (1998). Contribution of bedrock nitrogen to high nitrate concentrations in stream water. *Nature*, 395, 785-788.
- Hosper, H. (1997). Clearing Lakes: an ecosystem approach to the restoration and management of shallow lakes in the Netherlands. 168. Institute of Inland Water Management and Waste Water Treatment.
- IMC, I. M. (2008). Contribución al Desarrollo del Plan Estratégico Departamental de Calidad de Agua. 19.
- Jeppesen, E., Kronvang, B., Olesen, J., Audet, J., Søndergaard, M., Hoffmann, C., y otros. (2011). Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: implications for nitrogen retention, ecological state of lakes and adaptation. *Hidrobiología*, 663, 1–21.
- Lazzarotto, P. (2004). Modeling phosphorus runoff at the catchment scale. 161. (Zürich, Ed.) SFITZ.
- Mayer, P., Reynolds, S., McCutchen, M., & Canfield, T. (2007). Meta-Analysis of Nitrogen Removal in Riparian Buffers. . *Journal of Environmental Quality*, 36, 1172-1180.
- McCullagh, P., & Nelder, J. (1989). Generalized linear models. . London: Chapman & Hall.
- MVOTMA, M. d. (2009). *Geo Canelones. Informe Ambiental 2009*.
- Nelder, J., & Wedderburn, R. (1972). Generalized linear models. *Journal of the Royal Statistical Society*, 135(3), 370–384.
- Olli, G., Darracq, A., & Destouni, G. (2009). Field study of phosphorous transport and retention in drainage reaches. *Journal of Hydrology*, 365: 46-55.

- Prairie, Y., & Kalff, J. (1986). Effect of catchment size on phosphorus export. . *Water: Resources Bulletin* 22, 465-470.
- Puckett, L. (1994.). Nonpoint and point sources of nitrogen in major watersheds of the united states. . *Water-Resources Investigations Report 94-4001 Reston*, 12. U.S.
- Sharpley, A., Chapra, S., Wedepohl, R., Sims, J., Daniel, T., & Reddy, K. (1994). Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: issues and options. *Journal of Environmental Quality*, 23:437-451.
- Sliva, L., & Willams, D. (2001). Buffer zone versus whole catchment approaches to studying land use impact on river water quality. *Water Research*, 35:3462-3472.
- Tao, L., Shanna, W., Hongying, C., Chaosheng, Z., Haitao, L. L., Hengpeng, L., y otros. (2008). Estimation of ammonia nitrogen load from nonpoint sources in the Xitiao River catchment,. *Journal of Environmental Sciences* 20, 1195-1201.
- Udawatta, R., Motavalli, P., Garrett, H., & Krstansky, J. (2006). Nitrogen losses in runoff from three adjacent agricultural watersheds with claypan soils. *Agricultural Ecosystem Environment* 117, 39-48.
- Valderrama, J. (1981). The simultaneous analysis of total Nitrogen and total Phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry.*, 10:109-122.
- Wood, S. (2004). Stable and efficient multiple smoothing parameter estimation for generalized additive models. *Journal of the American Statistical Association*, 99:673-686.
- Xie, X., Norra, S., Berner, Z., & Stuben, D. (2005). A gis-supported multivariate statistical analysis of relationships among streamwater chemistry, geology and land use in baden-wurttemberg, germany. . *Water, Air, and Soil Pollution*, 167:39-57.
- Zhang, J., & Jørgensen, S. (2005). Modelling of point and non-point nutrient loadings from a watershed. . *Environmental Modelling y Software*, 20:561-574.

Q.4.O. El papel de la química analítica en las ciencias ambientales

The role of analytical chemistry in ambient science

M.A. Dosal, M. Llano.

Universidad Nacional Autónoma de México. UNAM. (MÉXICO)

madosala@yahoo.com llano@unam.mx

RESUMEN

Actualmente se ha logrado un progreso significativo en la sostenibilidad de los productos y procesos químicos; sin embargo, es necesario continuar con el desarrollo de una química sostenible (también denominada Química Verde) que elimine o reduzca el uso y generación de sustancias peligrosas.

El conocimiento de la Química Analítica y sus aplicaciones desempeña un importante papel en esta tarea y es por ello que la enseñanza de esta disciplina debe orientarse para proporcionar a los futuros profesionales los conocimientos y habilidades que les permitan desarrollar procesos químicos que se ajusten a los principios de una Química Sostenible.

Si bien es cierto que tradicionalmente la enseñanza de Química Analítica se ha dirigido principalmente al campo del análisis químico e instrumental, es evidente que su dominio es mayor. El estudio de la reactividad química y el conocimiento de que simultáneamente pueden ocurrir reacciones diferentes es esencial en la búsqueda de una optimización que permita reacciones selectivas con menos reactivos.

La enseñanza y el aprendizaje de la Química Analítica con una filosofía verde debe considerar dos aspectos: el estudio de la reactividad y la selectividad química y las técnicas más utilizadas en el análisis cuantitativo. Es importante hacer hincapié en la utilidad de los conocimientos de Química Analítica para la predicción de reacciones en una escala más grande, ya que, aunque los aspectos tecnológicos son completamente diferentes, los puramente químicos son idénticos sea en cantidades pequeñas o grandes.

En este trabajo se presentan varias experiencias prácticas que han sido diseñadas tomando en cuenta el uso de diferentes técnicas de análisis y que, a su vez, son representativas de la reactividad química. Se presenta también la teoría que las sustenta y se propone una secuencia lógica para una enseñanza de la Química Analítica acorde a los principios de una Química Sostenible.

Palabras clave: Química Analítica sostenible, Química Analítica verde Retos de enseñanza de Química Analítica.

ABSTRACT

Significant progress has been achieved in the sustainability of chemical products and processes; however, it is necessary to continue the development of sustainable chemistry (usually called Green Chemistry) to eliminate or reduce the use and generation of hazardous substances.

Knowledge of analytical chemistry and its applications plays an important role in this task and that is why teaching this discipline will be directed to provide future professionals with the knowledge and skills to develop chemical processes that fit the principles of sustainable chemistry.

While traditionally teaching analytical chemistry has been directed primarily to the chemical and instrumental analysis field, it is clear that its domain is greater. The study of chemical reactivity and the knowledge that different reactions may occur simultaneously is essential in seeking an optimization that allows selective reactions with less reactants.

The teaching and learning of analytical chemistry with a green philosophy must consider two aspects: the study of chemical reactivity and selectivity and the techniques used in quantitative analysis. It is important to emphasize the usefulness of the knowledge of Analytical Chemistry for predicting reactions on a larger scale; although the technological aspects are different, pure chemical aspects are identical either in small or large quantities

In this paper we present several experimental experiences that have been designed taking into account the use of different analysis techniques and, in turn, are representing the chemical reactivity. We also present the underlying theory and propose a logical sequence for teaching analytical chemistry according to the principles of Sustainable Chemistry.

Keywords: Analytical Chemistry, Sustainable Analytical Chemistry, Challenges in Teaching Analytical Chemistry.

INTRODUCCION

La Ciencia en general y la Química en particular tienen una misión importante a cumplir relacionada con la resolución de los problemas prácticos de cada día. Para lograrlo es

necesario estudiar, analizar y comprender el porqué de los fenómenos que suceden a nuestro alrededor, a fin de poder controlarlos, utilizarlos o transformarlos para el bienestar de la sociedad.

Con este objetivo la Química tiene importantes retos y se debe orientar en tres direcciones igualmente importantes: a) como ciencia pura, b) como ciencia aplicada y c) a la relación entre ciencia, tecnología y sociedad.

En esta última dirección es donde usualmente se inserta el dominio de la Química Ambiental, cuya acción fundamental es el estudio y solución de los problemas relacionados con la conservación del medio ambiente. En este campo es cada vez más importante su relación con los problemas de control de residuos sólidos, emisiones a la atmósfera, depuración de aguas y tratamiento de aguas residuales. Para estas aplicaciones es evidente la importancia que adquiere la Química Analítica en lo que concierne al Análisis Químico e Instrumental.

Sin embargo, el papel de la Química Analítica no se limita únicamente a este tradicional campo del Análisis, sino que también juega un papel fundamental en la aplicación de la filosofía de trabajo de la Química Sostenible o Química Verde, en tanto que puede contribuir a optimizar los procesos químicos productivos, eliminando la formación de productos secundarios y estableciendo condiciones menos agresivas.

El conocimiento de la Química Analítica y sus aplicaciones desempeña un importante papel en estas tareas y es por ello que su enseñanza debe estar dirigida a lograr este objetivo. No se debe descuidar el trabajo en el área del análisis químico, pero tampoco se debe incursionar únicamente en este campo.

En la búsqueda de una optimización, que permita reacciones selectivas con el menor número de reactivos, es esencial el estudio de la reactividad química y el conocimiento de que pueden ocurrir reacciones simultáneas. Es por ello que la enseñanza y práctica de la Química Analítica orientada al campo de aplicación de la Química Ambiental, debe considerar dos aspectos fundamentales: el estudio de la reactividad y el de la selectividad química. Estos conocimientos de Química Analítica son indispensables para la optimización de muchos procedimientos de análisis y son también de gran utilidad para la predicción de reacciones en una escala mayor ya que, aunque los aspectos tecnológicos son completamente diferentes, los puramente químicos son idénticos sea en cantidades pequeñas o grandes.

FUNDAMENTACION

Para comprender la contribución de la Química Analítica al dominio de la Química Ambiental con la filosofía de una Química Sostenible, es necesario conocer el amplio campo de aplicación de estas disciplinas que día a día adquieren más importancia, tanto en el campo de la industria como en el de la investigación.

Usualmente se define a la Química Analítica como la rama de la Química que tiene como finalidad el estudio, mediante diferentes métodos, de la composición química de un material o muestra. Esta definición se refiere al importante aspecto relacionado con el análisis químico e instrumental, en sus aspectos tanto cualitativos como cuantitativos.

En efecto, hoy en día en una gran variedad de profesiones son indispensables diversos requerimientos de análisis químico y diariamente se toman importantes decisiones con base en los resultados obtenidos en laboratorios analíticos equipados con diversas tecnologías que permiten el análisis de especies tanto orgánicas como inorgánicas, así como de compuestos bioquímicos.

En esta práctica profesional, relacionada únicamente con el Análisis Químico, podemos decir que se cumple con varios Principios de la Química Verde; esto puede inferirse al considerar definiciones más amplias de esta disciplina.

La División de Química Analítica de la Federación de Sociedades Químicas Europeas indica que *“...la Química Analítica es una disciplina científica que desarrolla y aplica métodos, instrumentos y estrategias, para obtener información de la composición y naturaleza de la materia en el espacio y en el tiempo”*.

La interpretación de esta amplia definición coloca a la Química Analítica como una ciencia de la información que responde teórica y prácticamente a importantes problemas relacionadas con la composición de la materia. Los aspectos químicos de la



Química Analítica se enfrentan a problemas no resueltos de naturaleza fundamental. En la búsqueda de respuestas puede hacer importantes contribuciones, tanto en el campo del análisis químico e instrumental como en el de la predicción de reacciones en escala preparativa; de ahí su importancia en el desarrollo de una Química Analítica Verde.

Cabe señalar que para obtener resultados de análisis, la Química Analítica requiere conocer, razonar y aplicar principios teóricos fundamentales antes de realizar ningún trabajo práctico; en esta escala práctica del análisis químico se utilizan materiales de laboratorio y pequeñas cantidades de sustancias, algunos gramos como máximo.

Por el contrario, la escala preparativa requiere trabajar con cantidades de materia muchos mayores. Evidentemente los aspectos técnicos para llevar a cabo las operaciones químicas son diferentes cuando se trata de un laboratorio o de una industria; no obstante, los principios teóricos son idénticos y aplicables cualquiera que sea el problema por resolver. Un razonamiento previo permite, en ambos casos, minimizar el número de experiencias de prueba y ensayo y optimizar las reacciones químicas involucradas ya sea en el proceso de análisis o en el de preparación a gran escala.

Principios básicos de la química analítica

En ocasiones los métodos de análisis son puramente físicos (por ejemplo los Rayos X); otras veces se utilizan reactivos químicos que interaccionan con las muestras en disolución y los métodos de análisis son totalmente químicos. Sin embargo, con frecuencia no hay una clara diferencia entre unos y otros ya que hay técnicas instrumentales que se clasifican como análisis físicos pero que involucran tanto aspectos físicos como químicos, por ejemplo la cromatografía.

Para el importante campo de la Química Analítica relacionado con reacciones químicas que busquen escalamiento a nivel industrial con principios de Química Verde, es de fundamental importancia el conocimiento de los equilibrios químicos y su optimización para lograr reacciones selectivas con ahorro de reactivos y baja producción de residuos. Para ello, en el proceso de aprendizaje de esta disciplina es necesario examinar algunos conceptos termodinámicos básicos que se aplican a las disoluciones.

A fin de entender la secuencia lógica en la didáctica de la Química Analítica, es necesario recordar que la gran mayoría de los procesos químicos involucran transferencia de electrones y, por otra parte, se debe considerar que para que las reacciones ocurran los reactantes deben encontrarse disueltos.

Esto nos hace ver que los equilibrios redox y los de solubilidad son los causantes de la reactividad química y que los que permiten obtener reacciones selectivas son los equilibrios ácido base y de complejos. Por otra parte el estudio de los equilibrios de solubilidad es también fundamental por su aplicación en técnicas de separación; otros equilibrios igualmente importantes para este último fin son la extracción y el intercambio iónico.

METODOLOGIA

De acuerdo a lo anteriormente mencionado, la importancia de la enseñanza de aspectos químicos fundamentales relacionados con la reactividad química (solubilidad y equilibrios redox) y la selectividad (ácido-base y equilibrios complejos) es evidente.

La secuencia lógica en su enseñanza fue propuesta en los años 1960 por la escuela francesa del doctor Gaston Charlot. Esta consiste en estudiar, uno por uno, los equilibrios simples (óxido-reducción, complejos, ácido-base, solubilidad y precipitación, extracción e intercambio iónico) para acercarse más adelante el estudio de los equilibrios que en la práctica ocurren en forma simultánea. Los ejemplos teóricos en este sentido deben ser dirigidos hacia la comprensión de las diferentes aplicaciones de los principios de la química analítica en diversos ámbitos

Se debe señalar que, por el hecho de su predominio como líquido natural, al agua es considerada como el disolvente en cuyo seno se efectúan variadas operaciones

químicas; sin embargo, su empleo como disolvente tiene limitaciones y muchas operaciones químicas tienen que ser efectuadas en disolventes no acuosos (orgánicos, sales fundidas, etcétera). Los razonamientos que se utilizan en medio acuoso sirven de base para abordar el estudio de la reactividad y selectividad en otros medios.

Siguiendo la secuencia lógica de la enseñanza de la química analítica, en los cursos subsecuentes se deben incluir los principios y posibles aplicaciones de los principales métodos de análisis instrumental, pero sin olvidar la importancia de las reacciones químicas en muchos de ellos.

Es importante tener en cuenta que una gran parte de la fascinación hacia la química analítica radica en su amplio dominio de aplicación para resolver los problemas actuales, que requieren tanto de las técnicas clásicas como de la instrumentación moderna. Para solucionar cualquiera de estos problemas es importante predecir las condiciones de trabajo en busca de la selectividad y la economía del átomo para reducir el número de experimentos a realizar en el laboratorio.

Las necesidades actuales en el campo de la experimentación de la química analítica requieren con frecuencia de una respuesta cuantitativa que utiliza una escala que corresponde a pequeñas cantidades de materia. Para la enseñanza práctica se requiere el uso de materiales y equipos de laboratorio de uso común en laboratorios de análisis, que permitan resolver diferentes problemas interpretando los resultados con los criterios de calidad exigidos por la normatividad vigente. Además, los estudiantes deben ser orientados para que puedan diseñar procedimientos a seguir y no limitarlos a seguir recetas preestablecidas.

Es importante subrayar la utilidad del conocimiento de Química Analítica para la predicción de reacciones en mayor escala ya que, si bien este tipo de trabajo aborda cantidades mucho mayores que las consideradas en escala microanalítica, los aspectos puramente químicos son idénticos, aunque los tecnológicos sean completamente diferentes.

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, el trabajo experimental propuesto deberá ser representativo de dos aspectos: el equilibrio químico en disolución y las técnicas más comunes que se utilizan en el análisis cuantitativo. Todas las propuestas deben tener en cuenta la filosofía de la química verde, el trabajo debe hacerse de forma individual y los resultados deben ser discutidos colectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Como parte de esta propuesta diseñamos diversas experiencias prácticas (Dosal & Llano, 2011) que son representativas de los diversos equilibrios químicos. En todas ellas se buscó el enfoque de una Química Sostenible y el uso de técnicas comunes para análisis con fines cuantitativos.

Todas las experiencias diseñadas fueron analizadas de acuerdo con los Principios de la Química Verde, propuestos por Anastas y Warner (2008), y acompañadas de un diagrama ecológico en el que se señala el grado de acercamiento verde (Miranda & otros, 2011) de cada una de las etapas del proceso.

Este objetivo se consigue haciendo un diagrama de flujo que relaciona cada etapa del proceso con los principios de la Química Verde involucrados y con el color que corresponde a un mayor o menor acercamiento verde. En el diagrama se incluyen también los íconos de seguridad correspondientes. A continuación se muestra el que corresponde a una experiencia práctica de equilibrio de óxido reducción utilizando un fotómetro.

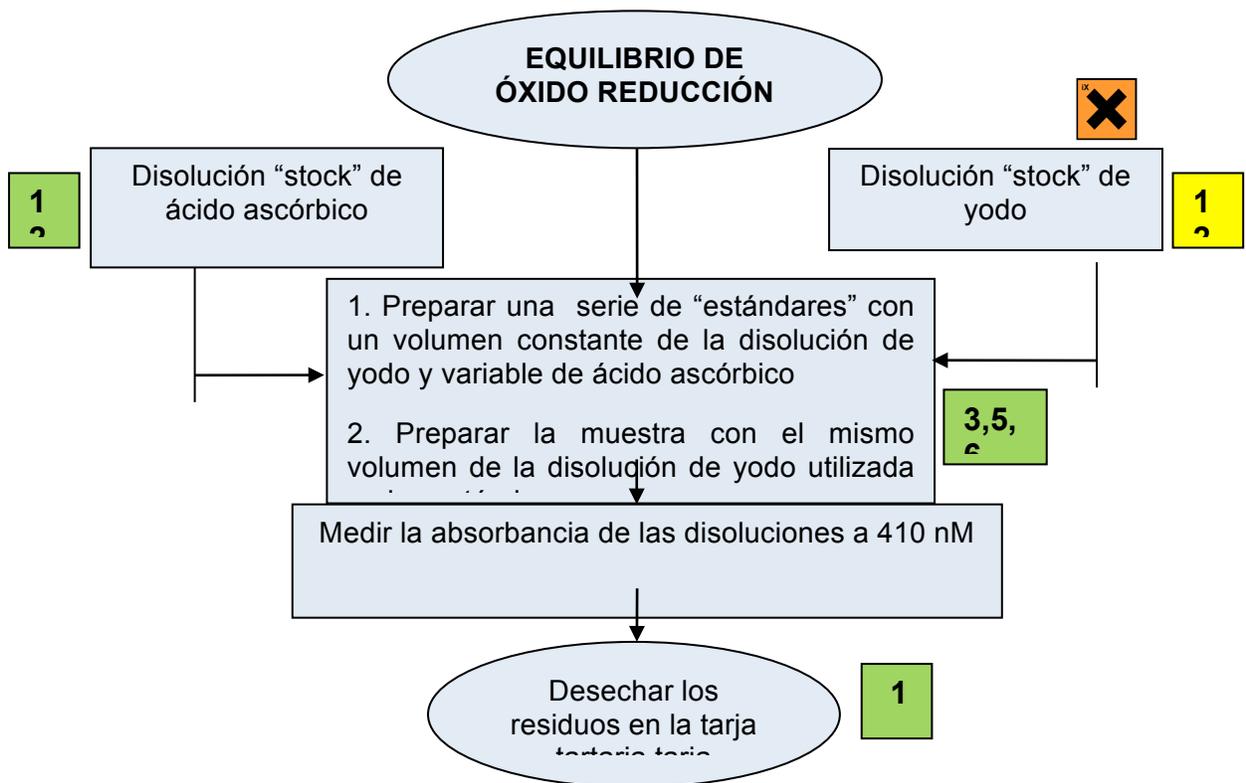


Ilustración 1 Diagrama ecológico de la experiencia de óxido reducción.

Esta experiencia práctica tiene como fundamento el conocimiento de las propiedades reductoras del ácido ascórbico, que le permiten ser oxidado por una disolución de yodo/yoduro. La disminución de la concentración de este reactivo puede ser medida por la correspondiente disminución de la absorción de radiación del yodo/yoduro en la zona del espectro visible. El procedimiento analítico es muy utilizado en análisis cuantitativo; en este caso implica la construcción de la curva obtenida al medir la absorbancia de diversas disoluciones preparadas con una concentración constante de yodo/yoduro y concentraciones variables de ácido ascórbico. De esta forma se obtiene una “curva de calibración indirecta” cuyo uso permite determinar la concentración del

ácido en la muestra. El tipo de curva que se obtiene y el equipo utilizado se muestran en la siguiente figura.



Figura 9 Curva de calibración indirecta

Los principios involucrados en el procedimiento son:

1. Prevenir la formación de residuos contaminantes.
2. Utilizar metodologías que requieran o generen sustancias con toxicidad reducida.
3. Evitar el uso de sustancias auxiliares.
4. Realizar procesos en condiciones ambientales.
5. 12. Minimizar el riesgo de accidentes químicos.

Propuestas como ésta permiten inducir en los alumnos el hábito de analizar todos los procedimientos experimentales que realicen, reflexionando en las posibilidades de un mayor acercamiento verde y buscando una mayor sostenibilidad.

Así, en el ejemplo mostrado se podría disminuir aún más el consumo de reactivos, si se utilizara la muestra del ácido ascórbico como reactivo titulante en una valoración indirecta.

CONCLUSIONES

Aunque en sus orígenes la Química Verde fue desarrollada para ser aplicada en síntesis orgánica y sus aplicaciones en este campo resultan obvias, los razonamientos de la Química Analítica, tradicionalmente aplicables al Análisis Químico, pueden ayudar a la implementación de otros procesos químicos, orgánicos o inorgánicos, considerando la filosofía de trabajo planteada por los Principios de la Química Verde.

A pesar de que en la práctica del Análisis Químico se utilizan cantidades pequeñas, en ocasiones se hace uso de productos tóxicos y es importante buscar métodos alternos de análisis que minimicen el uso de estos reactivos.

La capacidad de razonamiento desarrollada en la didáctica de la Química Analítica debe orientarse a fin de que el futuro profesional sea capaz de continuar en la búsqueda del desarrollo de procesos químicos acordes lo más posible con los Principios de la Química Verde y los requerimientos de una Civilización Sostenible.

Resolver un problema sin seguir un procedimiento previamente diseñado requiere diseñar y ejecutar el experimento seleccionando reactivos y utilizando material y equipo disponible. La formación propuesta para el estudio de la Química Analítica busca desarrollar en los futuros profesionales habilidades y capacidades que le permitan desarrollar nuevos procedimientos, en niveles de micro o macroescala, de acuerdo a los principios de la Química Sostenible.

BIBLIOGRAFIA

Namieśnik, J. (2001). *J. Sep. Sci.* 24, 151.

Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green Chemistry. Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.

Charlot, G. (1971). *Química Analítica General*. Tomo 1. Barcelona: Toray-Masson, S.A.

Dosal, M., & Llano, M. (2011). "Introducción a la Química Analítica Verde". En R. M. al, *Química Verde Experimental* (págs. 95-103). México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Harris, D. (2005). *Exploring Chemical Analysis*. New York: Freeman and Company.

Harris, D. (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. New York: W.H. Freeman and Company.

Lancaster, M. (2002). *Green Chemistry*. En *An Introductory Text*. Great Britain: RSC Paperbacks.

Miranda, R., & otros, y. (2011). "¿Qué tan verde es un experimento?". En *Educ. Quím.* (págs. 22 (3), 240-248.). México.

Namieśnik. (1999). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 6, 243.

Namieśnik, J. (1999). *Environ. Sci. Pollut. Res.* . 6, 243.

Skoog, D. (2001). *Química Analítica*. México: McGraw Hill.

Tremillon, B. (1997). *An Applied Analytical Approach: Reactions in Solution*. New York: Wiley.

Q.5.O. Efecto del ph y tamaño de partícula en la remoción del colorante aniónico rojo 40 sobre cascarilla de arroz

Effects of ph and particle size in removal of anionic red 40 dye on rice husk

Mauled Yesenia Echeverri Aguirre¹, Fredy Amaringo Villa², Angelina Hormaza³.
^{1,2,3}Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Calle 59A No. 63-20.
Núcleo El Volador, Medellín-Colombia. Tel 574-4309888 ext. 46363
myecheverria@unal.edu.co, faamaringov@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCION

En la actualidad el desarrollo de la actividad doméstica, agrícola e industrial ejerce un impacto negativo sobre el medio ambiente principalmente en la calidad de los recursos hídricos. En Colombia de acuerdo al último "Estudio nacional del agua" realizado por el IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia) en el año 2010, se estima que la presión que ejerce el vertimiento de material contaminante (sólidos, materia orgánica, nutrientes) es equivalente a 3.097 toneladas por día, de las cuales, el 89% lo aporta la actividad doméstica, el 8% la actividad industrial y el 3%, la actividad agrícola (cafetera) (Orjuela, Saldarriaga, García, & Wilches, 2010). Esta condición altera las propiedades fisicoquímicas de los recursos hídricos disponibles, causando un grave problema de salud pública en relación a los altos niveles de toxicidad que representa para la población, por tanto es transcendental la búsqueda y aplicación de métodos que permitan remediar dicha problemática y su grave impacto en los ecosistemas (Earnhart, 2013).

En la actividad industrial, en el sector que manufactura alimentos, la industria farmacéutica y textil, son usados colorantes durante procesos, los cuales quedan como resultado sedimentos que son vertidos en fuentes hídricas (Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001). Ya que mayoría de los contaminantes están asociados a la carga de sedimentos que transportan los ríos, en especial los colorantes disueltos la academia propone e investiga métodos rentables y auto sostenibles para darle manejo y tratamiento adecuado disminuyendo así los altos niveles de agentes tóxicos que son generados y buscando reducir de manera significativa el impacto negativo ambiental. Se ha encontrado que los residuos agrícolas pueden ser de gran utilidad en su remoción, constituyendo una metodología alternativa, económica y efectiva en la descontaminación de estos cuerpos de agua, (Gupta & Suhas., 2009.) puesto que las otras metodologías (floculación, intercambio iónico, ozonización e irradiación, entre otras), implican costos más elevados o en su defecto la formación de subproductos tóxicos e indeseados como los lodos (Abdul & otros., 2002).

En particular, la cascarilla de arroz, (CA) ha mostrado gran capacidad adsorbente para la remoción de colorantes en solución (Vadivelan, Vasanth, & Kumar, 2005), y es por eso que en este trabajo se evaluó la influencia del pH y tamaño de partícula en la remoción del colorante aniónico Rojo 40 (R40), el cual es un compuesto azoderivado de gran utilidad en la industria alimentaria, sobre el subproducto agrícola CA.

MATERIALES Y METODOS

Se evaluó la influencia del pH y tamaño de partícula en la remoción del colorante aniónico Rojo 40 (R40), sobre el subproducto agrícola cascarilla de arroz (CA). La concentración de colorante se cuantificó un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer lambda 35. El proceso de adsorción se llevó a cabo bajo sistema de lotes, variando el pH entre 2.0-6.0 y utilizando tres tamaños de partícula, entre 0.3-0.5 mm; 0.5-0.7 mm y el tamaño de la cascarilla nativa (1mm aprox). Se mantuvieron como fijas los parámetros; concentración de colorante (30 mg/L), dosificación de adsorbente (1.0 g), tiempo de contacto (48 h), velocidad de agitación (140 rpm) y temperatura (25°C). Finalmente el porcentaje de remoción se calculó a partir de la siguiente fórmula.

$$\%Remoción = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100$$

Donde C_o es la concentración inicial del colorante. [mg/L]

C_e es la concentración en equilibrio del colorante. [mg/L]

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Tabla 5. Porcentaje de remoción del R40 sobre CA a diferentes pH

pH	2	3	4	5	6
%Remoción	87,4	16,4	16,1	21,2	21,3

Tabla 6. Porcentaje de remoción del R40 sobre CA utilizando diferentes tamaños de partícula

Tamaño de partícula(mm)	0.3-0.5	0.5-0.7	Nativa
% Remoción	87,7	87,5	84,9

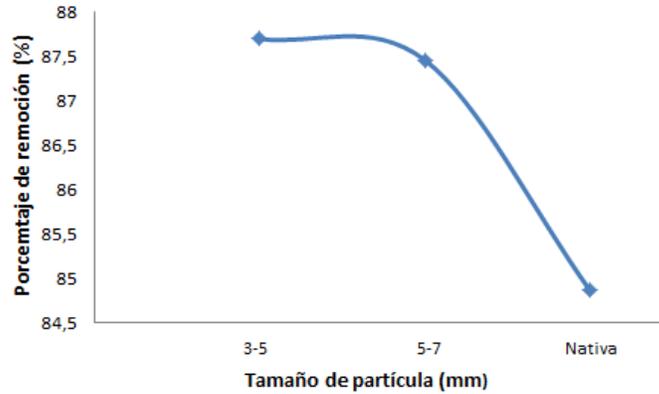


Figura 10. Influencia del pH en la remoción de R40 sobre CA

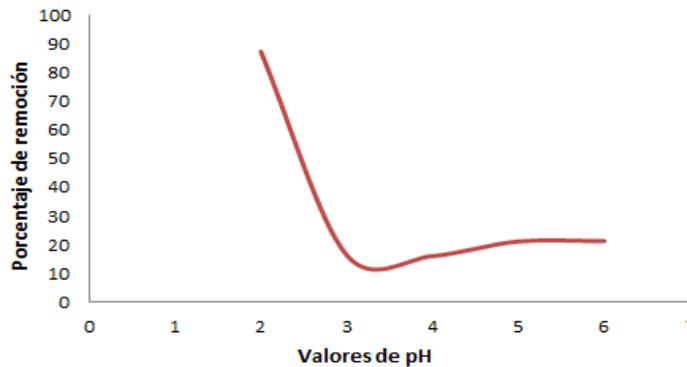


Figura 11. Influencia del tamaño de partícula en la remoción de R40 sobre CA

En el proceso de adsorción la mayor remoción del colorante R40 se logró a un pH ácido (pH = 2.0) con un porcentaje de remoción del 87.4%, este resultado se puede observar en la figura 1 presentando porcentajes de remoción muy bajos a altos pH (Tabla 1).

Con respecto al tamaño de partícula, se obtuvo mejores resultados con un tamaño entre 0.3-0.5 mm, alcanzando una remoción del 87.7%, debido al aumento del área superficial del adsorbente (Tabla 2), el porcentaje de remoción más bajo se presentó en el tamaño de partícula nativa (1mm aprox) siendo este 84.9%, es decir entre más grande fue el tamaño de partícula se obtuvo menos remoción (ver figura 2).

CONCLUSION

En definitiva, se corroboró que la CA representa un adsorbente alternativo y adecuado para el tratamiento de colorantes aniónicos bajo la selección de los parámetros adecuados del proceso.

BIBLIOGRAFIA

- Abdul, L., & otros., y. (2002). Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology, . *jurnal teknologi*, 36, 31–44.
- Earnhart, D. (2013). Water Pollution from Industrial Sources. En *Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics*, Vol. 3 (págs. 114-120.).
- Gupta, V. K., & Suhas. (Junio de 2009.). “Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review.”. *Journal of environmental management*, vol. 90(8), 2313-42.
- Orjuela, L. C., Saldarriaga, G., García, M., & Wilches, H. (2010). “Estudio Nacional del Agua”. *Calidad del agua superficial en Colombia*, capítulo 6. IDEAM.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource. Technology.*, 77, 247–255.
- Vadivelan, V., Vasanth, & Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90–100.

Q.6.O. Captura de CO₂ en polvos de óxidos metálicos preparados por los métodos de combustión y calcinación para mitigar los niveles actuales de emisiones atmosféricas

Francisco Granados-Correa^{*1}, Juan Bonifacio-Martínez¹, Heriberto Pfeiffer², Silvia Bulbulian³

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, 11801 México D.F., México. E-mail: francisco.granados@inin.gob.mx

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacan, CP 04510, México D.F, México

³CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México, circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacan, CP 04510, México D.F, México

RESUMEN

La captura de CO₂ en materiales sólidos ha sido de gran interés en el mundo como una opción de proceso eficaz y de bajo costo para la retención del CO₂ después de la combustión en plantas de generación de energía y otras fuentes industriales para mitigar los niveles actuales de emisiones atmosféricas. Por esta razón, se están probando diferentes materiales como posibles captadores a través de un proceso de absorción química. Entre estos sólidos adsorbentes, los óxidos metálicos parecen ser opciones viables debido a sus propiedades físico-químicas. Además, el vapor de agua comúnmente coexiste con el CO₂ durante las aplicaciones para su captura; por lo tanto, entender la captura de CO₂ en sistemas CO₂-H₂O es muy importante. En este contexto, en el presente trabajo, el proceso de captura de CO₂ en función de la temperatura y el efecto de la adición de vapor de agua a humedades relativas en polvos de ZnO, MnO₂, MgO y Al₂O₃ preparados por los métodos de combustión y calcinación fueron examinados a escala piloto. Se realizaron experimentos con CO₂ como gas de arrastre del vapor de agua. Los polvos fueron sintetizados y caracterizados por difracción de rayos X y mediciones de fisisorción de N₂. Los resultados muestran que, a altas temperaturas (100-800 °C), no se encontró captura de CO₂ en todos los cerámicos sintetizados; sin embargo, a temperaturas moderadas (40-80 °C), los cerámicos Al₂O₃ y MgO preparados por combustión presentaron la mejor captura de CO₂. Los resultados también mostraron que la adición de vapor de agua durante la captura de CO₂ incrementa su capacidad de adsorción, debido a la hidroxilación superficial, la cual realiza termodinámicamente su captura sobre su activada superficie. En conclusión, el Al₂O₃ preparado por el método de combustión es un eficaz captador de CO₂ a baja temperatura y en presencia de vapor de agua.

Palabras clave: Captura de CO₂, óxidos metálicos, método de combustión, escala piloto, caracterización.

INTRODUCCION

La reducción de las emisiones del dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera, se ha tomado como un reto que enfrentan muchos investigadores alrededor del mundo en contra del dramático incremento de la cantidad de CO₂ en la atmósfera debido principalmente a la actividad humana. El CO₂ es ampliamente reconocido como el principal gas de mayor impacto sobre el calentamiento global, es decir del incremento anormal de la temperatura en la superficie de la tierra cuyo fenómeno climático es conocido como efecto de invernadero (Schrag, 2007). La importancia de controlar y/o reducir las emisiones del CO₂ en la atmósfera, permitirá disminuir su impacto negativo sobre el medio ambiente y los efectos nocivos a los seres vivos que habitan en el planeta. Por tal motivo, se han encaminado muchos esfuerzos para desarrollar y aplicar tecnologías que permitan, de manera inmediata, la captura eficiente de CO₂ al ser emitido en plantas de generación de energía y otras diversas fuentes industriales después de una combustión (Leuning, Etheridge, Luhar, & Dunse, 2008).

Por lo tanto, en la búsqueda de encontrar una solución viable para disminuir la concentración del CO₂ en la atmósfera y haciendo énfasis en la captura de CO₂ de fuentes puntuales a través de técnicas naturales o ingenieriles, recientemente se han probado diferentes metodologías avanzadas como posibles soluciones. Entre estas metodologías podemos mencionar; el empleo de soluciones alcalinas para la adsorción del CO₂, la adsorción química del CO₂ sobre sólidos adsorbentes, el empleo de membranas de separación y el uso de métodos criogénicos, entre otras (Frimpong, y otros, 2013); (Shen, He, Zhang, Li, & Fan, 2012); (Yu, Xiang, Fang, Yang, & Feron, 2012). Cada una de estas tecnologías ha mostrado tanto ventajas como desventajas en cuanto a sencillez y costos económicos. En este contexto, la captura de CO₂ en sólidos adsorbentes, ha sido considerada como la solución más inmediata para resolver esta problemática ambiental, debido a que la adsorción es un proceso sencillo, eficaz y de bajo costo (Slejko, 1985). Por otro lado, la alta capacidad y selectividad de los sólidos adsorbentes por el CO₂ dependerá considerablemente de sus buenas propiedades fisicoquímicas que derivan principalmente de su método de síntesis (Khokhani, Khomane, & Kulkari, 2012). Ha sido observado que el tamaño de partícula y las altas áreas específicas de los materiales adsorbentes son factores importantes en la habilidad de la adsorción de gases, como el CO₂ (Greeg & Sing, 1982). Por otro, lado la presencia de vapor de H₂O en los gases de combustión, es un factor importante en el proceso de adsorción de CO₂ en sólidos adsorbentes, ya que debido a las propiedades químicas y texturales de algunos materiales, puede ocurrir una adsorción preferencial de H₂O y por consecuencia sobre CO₂ (Choi, Drese, & Jones, 2009). Adicionalmente, se ha observado que la naturaleza básica de algunas superficies de

sólidos adsorbentes, facilita la captura del CO₂ de naturaleza ácida (Auroux & Gervasini, 1990).

Muchos trabajos de investigación sobre la quimisorción de CO₂ en sólidos adsorbentes están encaminados hacia la evaluación y uso de novedosos materiales sintetizados como posibles materiales que retienen CO₂, y cada uno ha mostrado diferentes capacidades de captura. Sin embargo el éxito de contar con buenos materiales adsorbentes de este gas depende en gran medida del diseño de cerámicos que presenten óptimas propiedades químicas, estructurales y superficiales que favorezcan su captura. En consecuencia, la ciencia e ingeniería de materiales es considerada como una herramienta muy útil para tratar de resolver el problema de la eficiente captura de CO₂ mediante el desarrollo de nuevos materiales cerámicos como sus posibles receptores.

Con el panorama anterior, recientemente, muchos materiales inorgánicos han sido estudiados como posibles captadores del CO₂ debido a que poseen adecuadas propiedades fisicoquímicas tales como altas áreas superficiales, gran porosidad (Chandran & Patil, 1990). Entre los materiales inorgánicos que se han mostrado poseer capacidades de captura de CO₂ podemos mencionar a los aluminosilicatos cristalinos porosos, carbones activados, hidrotalcitas, cerámicos de litio, zirconatos, entre otros (Ávalos-Rendón & Pfeiffer, 2012); (Chidi & Salome, 2013); (Choi, Drese, & Jones, 2009); (Wang, Liu, Kan, & Liu, 2013). Sin embargo, recientemente los óxidos metálicos han recibido importancia como materiales viables para ser utilizados como posibles captadores de CO₂ debido a que presentan estabilidad térmica, química y flexibilidad estructural, además de que su preparación, puede ser relativamente fácil y económica.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar los óxidos metálicos; ZnO, MnO₂, MgO y Al₂O₃ preparados mediante combustión química y calcinación, para ser probados como posibles materiales cerámicos capaces de capturar el CO₂, para tal fin se realizaron experimentos de captura de gas CO₂ a nivel laboratorio y el efecto de la adición de vapor de agua.

EXPERIMENTAL

Se prepararon óxidos de Zn, Mn, Mg y Al por medio de dos técnicas diferentes; combustión química y calcinación (Alvarado-Ibarra, Granados-Correa, Lara, Bosch, & Bulbulian, 2009); (Granados-Correa, Bonifacio-Martínez, Lara, Bosch, & Bulbulian, 2008); (Moreno-Marcelino, Granados-Correa, Pfeiffer, & Bulbulian, 2012). Para el primer caso, se mezclaron por separados cantidades estequiométricas de urea usada como combustible químico junto con el respectivo nitrato metálico del óxido de interés, las mezclas obtenidas fueron evaporadas casi a sequedad con la ayuda de una parrilla de calentamiento y finalmente calcinadas a 600 oC por 5 minutos. Para el segundo caso, se emplearon únicamente los respectivos nitratos metálicos que fueron calcinados por separado a 800 oC por 2 horas en una mufla. Los polvos obtenidos fueron

caracterizados mediante DRX y mediciones de fisisorción de N₂, usando un difractor de rayos X Siemens D-5000 y un equipo de fisisorción BEL Japan INC modelo Belsorp Max respectivamente; para los estudios de fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron previamente calentadas en presencia de N₂ a 200 °C por 2 horas. Las isotermas de adsorción de CO₂ en las muestras estudiadas se realizaron usando una termobalanza de humedad controlada TA Instruments, modelo Q5000SA a altas y moderada temperatura (100 a 800 °C y 60 °C) y con humedades relativas (entre 0 y 80%) con una velocidad de 0.5%/minuto, empleando agua destilada y usando como acarreadores, el dióxido de carbono marca Praxair grado 3 y el nitrógeno marca Praxair grado 4.8 a un flujo de trabajo de 100 mL/minuto.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra los resultados de DRX de los óxidos metálicos preparados por combustión química y calcinación respectivamente. La estructura cristalina de estos sólidos porosos obtenidos a altas temperaturas (por calcinación) es bien conocida. Los resultados mostraron que se formaron los respectivos óxidos metálicos con estructuras altamente cristalinas debido a que mostraron picos finos de alta intensidad. Con respecto a las muestras preparadas por combustión, se observó que únicamente el óxido de aluminio mostró una estructura amorfa que corresponde a la γ -alúmina y los demás compuestos presentaron fases cristalinas. Con respecto a las mediciones de fisisorción de nitrógeno, los resultados muestran que el método de síntesis por combustión química produce de manera rápida y sencilla polvos de óxidos metálicos mesoporosos, con altas áreas superficiales (entre 1.79 y 192.1 m²/g), al ser comparados con los mismos óxidos obtenidos por el método convencional (calcinación) con áreas superficiales comprendidas entre 0.25 a 3.06 m²/g. En cuanto a las diferencias en áreas superficiales de los materiales, fue esperado que la combustión química formara óxidos porosos con largas áreas superficiales tal como ocurrió con la γ -Al₂O₃ (192.17 m²/g) y el MgO (2.8910 m²/g), dicho comportamiento se ha demostrado durante la preparación de diversos cerámicos empleando este método de síntesis avanzado (Patil, Aruna, & Mimani, 2002).

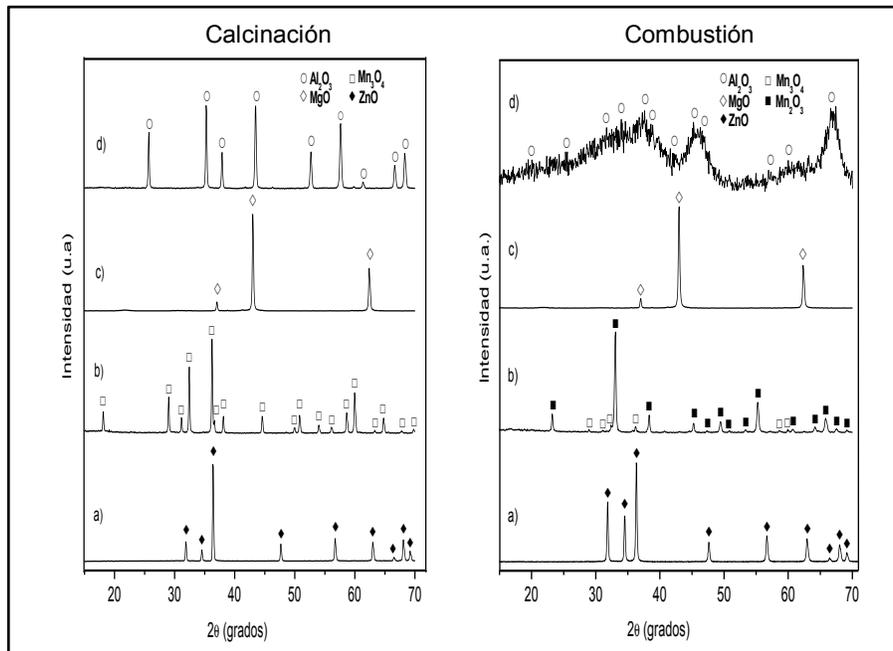


Figura 12 Patrones de difracción de rayos X de los óxidos metálicos: a) ZnO, b) Mn₂O, c) MgO y d) Al₂O₃ sintetizados por calcinación y combustión química

Con respecto a las isotermas de adsorción de CO₂ de todos los óxidos metálicos estudiados a altas temperaturas (100 a 800 oC) (Figura no mostrada), fue posible apreciar que ningún material estudiado preparado tanto por combustión química como por calcinación fue capaz de retener al CO₂. Sin embargo cuando los experimentos de captura de CO₂ fueron llevados a cabo a temperaturas moderadas (60 oC) y en presencia de vapor de agua se observaron capacidades de adsorción de CO₂ solamente en los materiales preparados por combustión, tal como se muestra en la Figura 2. En donde la máxima captura de CO₂ corresponde para el Al₂O₃, con un máximo de retención de CO₂ del 10.3%, seguido del MgO también preparado por combustión, mientras que se encontró que los demás compuestos estudiados, no mostraron ninguna captura de CO₂. La captura de CO₂ en presencia de agua sobre los materiales anteriormente descritos, fue entonces favorecida, y este hecho está relacionado a la hidroxilación superficial de los materiales, la cual realiza termodinámicamente su captura sobre su activada superficie. En conclusión, el g-Al₂O₃ preparado por el método de combustión con una alta área superficial de 192.1 m²/g es un eficaz captor de CO₂ a baja temperatura y en presencia de vapor de agua.

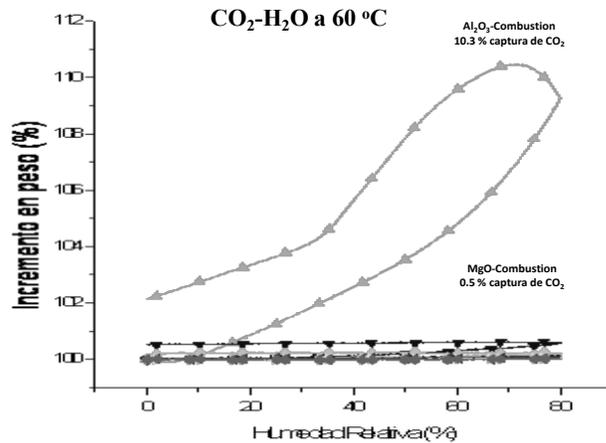


Figura 13. Isotermas de adsorción de CO₂ para los óxidos metálicos sintetizados por combustión química.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el método de síntesis por combustión química produce de manera rápida y sencilla polvos de óxidos metálicos muy porosos, con altas áreas superficiales (hasta 192.1 m²/g) al ser comparados con los mismos óxidos obtenidos con un método convencional como es la calcinación. Los resultados muestran que a altas temperaturas (100-800 °C), no se encontró captura de CO₂ en todos los cerámicos sintetizados; sin embargo, a temperaturas moderadas (60 °C), los cerámicos MgO y g-Al₂O₃ preparados por combustión química, presentaron la mejor captura de CO₂. Los resultados mostraron también que la adición de vapor de agua durante la captura de CO₂ incrementa su capacidad de adsorción, debido a la hidroxilación superficial de estos materiales al atrapar física y químicamente agua, lo que realza termodinámicamente su captura sobre su superficie activada, de hecho, estos materiales no son capaces de atrapar el CO₂ en las mismas temperaturas bajo condiciones secas. Por lo tanto, derivado de la obtención de una máxima capacidad de retención de CO₂, el MgO preparado por el método de combustión es un prometedor material, que eficazmente captura el CO₂ a baja temperatura (60 °C) en presencia de vapor de agua (60% humedad relativa). En conclusión, los resultados obtenidos en la presente investigación permiten contribuir de manera importante en la generación de conocimientos nuevos del área química que ayudarían a mitigar el impacto de los efectos de invernadero y por consecuencia mitigar los niveles actuales de emisiones atmosféricas de CO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero a través del proyecto CB-305 (2013) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

BIBLIOGRAFIA

- Alvarado-Ibarra, Y., Granados-Correa, F., Lara, V., Bosch, P., & Bulbulian, S. (2009). Nickel (II) sorption on porous ZnO prepared by solution combustion method. En *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 345 (págs. 135-140.).
- Auroux, A., & Gervasini, A. (1990). Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. *Journal of Physics Chemistry*, 94, 6371-6379.
- Ávalos-Rendón, L., & Pfeiffer, H. (2012). High CO₂ chemisorption in α -Li₅AlO₄ at low temperatures (30-80 oC): Effect of the water vapor addition. . *Energy Fuels*. 26, 3110-3114. .
- Chandran, R., & Patil, K. (1990). A rapid combustion process for the preparation of crystalline mullite powders. *Materials Letter*, 10, 291-295.
- Chidi, O., & Salome, F. (2013). High pressure CO₂ uptake of amine modified commercial activated carbon. *Asian Journal of Engineering and Technology*, 1, 50-58.
- Choi, S., Drese, J., & Jones, C. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *Chemosuschem*, 2, 796–854. .
- Frimpong, R., Johnson, D., Richburg, L., Hogston, B., Remias, J., Neathery, J., y otros. (2013). Comparison of solvent performance for CO₂ capture from coal-derived flue gas: A pilot scale study. . *Chemical Engineering Research and Desing*. , 91, 963-969.
- Granados-Correa, F., Bonifacio-Martínez, J., Lara, V., Bosch, P., & Bulbulian, S. (2008). Cobalt sorption properties of MgO prepared by solution combustion. *Applied Surface Science*, 254, 4688-4694. .
- Greeg, S., & Sing, K. (1982). Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press Inc. .

- Khokhani, M., Khomane, R., & Kulkari, B. (2012). Sodium-doped lithium zirconate nano squares: synthesis, characterization and applications for CO₂ sequestration. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 316-320.
- Leuning, R., Etheridge, D., Luhar, A., & Dunse, B. (2008). Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 401-414.
- Moreno-Marcelino, J., Granados-Correa, F., Pfeiffer, H., & Bulbulian, S. (2012). Synthesis of MgO, ZnO and Al₂O₃ by solid and solution combustion processes and study of their performances in CO₂ uptake. *Ceramics-Silikáty.*, 56, 254-60.
- Patil, K., Aruna, S., & Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Solid State Mater*, 6, 507-512.
- Schrag, D. (2007). Confronting the climate-energy challenge. *Elements*, 3, 171-178. .
- Shen, W., He, Y., Zhang, S., Li, J., & Fan, W. (2012). Yeast-based microporous carbon materials for carbon dioxide capture. *Chemsuschem*, 5, 1274-1279.
- Slejko, F. (1985). Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application. Inc. New York: Marcel Dekker.
- Wang, Y., Liu, J., Kan, M., & Liu, Z. (2013). The synthesis of lithium aluminate materials and its performance of CO₂ absorption. *Advanced Materials Research*, 669, 115-118.
- Yu, H., Xiang, Q., Fang, M., Yang, Q., & Feron, P. (2012). Promoted CO₂ adsorption in aqueous ammonia. *Greenhouse Gases Science and Technology*, 2, 200-2008.

Q.7.O. Análisis de la degradación de penta y hexa BDE a la molécula tetra bromada en lixiviados de un relleno sanitario del Valle de México

Analysis of the degradation of penta-and hexa BDE to the tetra brominated molecule in a landfill leachate in the Valley of Mexico

Luis Arturo González, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán 04510. México, D.F. luisgg_26@hotmail.com.mx, 52 (55) 52734042

Elvira Santos S., Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán 04510. México, D.F. elvirass@unam.mx, 52 (55) 56223744

Irma C. Gavilán G., Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán 04510. México, D.F. irmac@unam.mx, 52 (55) 56223745

Arturo Gavilán G. *Periférico Sur 5000. Col. Insurgentes Cuicuilco, Distrito Federal*, 04530. México, D.F. arturo.gavilan@inecc.gob.mx, 52 (55) 54246400

RESUMEN

Actualmente los retardantes de flama se utilizan para proteger pasivamente materiales de construcción, textiles, maderas y fibras sintéticas. En plásticos y componentes eléctricos de instalaciones para oficinas y centros de trabajo; teatros, cines, etcétera. Así como en aeropuertos, hoteles, hospitales y escuelas. Algunas de las moléculas más utilizadas son las de éteres bifenílicos polibromados (PBDEs). Éstas se pueden liberar al ambiente al estar presentes en productos de consumo que son desechados en rellenos sanitarios y que a través de quemas no controladas y de lixiviados son liberadas. Dichas sustancias fueron incluidas en el Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) dadas sus características de toxicidad, persistencia y bioacumulación. El objetivo del trabajo es cuantificar tres congéneres de PBDEs (tetra-BDE, penta-BDE y hexa-BDE) por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas en muestras de lixiviados tomadas de un relleno sanitario de la Zona Metropolitana del Valle de México y analizar mediante una prueba de correlación, la desbromación de las moléculas hexa y penta bromadas a la molécula tetra bromada. Entre los resultados obtenidos se encontró que existe una degradación de las moléculas con mayor número de bromos hacia las moléculas menos bromadas, particularmente hacia la tetra-BDE. Calculando los rangos de Spearman para los diferentes congéneres, se obtiene un valor elevado, casi cercano a 1, lo que sugiere

que sí está relacionada la desbromación de las moléculas tetra y penta a la alta concentración de la molécula tetra.

Palabras clave: Retardantes de flama, PBDEs, correlación Spearman, lixiviados.

ABSTRACT

Currently, flame retardants are used in the passive protection of building materials, wooden structures, textiles and synthetic fibers, plastics applications and electrical components designed for office facilities and workplaces; theaters, cinemas, and other recreational facilities as well as in airports, hotels, hospitals, schools, etc. One of the most used molecules are the polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), among others. These can be released into the environment since they are present in consumer products that are discarded in landfills where they can be released through uncontrolled burning and leachates. These substances were included in the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) because of its characteristics of toxicity, persistence and bioaccumulation potential. The objective of this study is to quantify three congeners of PBDEs (tetra-BDE, penta-BDE and hexa-BDE) by gas chromatography coupled to mass spectrometry in leachate samples taken from a landfill in the metropolitan area of the Valley of Mexico and to analyze by a correlation test if molecules debrominate from penta & hexa BDE to the tetra brominated molecule.

The characterization showed the presence of three types of congeners (tetra-BDE of 0.2641 ng/mL, penta-BDE (99) of 0.1345 ng/mL, penta-BDE (100) of 0.0355 ng/mL, hexa-BDE (153) of 0.0469 ng/mL, hexa-BDE (154) of 0.0503 ng/mL). Subsequently, it was evaluated the correlation between the concentrations of tetra-BDE, penta-BDE and hexa-BDE using the Spearman correlation rank. The Spearman correlation coefficient value was $R = 0.9989$. The high value of the coefficient indicates that there is a significant correlation between the concentrations of the three different flame retardants. Additionally, since the tetra-BDE molecule was found in one order of magnitude greater than the rest of the molecules even though that it has no commercial uses, it was concluded that a debromination process occur.

Keywords: Flame retardants, PBDEs, Spearman correlation, leachates.

INTRODUCCION

Actualmente en México y en América Latina existe un gran problema por la generación de residuos electrónicos, estos desechos tienen en su formulación un porcentaje desconocido de retardantes de flama, particularmente los éteres bifenílicos

polibromados (PBDEs). Los rellenos sanitarios y otros sitios de disposición de residuos sólidos, muchas veces no cuentan con controles ambientales adecuados para almacenar y confinar las partes electrónicas sin el riesgo de la liberación de sustancias tóxicas que se encuentran en éstos, principalmente por prácticas como la incineración o reciclaje inadecuado de materiales. Adicionalmente, existe el riesgo de liberación a través de lixiviados.

Los estudios realizados por el grupo de trabajo, demuestran que la concentración del congénere BDE-47 (tetra) es mayor que el de los congéneres BDE-99 y BDE-100 (penta) y que los congéneres BDE-153 y BDE (154) hexa. Sin embargo, las moléculas mayormente bromadas tienen un uso comercial más elevado, mientras que la molécula tetra-BDE está en desuso, lo cual puede deberse a una desbromación gradual. Este proceso puede ocurrir por diferentes vías, ya sea por fotólisis o descomposición bacteriana.

OBJETIVO

Determinar y cuantificar 3 congéneres de PBDEs (tetra, penta, hexa) de muestras de lixiviados tomadas de un relleno sanitario de la zona metropolitana del valle de México.

Correlacionar la cantidad que se encuentre presente de cada uno de los tres congéneres en las mismas muestras, para determinar si existe una desbromación por parte de las moléculas penta y hexa bromadas.

METODOLOGIA

La primer parte del proyecto, consistió en hacer un muestreo representativo dentro del relleno sanitario en cuestión. En la Figura 1 se muestran los puntos donde se llevó a cabo la toma de muestras.

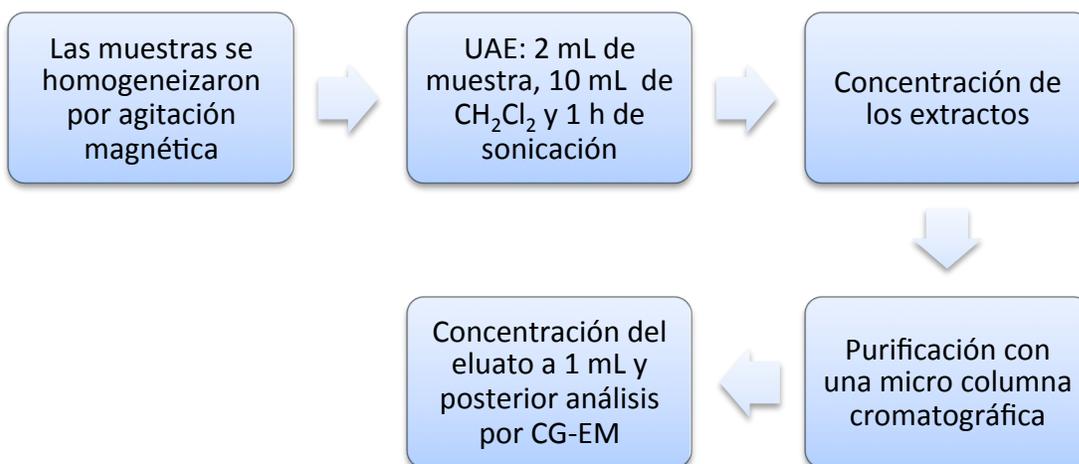


Figura 14. Puntos de muestreo de lixiviados dentro del relleno sanitario.

Extracción de PBDEs de muestras de lixiviados

Las muestras colectadas se depositaron en frascos ámbar de vidrio y se almacenaron a 4 °C para su posterior uso. Al momento de iniciar la parte experimental, las muestras se homogeneizaron por agitación magnética durante 5 min. y posteriormente se tomó un volumen de 2 mL para llevar a cabo la extracción. La purificación se llevó a cabo en una micro columna analítica empacada con sílica gel, sílica ácida y Na₂SO₄.

En el Esquema 1 se representa la metodología empleada para llevar a cabo la preparación y extracción de la muestra.



Esquema 1. Metodología empleada para el análisis de PBDEs en muestras de lixiviados de un relleno sanitario de la ZMVM

<i>Lixiviados de Proactiva</i>			
Clave de la Muestra	Vol. de la Muestra	Vol. de Disolvente	Tiempo de Extracción
Pro 1A	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 1B	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 2A	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 2B	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 3A	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 3B	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 4A	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos
Pro 4B	2 mL (aforado)	10 mL (CH ₂ Cl ₂)	60 minutos

Tabla 7. Condiciones de la extracción con ultrasonido para lixiviados.

La técnica que se utilizó para extraer las muestras fue UAE (Ultrasound Assisted Extraction). La cantidad de muestra, el tipo de disolvente y el tiempo de extracción se pueden ver en la Tabla 1.

Caracterización y cuantificación de PBDEs por CG-EM

Se realizó el estudio de cuatro estándares certificados de PBDEs: BDE-47, BDE-99, BDE-100 y BDE-153 (comprados a Cambridge Isotope Laboratories) en solución con nonano y concentración de 50µg/mL.

Se inyectó un microlitro de cada solución en modo splitless (se detuvo el flujo de muestra por 1 minuto) a 310 °C en un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies modelo 6890/5973N. Se utilizó una columna capilar DB1-MS (J & W) de 30m de largo, 0.25mm de diámetro y 0.25µm de espesor. Se usó un programa de temperatura: calentamiento a 80 °C durante 1 min, seguido de una primera rampa de temperatura de 50 °C min⁻¹ hasta alcanzar 150 °C, posteriormente se continuó con una segunda rampa de 15 °C min⁻¹ hasta alcanzar 250 °C, después una tercera rampa de temperatura a 10 °C min⁻¹ hasta llegar a 320 °C, finalmente se continuó con una rampa de 20 °C min⁻¹ hasta llegar a 330 °C y esta temperatura se mantuvo durante 11 min. Este programa de temperatura sirvió para mejorar la resolución de picos en el cromatograma y evitar la interferencia con compuestos clorados (PCDEs). El tiempo total de operación para el análisis fue de 31.57 min.

Se empleó helio de alta pureza (Infra México) como gas acarreador con una velocidad de flujo de 1.2 mL min⁻¹.

El espectrómetro de masas se operó en impacto electrónico a 70eV (IE) e ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI/SIM). Se realizó un barrido completo de masa desde 50 hasta 800 Da. Para NCI/SIM se utilizó gas metano como gas reactivo.

Los tiempos de retención absolutos de los PBDEs y los iones secundarios se utilizaron en la identificación, mientras que el área de pico se utilizó en la cuantificación de las respectivas concentraciones.

Correlación de los datos de concentración

La correlación de Spearman se utiliza cuando las variables, siendo cuantitativas, no tienen una distribución semejante a la de la curva normal. Dicha correlación puede tener valores que varían entre -1 y +1, pasando por el cero. Como se está trabajando con muestras ambientales, que pueden llegar a tener un coeficiente de variación moderadamente grande, se requiere que la amplitud del coeficiente de correlación también sea grande.

La correlación de las concentraciones entre los 3 congéneres se calculó utilizando el coeficiente de Spearman, obteniendo un valor de $R_s = 0.9989$, y la Ecuación 1 fue la que se utilizó para obtener dicha relación.

$$\rho = 1 - \frac{6\sum D^2}{N(N-1)(N+1)}$$

Ecuación 1. Ecuación que desarrolla la distribución de Spearman.

RESULTADOS

En los resultados de los análisis por CG-EM se puede observar que el congénere 47 es mucho más abundante, aunque la concentración de éste es muy similar a la concentración del otro congénere en las muestras que sí se pudo cuantificar, el BDE-99. En la Figura 2 se puede observar la comparación de ambas concentraciones.

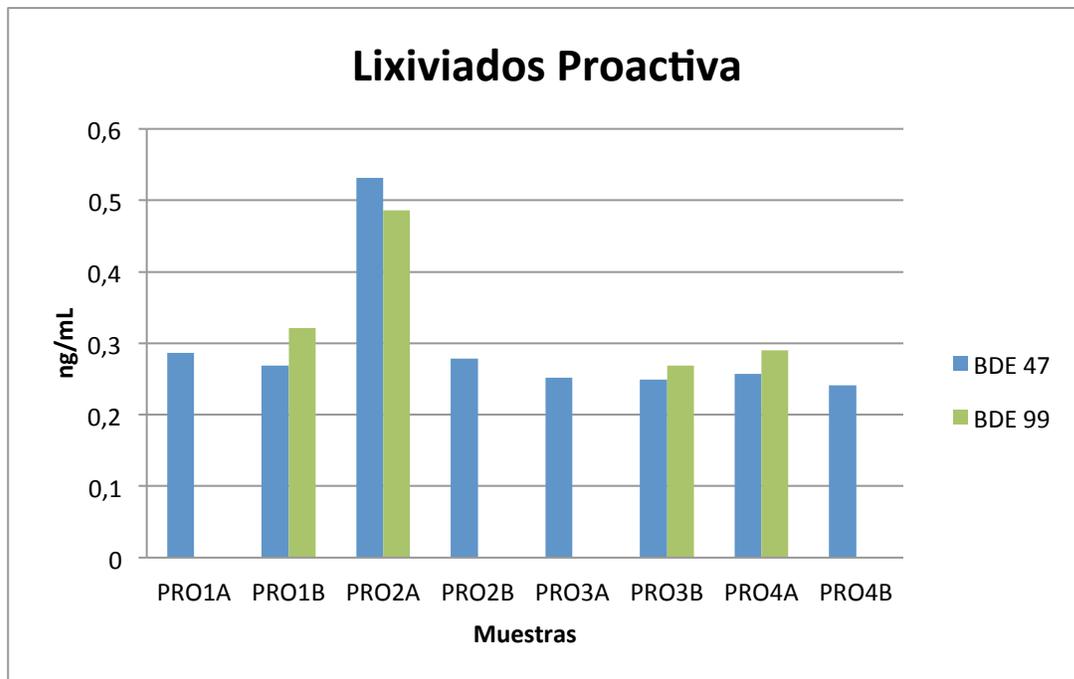


Figura 15. Comparación de las concentraciones de los 2 congéneres encontrados en las muestras de lixiviados.

Se puede observar que no hubo cuantificación de la molécula hexa bromada, lo que sugiere, aunado al elevado valor de R_s , que pudo haberse degradado a la molécula penta bromada, o incluso hasta la molécula tetra bromada. La degradación puede generarse, ya sea vía bacteriana, por la alta concentración de materia orgánica presente en los rellenos, o por fotólisis, ya que el cárcamo de donde se tomaron las muestras, estaba completamente expuesto a la radiación solar.

En la Figura 3, se puede ver la comparación de las concentraciones totales entre el BDE-47 (tetra) y el BDE-99 (penta). Con esta información podemos volver a postular que la diferencia de concentración, mayor para la molécula tetra bromada puede deberse a una posible degradación en el número de bromos que presentan las moléculas penta y hexa bromadas. Además de la alta correlación estadística que se encontró.

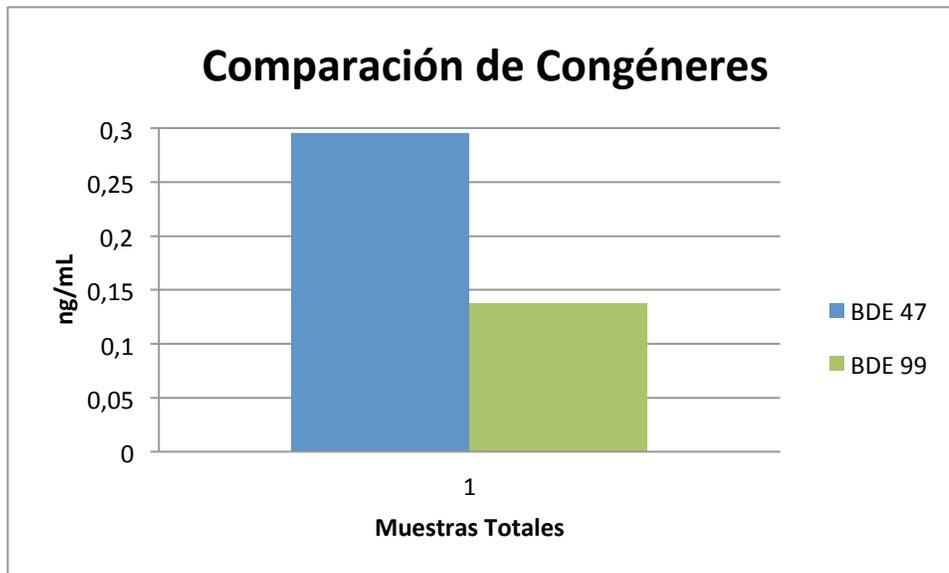


Figura 16. Comparación de las concentraciones de los 2 congéneres cuantificados en todas las muestras analizadas.

Cabe resaltar que en otros estudios que realiza el grupo de trabajo, en muestras sólidas sí se lograron cuantificar congéneres penta BDE-99 y BDE-100, y hexa BDE-153 y BDE-154. Pero en muestras de lixiviados sólo están presentes dos, por lo que puede sugerirse que, no se liberan al medio acuoso, o sí lo hacen pero se degradan a la molécula más pequeña (BDE-47).

CONCLUSIONES

No se encontraron en las muestras de lixiviados ningún otro congéneres más que BDE-47 y BDE-99.

Las concentraciones totales, muestran que la concentración de BDE-47 (0.2955 ng/mL) es casi el doble que la de BDE-99 (0.1371).

Probablemente, esté existiendo una degradación de las moléculas penta y hexa bromadas a la molécula tetra bromada, ya que el estudio de la correlación de los rangos de Spearman da un valor muy alto, y en estudios de biosólidos del mismo relleno sanitario, sí se han cuantificado las moléculas con mayor número de Br.

Se requieren más estudios, por ejemplo, de cinética, para saber con más exactitud si existe una degradación entre las moléculas penta y hexa, si se liberan o si no son liberadas de la matriz sólida.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del proyecto PAPIIT IN209912 de la DGAPA de la UNAM.

BIBLIOGRAFIA

Shaw, S., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., & Lucas, D. (2010). Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks? . *Rev Environ Health* 25, 261–305.

Tovar-Galvez, L. R. (2011). Characterization of PBDEs/Brominated Flame retardants in landfill leachate and biosolids in North America: Sampling and Extraction. CEC, Project number 173.111.

USEPA. (2008). Toxicological review of decabromodiphenyl ether (BDE-209). . Washington, DC: United States.: Environmental Protection Agency.

Q.8.O. Dinámica del azufre y su relación con la actividad volcánica en arroyos del parque nacional izta-popo y la zona de influencia

Tonatiuh González-Aguado¹, Eloísa A. Guerra-Hernández²

^{1,2} Laboratorio Calidad de agua y ecohidrología. FES Zaragoza, UNAM, México)

“Dinámica del azufre y su relación con la actividad volcánica, en arroyos del Parque Nacional Izta-Popo y la zona de influencia”

Tonatiuh González-Aguado¹, Eloísa A. Guerra-Hernández²

^{1,2} *Laboratorio Calidad de agua y ecohidrología. FES Zaragoza, UNAM, México*
eagh@unam.mx

Palabras clave: sulfuros, sulfatos, actividad volcánica, contaminación acuática, sistemas lóticos

INTRODUCCION

El agua es de naturaleza dinámica y en su trayectoria presenta diferentes rutas y alteraciones a las mismas que se entrelazan en el ciclo hidrológico. Existen en el planeta alrededor de 263 cuencas compartidas entre dos o más países, estas representan 60 por ciento del agua dulce e incluyen 40 por ciento de la población. Aproximadamente 33 países poseen 95 por ciento de su territorio en estas cuencas llamadas compartidas, transfronterizas o internacionales (Giordano & Wolf., 2003). En América Latina se encuentran 60 cuencas y numerosos acuíferos que son compartidos por dos o más naciones; se estima que alrededor de 71 por ciento del caudal superficial total de América Latina y del Caribe corresponde a cuencas compartidas, abarcando 55 por ciento de su superficie (García & Kauffer, 2011).

México posee 314 cuencas hidrológicas en las cuales fluyen los numerosos ríos y arroyos del país, alimentadas principalmente con el 28% del agua de lluvia que se precipita anualmente sobre el territorio nacional (el 72% restante retorna a la atmósfera mediante fenómenos de evaporación y transpiración). La disponibilidad natural media es heterogénea entre regiones hidrológico-administrativas: mientras que Frontera Sur contaba en 2010 con casi 160 kilómetros cúbicos anuales y el Golfo Centro con poco más de 94, la Península de Baja California tuvo apenas 5 y la región Aguas del Valle de México sólo 3.5 kilómetros cúbicos al año disponibles (SEMARNAT, 2012).

La Cuenca del Valle de México es una cuenca endorreica de carácter lacustre, donde la corteza ha sufrido grandes esfuerzos, produciéndose un intenso fracturamiento. Está

circundada por montañas y cubierta en diferentes puntos por áreas lacustres producto de lagos que existieron al final de la época glacial (CONAGUA, 2002).

Unos de los problemas relacionados con el medio ambiente que más preocupa es la calidad y disponibilidad de las aguas, tanto naturales como las de consumo doméstico y uso industrial.

Durante las erupciones volcánicas se emiten a la atmósfera cantidades variadas de gases y ceniza, que son impulsadas a grandes distancias por la onda de energía térmica (calor) y la presión confinada en el magma, todos estos elementos son depositados temporalmente en la estratosfera y troposfera, mientras son dispersados por la acción del viento y la lluvia (OMS, 2005).



Figura 17. Fumarola del Volcán Popocatépetl (González-Aguado,2012).

Los contaminantes primarios presentes en las emisiones son entre otros; óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y partículas. (OMS, 2005). Cuando los sulfatos se presentan de manera natural en cuerpos acuáticos es posible que su origen se deba a algún depósito natural de minerales o por deposición atmosférica (Castro, 2009).

Este trabajo busca analizar la dinámica del azufre inorgánico en los arroyos estudiados del parque, esto con relación a la actividad volcánica para así poder establecer un adecuado manejo del recurso hídrico, tener las medidas adecuadas por algún tipo de contaminación a los cuerpos de agua y la influencia que pueda generar en el bosque de ribera.

Historia de la actividad reciente del Popocatépetl

A lo largo de su historia, el Popocatépetl ha mostrado un amplio espectro de formas de actividad eruptiva. En términos generales puede decirse que en el pasado, ese volcán

ha producido numerosas erupciones de carácter menor, algunas mayores y un número pequeño de grandes eventos paroxismales. (S.de la Cruz, 2001)

Los depósitos de caída o cenizas representan uno de los fenómenos volcánicos que causan mayor impacto dentro de la actividad humana por su alta capacidad de distribución lo que le permite alcanzar grandes distancias, afectando un gran número de las poblaciones aledañas al volcán Popocatépetl. (Martin del Pozo, 2001). Estas cenizas traen consigo diferentes materiales y compuestos como el azufre, que en sus diferentes formas puede llegar a depositarse en distintos compartimentos del ecosistema, como el agua, el suelo, las rocas, la vegetación e incluso algunos organismos con poca movilidad. Por lo tanto los ecosistemas sufrirán un desequilibrio y en consecuencia problemas ambientales, por lo que es importante hacer un análisis de diferentes parámetros.

En la zona del Parque Nacional, se encuentran Bosques de Pino-Abies, Pino-Encino, o Pino-zacatonal alpino. Los bosques establecen eficientemente un ciclo de nutrientes y productos químicos y disminuyen los sedimentos exportados, reduciendo así las sustancias contaminantes. La tasa inferior de escorrentía de precipitaciones reduce también la carga de todos los nutrientes y contaminantes que penetran en las masas de agua. Los problemas del agua potable contaminada y las consiguientes enfermedades representan un fuerte peligro para el bienestar tanto de las poblaciones rurales como de las comunidades urbanas. Las zonas de captación cubiertas de bosque bien gestionado que se encuentran por encima de los cauces, pueden hacer que las necesidades de tratamiento del agua sean mínimas.

Azufre en la Naturaleza

Los sulfatos, se hallan profusamente repartidos en todas las aguas. El ion procede fundamentalmente de los procesos de disolución de yesos (CaSO_4) más las cantidades de oxidación bacteriana procedente de los sulfuros. Su concentración en aguas es variable, oscilando de 20 a 50 mgL^{-1} en ríos de América del Norte, el problema que produce este ion en aguas públicas es conocido como el “cáncer del cemento” y que destruye irremisiblemente el hormigón, también aguas con importantes cantidades de sulfatos, insolubilizan los metales pesados disminuyendo su toxicidad (Marín, 2003).

El aumento de sulfatos en el agua va acompañado de un aumento de Ca^{2+} de igual forma que cuando se produce disolución de yeso o anhidrita.

El azufre es un elemento esencial para la vida de los organismos. El contenido de azufre en la biomasa es en promedio de 1%. La mayor parte del azufre en los organismos se produce en las proteínas, como componente de la cisteína y metionina, es un importante componente biológico cofactor de la coenzima A, tiamina, biotina, ferridoxinas, ácido lipoico. (Wit, 1992). Todas las plantas, hongos y varias bacterias pueden reducir el azufre a nivel de sulfuro por fines biosintéticos. Animales y bacterias

heterotróficas obtienen el componente sulfuro orgánico reducido de esta comida (Wit, 1992).

El sulfuro es un componente tóxico para los organismos vivos; esto también es una realidad para los productores y consumidores de sulfuro. La sensibilidad del sulfuro es variable entre las especies. Ha sido claramente demostrable que el sulfuro bloquea drásticamente la actividad del fotosistema II. Otra característica es que tiene una fuerte tendencia a precipitarse con iones metálicos formando sales muy insolubles, especialmente con Fe^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} . Como resultado, esos cationes, que son requeridos en reacciones metabólicas, son muy inaccesibles. Los efectos perjudiciales del sulfuro se encuentran muy relacionados con el pH que prevalece en el sistema (Wit, 1992)

Es de suma importancia tomar en cuenta el análisis de otros parámetros en el agua como, nutrimentos, DBO, DQO e incluso la cantidad de agua que corre por los afluentes ya que con estos se puede establecer una relación completa sobre la calidad del sistema y su interacción con este elemento, parámetros como para determinar que tanto lleva consigo de estos elementos.

Las denominadas aguas sulfurosas, se conocen por un contenido anormal de ion sulfuro; sí por modificaciones del pH el $\text{S}^{=}$ se transforma en H_2S , estas aguas “medicinales” no solo perderían sus propiedades sino que incluso serían extraordinariamente peligrosas y tóxicas para la salud humana. (Asensio, 1992)

Un alto contenido de sulfatos puede proporcionar sabor al agua y podría tener un efecto laxante, sobre todo cuando se encuentra presente el magnesio. Este efecto es más significativo en niños y consumidores no habituados al agua de estas condiciones. Cuando el sulfato se encuentra en concentraciones excesivas en el agua ácida, le confiere propiedades corrosivas. La remoción de sulfato puede resultar costosa y requerir métodos complicados, por lo cual es preferible elegir fuentes naturales con niveles de sulfato por debajo de los límites aconsejados. El límite permisible no debe exceder los 250 mg L^{-1} (Castro de E. M.L., 1987).

La falta de manejo del recurso hídrico ha llevado al gobierno y a la sociedad a buscar estrategias y alternativas para destinar y cuidar de una manera más adecuada el agua, por lo que este trabajo busca el conocer la relación entre el azufre inorgánico y la actividad volcánica y de acuerdo a la pluma resultante de cada emisión y predecir las concentraciones que pudieran registrarse en el agua, para definir las medidas de uso y prevención.

Por lo anterior se propuso Analizar la dispersión de las emisiones volcánicas del Popocatepetl en función de los patrones de dirección del viento y definir su relación con la dinámica del azufre inorgánico y otras propiedades físicas y químicas del agua.

Se espera que de acuerdo a los patrones de dispersión de las mayores emisiones volcánicas de Popocatepetl, los arroyos muestreados en esas determinadas direcciones tendrán mayores concentraciones de azufre inorgánico.

AREA DE ESTUDIO

El Parque Nacional Iztaccíhuatl-Popocatepetl se encuentra en la parte centro-oriental del Eje Volcánico Transmexicano. Ocupa parte de la Sierra Nevada en su porción sur y de la Sierra de Río Frío en su porción norte. Abarca una superficie de 40,008 hectáreas dividida entre los estados de México con 28,461 ha; Puebla con 11,047 ha y Morelos con 499 ha. Esta zona de bosque es indispensable para la generación de servicios ecosistémicos en beneficio de la región más poblada del país, en las montañas de este parque nacional, se capta y filtra agua para abastecer a dos cuencas hidrológicas muy importantes del país: la del Alto Balsas y la del Valle de México, y se genera una red hidrográfica destacada por su suministro de agua a poblaciones, zonas industriales y valles agrícolas vecinos (CONANP, 2010).

El Parque Nacional, aún alberga un alto porcentaje de biodiversidad endémica del Eje neovolcánico y al incluir las montañas más altas de México, con su marcado gradiente altitudinal, constituye una combinación que da origen a la gran diversidad de fauna y flora con desarrollo de diferentes estratos de vegetación (Hernández & Granados., 2006).

En el Parque Nacional no hay poblaciones asentadas, dado que el decreto de creación del Área Natural Protegida en 1935 excluyó a todas aquellas poblaciones que ya existían independientemente de la cota de los 3000 m, que fue el primer límite para establecer el Parque, sin embargo los municipios ubicados en las cercanías del Parque Nacional y al mismo tiempo colindan con la zona metropolitana de la ciudad de México, han tenido un crecimiento demográfico explosivo lo que se traduce en una urbanización acelerada y en la consecuente demanda de recursos naturales particularmente el agua. La gran mayoría de los escurrimientos del Parque corren libremente, sin embargo algunas comunidades captan sus aguas en las zonas más altas a los centros urbanos para sus respectivos sistemas de agua potable (CONANP, 2012).

La Subcuenca Río Amecameca se encuentra dentro de la Cuenca del valle de México, la cual es una cuenca endorreica que está circundada por montañas y cubierta en diferentes puntos por áreas lacustres producto de lagos que existieron al final de la época glacial. La Zona Metropolitana del Valle de México depende fundamentalmente de abastecimiento de agua potable del suministro del acuífero de esta cuenca.

Del lado oeste del Iztaccíhuatl se encuentra el afluente Alcalican cuyo cauce se dirige hacia la cuenca del valle de México; en la zona norte se encuentra el río Chopanac que da origen al río Amecameca, ambos arroyos proporcionan agua potable a las comunidades cercanas, cabe mencionar que el agua utilizada por los pobladores de la región no recibe ningún tipo de tratamiento por lo que conocer sus propiedades con base en el monitoreo es importante para determinar su calidad.

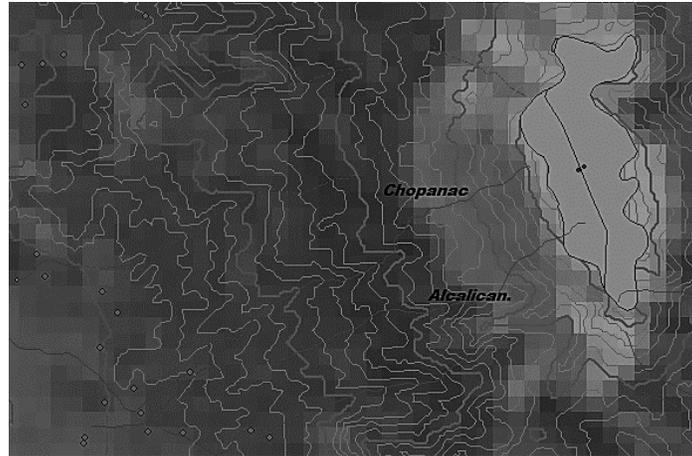


Figura 18. Afluentes del Rio Amecameca, en la Cuenca del Valle de México

La subcuenca del rio Nexapa que se encuentra al oeste del parque nacional, abastece varios poblados con agua que se destina a consumo doméstico, industrial, agrícola y pecuario en algunos de los principales municipios del estado de Puebla, como Atlixco o Huejotzingo.

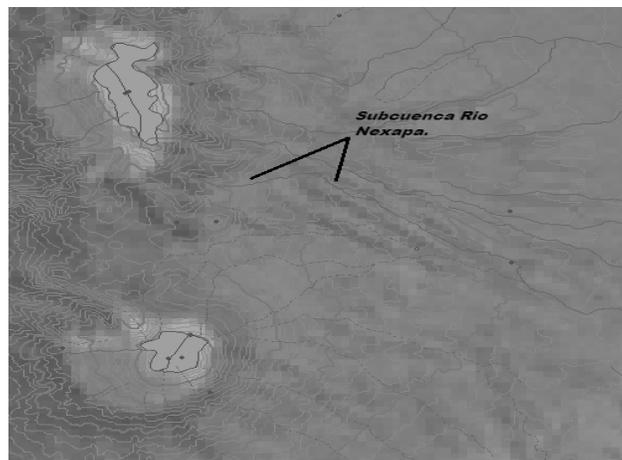


Figura 19. Afluentes del Rio Nexapa, en la Cuenca del Alto Balsas

METODOS

Se llevaron a cabo muestreos mensuales de septiembre de 2012 a mayo de 2013, en afluentes de la subcuenca de Amecameca y de la Subcuenca Nexapa. En cada sitio de muestreo realizó la caracterización del lugar y se obtuvieron los datos de georreferencia con un GPS marca Garmin 62sc, *in situ* se determinaron temperatura ambiente y del agua, con un termómetro analógico de inmersión total; pH y conductividad con un Combo Hanna H9140 y oxígeno disuelto con un oxímetro YSI 55. Las muestras de agua se tomaron de forma manual, se preservaron y analizaron en el laboratorio para

determinar sulfuros, sulfatos, fósforo total, ortofosfatos, nitratos y amonio de acuerdo al APHA (2012), de igual modo se determinó la velocidad de corriente y el caudal.

Se elaboró una base de datos en Excel, para posteriormente con el programa Statgraphics CENTURION XVII realizar un análisis de correlación múltiple y obtener la relación entre la dispersión de las emisiones volcánicas en función de la dirección del viento que se presentaron en el año y la concentración de azufre inorgánico en los manantiales o arroyo.

RESULTADOS

Durante el periodo de muestreo se presentó una época de gran actividad del Popocatepetl, al analizar la dirección de la pluma resultante de la emisión y la concentración del sulfuros y sulfatos en sitios localizados en esa misma dirección y otros en direcciones diferentes, es evidente que las concentraciones de ambas especies químicas fue mayor en aquellos sitios, que se encontraron en la misma dirección que la dispersión de la ceniza volcánica.

Por otro lado la correlación múltiple mostró que los sulfuros presentaron relación significativa con parámetros como: conductividad, pH, y sólidos totales disueltos, mientras que los sulfatos se relacionaron con el oxígeno disuelto.

Como se puede observar en la Figura 4, la regresión lineal indica que los sulfuros y el pH tienen una relación directamente proporcional ya que a mayor pH mayor concentración de sulfuros.

Cuadro 1 Información sobre las emisiones volcánicas y los parámetros limnológicos determinados.

Sitio	Nivel de Actividad	No de Exhalaciones	Intensidad	Dirección de la columna.	Sulfuros	Sulfatos	pH	Conductividad	Promedio Gasto	STD	Oxígeno Disuelto
					mg S ²⁻ L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ L ⁻¹		μ S	m ³ /s	mg STD L ⁻¹	mg L ⁻¹
1	Amarillo fase 2	38	Baja y Moderada	Pluma de gases ceniza sobre ladera Noreste y Norte	0	4	7.69	68	0.009	34	7.88
2	Amarillo fase 2	10	Baja	Noroeste (agua y gas)	2	13.41	6.8	62	0.388	31	8.08
3	Amarillo fase 2	10	Baja	Noroeste (agua y gas)	2	11.61	7.72	61	0.378	30	8.48
4	Amarillo fase 2	6	Baja	Oeste-Suroeste (agua y gas) *Gas azulado	0	13.32	7.35	59	0.394	29	9.6
5	Amarillo fase 2	6	Baja	Oeste-Suroeste (agua y gas) *Gas azulado	0	19.48	8.05	121	0.062	60	8
6	Amarillo fase 2	6	Baja	Oeste-Suroeste (agua y gas) *Gas azulado	1	25.81	7.59	152	0.044	77	8.8
7	Amarillo fase 2	46	Baja y Moderada	Noroeste (agua y gas) *1 exhalación	2	11.21	7.36	60	0.02	30	9.02
8	Amarillo fase 2	46	Baja y Moderada	Noroeste (agua y gas) *1 exhalación	2	11.24	7.28	63	0.101	31	9.1
9	Amarillo fase 2	129	Moderada y 200 min de tremor armónico	Suroeste (agua y gas)	1	8.21	5.93	103	0.025	51	7.89
10	Amarillo fase 2	129	Moderada y 200 min de tremor armónico	Suroeste (agua y gas)	2.9	17.25	7.81	79	0.1	38	7.9
11	Amarillo fase 2	12	Baja y Moderada	Sureste y Noroeste (agua y gas)	1	10.59	7.06	65	0.167	32	9.25
12	Amarillo fase 2	12	Baja y Moderada	Sureste y Noroeste (agua y gas)	1	9.75	7.15	62	0.094	31	8.4
13	Amarillo fase 2	12	Baja y Moderada	Sureste y Noroeste (agua y gas)	1	9.39	7.75	68	0.279	34	10.62
14	Amarillo fase 2	14	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	4	0	7.41	67	0.002	33	7.78
15	Amarillo fase 2	14	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	5.5	4.3	7.28	69	0.003	35	8.9
16	Amarillo fase 2	14	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	1	25.81	6.04	148	0	74	9.08
17	Amarillo fase 2	14	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	1	28.44	5.89	165	0.003	83	8.7
18	Amarillo fase 2	12	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	5	35.58	5.85	133	0.002	66	7.87
19	Amarillo fase 2	12	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	2.5	23.02	6.99	85	0.002	40	7.2
20	Amarillo fase 2	12	Baja	Sur- Sureste (agua y gas)	4	11.03	7.97	66	0.204	33	8.85
21	Amarillo fase 2	35	Baja	Este Ligeramente Sureste.	1.38	0.3045	7.75	43	0.016	15	8.4
22	Amarillo fase 2	35	Baja	Este Ligeramente Sureste.	0.89	0.992	7.49	58	0.152	27	7.98
23	Amarillo fase 2	19	Baja	Este Ligeramente Sureste.	0.89	1.4	7.17	189	0.0054	93	4.48
24	Amarillo fase 2	19	Baja	Este Ligeramente Sureste.	1.87	1.27	7.7	190	0.0031	95	6.6
25	Amarillo fase 2	19	Baja y Moderada	Noroeste.	3.34	1.27	7.55	115	0.012	56	7.2
26	Amarillo fase 2	19	Baja y Moderada	Noroeste.	2.36	1.655	8.3	108	0.0149	55	5.84
27	Amarillo fase 2	11	Baja y Moderada	Noreste	1.38	1.59	6.59	188	0.0030	93	6.45
28	Amarillo fase 2	11	Baja y Moderada	Noreste	2.36	2.05	7.9	181	1.935	90	7.03
29	Amarillo fase 2	27	Baja	Este ligeramente Noreste.	0.8	4.469	5.35	32	0.1346	15	4.09
30	Amarillo fase 2	12	1 Explosiva y 12 de baja.	Noreste	0.4	3.701	6.84	42	0.2125	21	7.46
31	Amarillo fase 2	12	2 Explosiva y 12 de baja.	Noreste	0.6	3.076	7.02	46	0.1971	25	7.44
32	Amarillo fase 3	55	Explosión y lanzamiento de Fragmentos.	Noreste	1.78	3.397	7.16	112	16.1975	55	7.23
33	Amarillo fase 3	55	Explosión y lanzamiento de Fragmentos.	Noreste	1.29	3.22	7	128	50.1809	63	6.65
34	Amarillo fase 3	31	Baja a Moderada con poca ceniza	Sur ligeramente Suroeste	3.25	3.6	6.57	106	5.5416	53	7.15
35	Amarillo fase 3	31	Baja a Moderada con poca ceniza	Sur ligeramente Suroeste	5.7	38.47	8.34	298	609.4770	150	8.96
36	Amarillo fase 3	31	Baja a Moderada con poca ceniza	Sur ligeramente Suroeste	5.21	1.46	8.08	164	16.2341	82	6.88

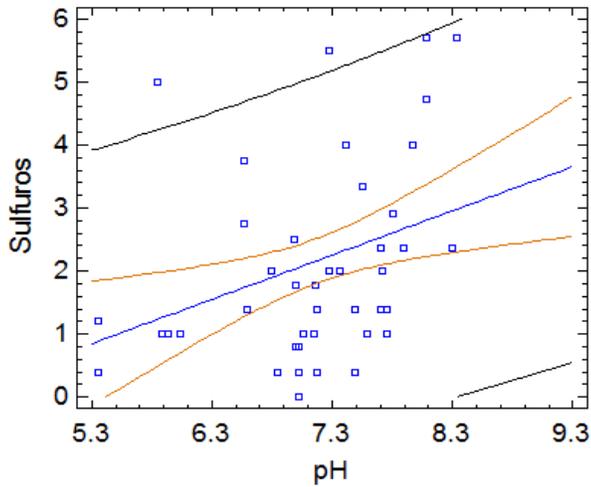


Figura 20. Relación de pH con la concentración de sulfuros

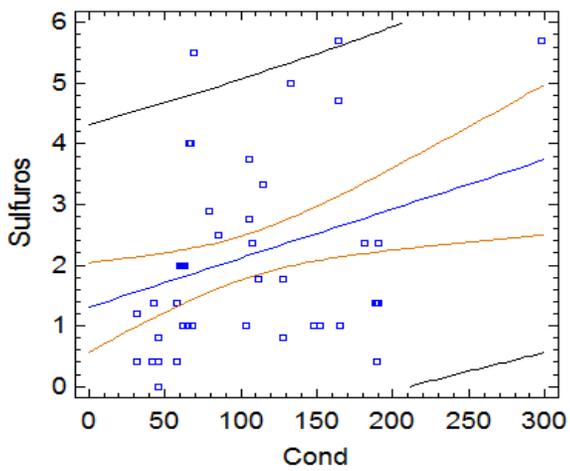


Figura 21. Relación entre conductividad y concentración de sulfuros.

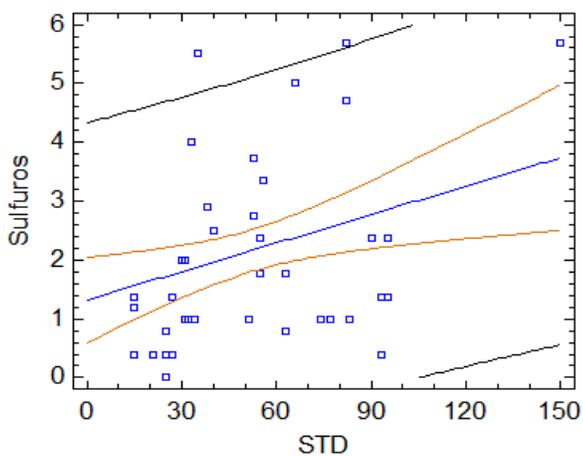


Figura 22 Relación de sólidos totales disueltos y sulfuros

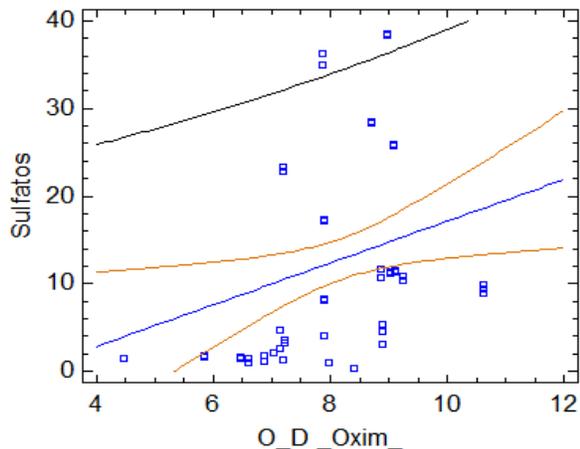


Figura 23. Relación de Oxígeno Disuelto y sulfatos

La conductividad y los sólidos totales disueltos se relacionan de manera directa con las concentraciones de sulfuros en agua, como se observa en las figuras 5 y 6, al depositarse la ceniza en el agua se favorece la disolución de las sales y los sólidos dando lugar a un incremento de ambos parámetros.

Es importante destacar que el Oxígeno disuelto juega un papel importante en el proceso de oxidación para formar los sulfatos, por ello en la figura 7, se ve como la concentración de sulfatos es mayor en aquellos sitios donde la oxigenación es elevada.

DISCUSION DE RESULTADOS

Los patrones de vientos estudiados en la zona reflejan similitud con lo sucedido a lo largo de la época de muestreo, los valores de sulfuros y sulfatos aumentan significativamente en la trayectoria que sigue la pluma de emisión, donde la ceniza se deposita a corto plazo. Es necesario continuar con el monitoreo de ambas especies químicas durante la actividad del Popocatepetl, ya que es importante verificar que sus concentraciones se encuentren dentro de los límites de la norma para descargas en aguas naturales.

Con base en esto se puede corroborar que a mayor actividad volcánica y de acuerdo a la dirección de dispersión de la ceniza, mayor son las concentraciones de Azufre inorgánico en los arroyos, estos resultados corroboran los encontrados en otros lugares como el Perú donde grandes erupciones han dejado en zonas con hielo concentraciones muy elevadas de sulfatos como la erupción del Volcán Huaynaputina en 1600 considerada la erupción más violenta de los andes centrales (González-Ferrán, 1995).

CONCLUSIONES

Los volcanes son fuentes naturales de contaminación, una consecuencia de la actividad volcánica es alterar la calidad no solo del aire, sino del suelo y del agua simultáneamente. La presencia de sustancias y elementos tóxicos que se producen en las reacciones químicas primarias y secundarias que se presentan en las emisiones volcánicas dan lugar de forma natural a procesos de contaminación atmosférica, hídrica y edáfica en la zona de impacto.

Es importante mencionar que en esta investigación los valores se encontraron dentro de los límites permisibles, sin embargo las emisiones se incrementan por periodos prolongados y la vegetación aledaña así como la fauna pueden verse afectadas. Es menester enfatizar el cuidado en el agua, ya que en muchos lugares ésta es utilizada para consumo después de ser colectadas en las cajas de agua. Es necesario continuar con este monitoreo sobretodo cuando la actividad del Popocatepetl, se incrementa, para establecer un modelo del impacto de dicha actividad sobre la variación en la concentración de azufre inorgánico en las corrientes superficiales de la zona y establecer programas adecuados de prevención y manejo del recurso hídrico.

BIBLIOGRAFIA

Asensio, S. J. (1992).

Castro de E. M.L. (1987). Parámetros físico-químicos que influyen en la calidad y en el tratamiento del agua. Lima: CEPIS.

Castro, G. (2009).

CONAGUA. (2002).

CONANP. (2010).

CONANP. (2012).

Errazuriz, K. A. (1998). Manual de Geografía de Chile. Chile: Editorial Andrés Bello.

ISBN: 978-9968-641-26-5

FAO. (2003). Situación de los bosques del mundo, Utilización y ordenación sostenibles de los recursos de agua dulce: papel de los bosques. . 00100 Roma, Italia.

García, G. A., & Kauffer, M. E. (2011).

Giordano, & Wolf. (2003).

González-Ferrán, O. (1995). Volcanes de Chile. Santiago Chile.: Instituto Geográfico Militar.

Hernández, & Granados. (2006).

Iriond, H. M. (2006). Introducción a la Geología. Argentina: Editorial Brujas.

Marín, G. R. (2003). Físicoquímica y Microbiológica de los Medios Acuáticos; Tratamiento y control de calidad de aguas. Madrid, España: Editorial Díaz de Santos.

Martin del Pozo, A. L. (2001).

Naiman, R., Décamps, H., & McClain., M. (2005). Riparia. Ecology, conservation and management of streamside communities. Burlington: Elsevier Academic Press.

OMS, O. p. (2005). Salud Ambiental y Riesgo Volcánico. Ecuador: Editorial Cámara Ecuatoriana del Libro - Núcleo de Pichincha,.

Roldan Pérez, G., & otros., y. (2008). Fundamentos de Limnología Neotropical. Colombia: Editorial Universidad Antioquia.

S.de la Cruz, R. (2001).

SEMARNAT. (2012). *Informe de la Situación del Medio ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de desempeño Ambiental.* . SNIARN.

Wit, R. (1992).

Q.9.O. Sinergia en la aplicación simultánea de procesos de oxidación avanzada para la degradación del índigo carmín

Synergistic effects between the simultaneous applications of three advanced oxidation processes for the degradation of indigo carmine

Marina Violeta Gómez¹, Elba Ortiz¹, Hugo Solís¹, Cristina Iuga¹, Jorge Ramírez¹

¹ *Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 C.P. 02200, México, D.F. mariaelbaortiz@gmail.com.*

RESUMEN

Se compara la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada Fotocatálisis, Ozonación y Sonólisis simultáneamente combinados por pares en la degradación del colorante índigo carmín. Esto se mide como la cinética de a) degradación de color y b) de carga orgánica, obtenida por espectrofotometría ultravioleta-visible y por mediciones de la demanda química de oxígeno (DQO), respectivamente. Se observó que el par Sonólisis/Ozonación fue el que removió al 100% el color, en 6 minutos de exposición, y con 73.3% de DQO removida. El par con mayor remoción de DQO fue Fotocatálisis/Ozonación (75.8%). Se estableció la existencia de efectos sinérgicos entre el par de procesos combinados Sonólisis/Ozonación. Mientras que el par Sonólisis/Fotocatálisis no presentó sinergia, sino su opuesto. Se concluye que de acuerdo al tiempo de exposición y a la remoción de colorante, el par de procesos que se adaptan mejor al tratamiento de los efluentes coloreados de la industria textil, es el de Sonólisis/Ozonación.

Palabras clave: Fotocatálisis, Ozonación, Sonólisis, Índigo Carmín (IC), degradación.

ABSTRACT

This paper compares the efficiency of the advanced oxidation processes Photocatalysis, Ozonation, and Sonolysis combined simultaneously in pairs in the degradation of indigo carmine dye. This is measured as the kinetics of a) color degradation and b) organic load, obtained by ultraviolet-visible spectrophotometry and the measurement of chemical oxygen demand (COD), respectively. It was observed that the pair Sonolysis/Ozonation removed at 100% the color in 6 minutes of exposure, and with

73.3% of COD removal. The pair with the highest COD removal was Photocatalysis/Ozonation (75.8%). Moreover, we proved the existence of synergistic effects between the pair processes of Sonolysis/Ozonation, while the pair Sonolysis/Photocatalysis did not present synergy, but it's opposite. It is concluded that according to the exposure time and dye removal, the pair process that fit better to the treatment of colored effluents from the textile industry is the Sonolysis/Ozonation.

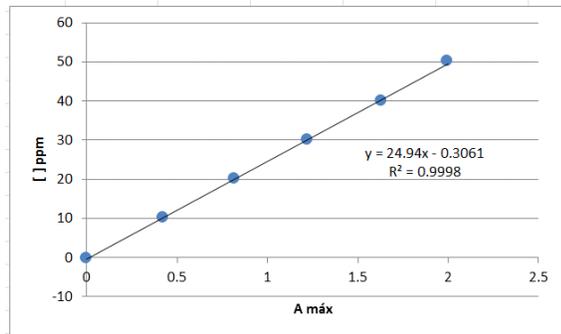
Key words: Photocatalysis, Ozonation, Sonolysis, Indigo Carmine (IC), degradation.

INTRODUCCION

La industria textil mexicana juega un papel importante en la economía, tanto en el mercado nacional como en el estadounidense (Patlán, Delgado, & Musik, 2010). Y dado que los diferentes procesos de la industria textil consumen una cantidad enorme de agua, del orden de 170 litros por kg de tela teñida con acabado mezclilla, la industria textil contribuye a la contaminación y deterioro del ambiente por lo que es de vital importancia su tratamiento.

El colorante principalmente utilizado para la coloración de la tela de mezclilla es el índigo carmín. Este colorante es considerado un contaminante refractario a los tratamientos de degradación biotecnológicos; el cual es descargado sin tratamiento previo en drenajes municipales o en cuerpos de agua provocando alteración en el color del agua, perturbación a la vida acuática y generación de aminas aromáticas tóxicas (Rodríguez, Mateo, Aceves, Rivero, & González, 2010) entre otras. Por estas razones se deben tratar los efluentes textiles, y una buena opción son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) que ocurren a temperatura y presión ambiente que implican la generación de radicales altamente reactivos, especialmente los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (Wang, Xue, K., & Liu, 2011); (Hussein, 2011), muestran grandes ventajas específicas sobre los tratamientos alternativos convencionales, porque éstos pueden eliminar los componentes orgánicos no biodegradables y evitar la generación de lodos residuales (Mansilla, Lizama, Gutarra, & Rodríguez, 2001).

Actualmente existe gran interés por estudiar la sinergia de los POAs, ya que la sinergia (del griego συνεργία, «cooperación») es, en este caso, el resultado de la acción conjunta de dos o más POAs, pero caracterizado por tener un efecto superior al que resulta de la simple suma de cada uno de los POAs por separado.



Gráfica 1 Curva de Calibración del IC.

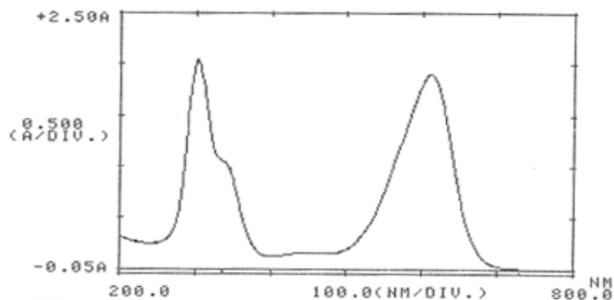


Ilustración 2 Espectro UV-Vis del IC.

En el estudio de la Degradación del índigo carmín usando los procesos de Fotocatálisis, Ozonación y Sonólisis (Gómez, Ortiz, Solís-Correa, Iuga, & Ramírez, 2013), se obtuvieron resultados favorables para la Ozonación tanto en la rapidez de la reacción, en el tiempo de exposición, en la remoción de color, como en la remoción de carga orgánica e inorgánica. Además de estudiar a detalle el colorante índigo carmín, como obtener la curva de calibración y el espectro ultravioleta visible (UV-Vis).

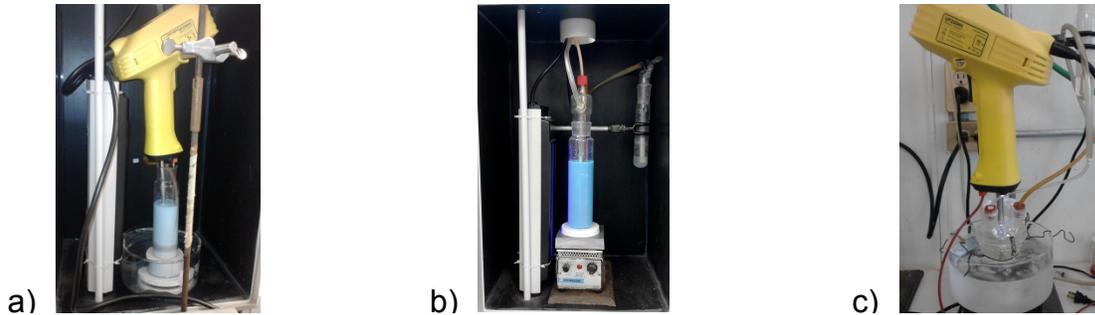
OBJETIVO

En este trabajo se evalúa la aplicación simultánea combinada en pares de procesos de oxidación avanzada: Sonólisis/Fotocatálisis, Fotocatálisis/Ozonación y Sonólisis/Ozonación, para la degradación del colorante índigo carmín. Encontrando las ecuaciones de velocidad de degradación, y a partir de las constantes de velocidad se determina la existencia de sinergia entre las tres combinaciones de POAs en pares. Estas cinéticas de degradación se comparan para las tres combinaciones de procesos, con el fin de observar la de mayor eficiencia. Y a partir de los espectros infrarrojos se obtiene información de los grupos funcionales de los productos de las reacciones de degradación del colorante obtenidos en cada POA.

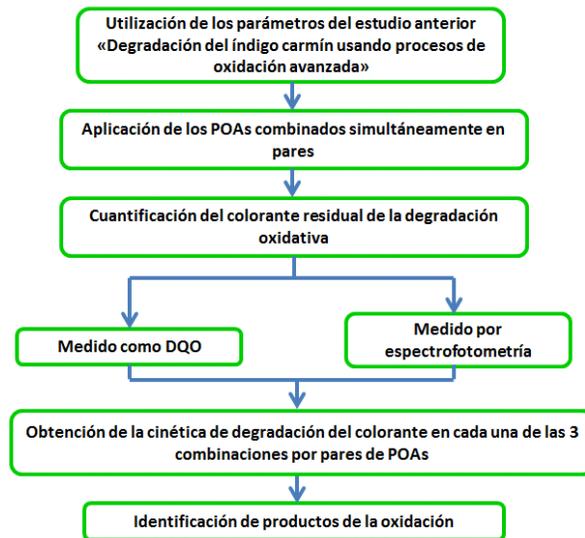
METODOLOGIA

El **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra el esquema general de trabajo. Para la obtención de valores numéricos experimentales se realizaron tres réplicas de los procedimientos correspondientes. La **¡Error! No se encuentra el origen**

de la referencia. muestra el montaje de los equipos para la combinación de los procesos de Sonólisis/Fotocatálisis, Fotocatálisis/Ozonación y Sonólisis/Ozonación.



- a) **Ilustración 3** Montaje de reactor de Sonólisis/Fotocatálisis,
- b) **Ilustración 4** Reactor para Fotocatálisis/Ozonación, a la izquierda está la lámpara UVL dual 254/365 nm de 800 mW, y a la derecha la trampa de ozono residual
- c) **Ilustración 5** Montaje del Reactor para Sonólisis/Ozonación con baño de hielo.



Cuadro 2. Esquema General del trabajo experimental.

Se utilizaron los parámetros del estudio anterior titulado “Degradación del índigo carmín usando procesos de oxidación avanzada”, los cuales son: Concentración inicial de 50 ppm, cantidad de catalizador dióxido de titanio (TiO_2) de 30mg por 10 ml de solución del colorante para fotocatálisis, 100% de amplitud y 1 ciclo como parámetros para sonólisis, 0.3 LPM y 0.75 kV como parámetros para ozonación.

Para la lectura de las absorbancias de las muestras del colorante índigo carmín después de la aplicación simultáneamente combinada en pares de los Procesos de Oxidación Avanzada, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis.

Para la lectura de la DQO para las muestras del colorante índigo carmín después de la aplicación de cada una de las combinaciones de los POAs, se siguió la técnica estandarizada por el manual HACH que, en resumen, consiste en una digestión de la muestra en estado líquido con la mezcla crómica (H_2SO_4 Q.P. / $K_2Cr_2O_7$, 0.25N, 12.259g/L), y luego una cuantificación espectrofotométrica a 442nm.

Metodología para Sonólisis/Fotocatálisis

La prueba para Sonólisis/Fotocatálisis se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de 300ml de capacidad, con tapa de 4 bocas, una para la entrada del sonotrodo, para la entrada de aire, para la entrada del termómetro y otra para la toma de muestras (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.a**). Se usó una lámpara de luz ultravioleta dual de 254/365 nm, Cat 9762040, de 8 watt, 115 V/60 Hz y 0.16 Amp, marca Cole-Parmer®. Y un procesador ultrasónico (sonicador) UP200S, 100-120 V/50-60 Hz y 4 Amp, marca Hielscher. En el reactor de cuarzo se agito con magneto la suspensión (200 ml de IC a 50 ppm + 600 mg de TiO_2), se ajustaron los parámetros a 100% de amplitud y 1 ciclo para sonólisis y se colocó el reactor en una caja para impedir la entrada de luz durante la experimentación. La muestra se irradió con luz UV y con sonido, se hicieron 2 ensayos uno para la longitud de onda de 254 nm y otro para 365 nm, para su posterior comparación (Sajan, Basavalingu, Ananda, & Byrappa, 2011), se tomaron muestras de 5ml cada 10 minutos. Cada ensayo se realizó con una suspensión nueva del mismo colorante con las mismas características y condiciones de tratamiento. Debido al fenómeno de cavitación de la sonólisis, la solución se calienta, y como se requieren condiciones ambientales se colocó un baño de hielo para mantener la temperatura a un rango de 20°-25°C.

Después del tratamiento Sonólisis/Fotocatálisis se centrifugaron las muestras obtenidas y se prepararon para la cuantificación del colorante oxidado, por medio de la medición de DQO y espectrofotometría. El remanente después del tratamiento se centrifugó y se calentó hasta la evaporación, con el fin de obtener cristales analizables por espectro IR.

Metodología para Fotocatálisis/Ozonación

Se colocaron 200ml de IC a 50 ppm con 600mg de TiO_2 en un reactor de cuarzo con tapa hermética (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.b**). Se utilizó un generador de ozono "ozono residual", ajustando los parámetros de potencia y flujo de ozono a 0.75 kV y 0.3 LPM, respectivamente. Y se expuso a la luz UV bajo las

mismas condiciones y parámetros para fotocátalisis del experimento anterior (Sonólisis/Fotocátalisis). Se hicieron 2 ensayos, uno para cada longitud de onda 254 y 365nm.

Después del tratamiento con Fotocátalisis/Ozonación se centrifugaron las muestras obtenidas y se prepararon para la cuantificación del colorante oxidado, por medio de la medición de DQO y espectrofotometría. El remanente después del tratamiento se centrifugó y se calentó hasta la evaporación, con el fin de obtener cristales analizables por espectro IR.

Metodología para Sonólisis/Ozonación

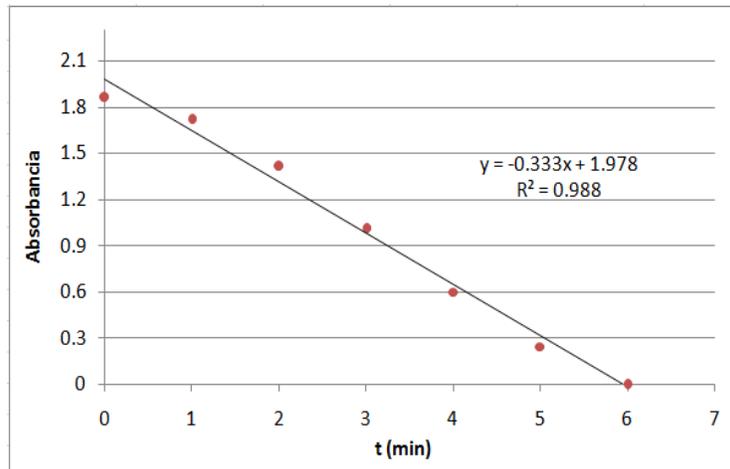
Se colocaron 80ml de IC a 50ppm en un reactor de vidrio con tapa hermética (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.c**) se ajustaron los parámetros de potencia y flujo de ozono a 0.75 kV y 0.3 LPM, respectivamente; y 100% de amplitud y 1 ciclo para sonólisis, se tomaron muestras cada minuto. Debido al fenómeno de cavitación de la sonólisis, la solución se calienta, y como se requieren condiciones ambientales se colocó un baño de hielo para mantener la temperatura a un rango de 20°-25°C.

Después del tratamiento se prepararon las muestras para la medición de la absorbancias y posteriormente de DQO. El remanente oxidado se calentó hasta la evaporación, con el fin de obtener cristales analizables por espectro IR.

RESULTADOS Y DISCUSION

Cinéticas de Degradación del colorante Índigo Carmín mediante la aplicación simultánea combinada en pares de POAs.

La Gráfica 2 muestra la disminución del color en la muestra expuesta a Sonólisis/Ozonación, observando la disminución de la absorbancia con respecto al tiempo. Todas las cinéticas obtenidas experimentalmente para las tres combinaciones por pares de POAs son lineales y de orden cero similares a la de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**



Gráfica 2. Cinética con Sonólisis/Ozonación.

A continuación se muestran las pendientes y los coeficientes de correlación para cada cinética de degradación del colorante IC después de la aplicación de los POAs combinados por pares.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa que las tres combinaciones por pares de POAs, lograron una remoción del color arriba del 89%, con cinéticas variadas. Por ejemplo, la cinética más lenta es la de Sonólisis/Fotocatálisis, de acuerdo a su pendiente, y la más rápida es la de Sonólisis/Ozonación. En cuanto a la remoción de color la combinación más efectiva fue Sonólisis/Ozonación con el 100% y la menos eficiente Sonólisis/Fotocatálisis con la lámpara de 365 nm.

Tabla 8 Datos de las Cinéticas de Degradación del IC con la Combinación Simultánea por Pares de POAs.

POA	Pendiente		R ²		Remoción de Color (%)	
	365 nm	254 nm	365 nm	254 nm	365 nm	254 nm
Sonólisis/Fotocatálisis	-0.012	-0.016	0.988	0.987	89.2	91.0
	-0.085	-0.070	0.981	0.960	96.0	96.3
Fotocatálisis/Ozonación	-0.333		0.988		100	

Reporte de DQO y pH después de la aplicación de los POAs combinados por pares.

Y de acuerdo con la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, las tres combinaciones de POAs removieron arriba del 70% de carga orgánica e inorgánica del colorante. La combinación de POAs más eficiente en la DQO fue Fotocatálisis/Ozonación con 24.2% de remanente. La combinación Sonólisis/Ozonación fue la de menor tiempo de exposición, pero ésta combinación simultánea baja el pH a 4.5, convirtiendo el remanente del colorante oxidado, en ácido. Lo cual es muy importante porque la acidez o basicidad son consideradas contaminantes, también.

Tabla 9 Datos de DQO y pH después de la Degradación del IC con los Diferentes POAs.

POA	Tiempo exposición(min)		DQO remanente (%)		pH
Índigo Carmín	0		100		6.4
Sonólisis/Fotocatálisis	365 nm	254 nm	365 nm	254 nm	5.21
	90	90	25.6	29.8	
Fotocatálisis/Ozonación	365 nm	254 nm	365 nm	254 nm	5.13
	18	12	24.2	27.5	
Sonólisis/Ozonación	6		26.7		4.5

Sinergia entre la aplicación simultáneamente combinada por pares de procesos

Observando los valores de las pendientes de cada una de las cinéticas de degradación para cada par de combinaciones de POAs, la más pequeña es la de -0.333 de Sonólisis/Ozonación, lo que nos indica que la reacción ocurre más rápido que las de Fotocatálisis/Ozonación y Sonólisis/Fotocatálisis.

Para poder saber si existe sinergia es necesario comparar la suma de los valores de las pendientes obtenidas, con anterioridad en el trabajo de Gómez, *et al.* 2013, para cada uno de los POAs por separado, con las obtenidas en la combinación simultánea por pares de POAs.

Tabla 10 Datos de las Cinéticas de Degradación del IC con POAs.

POA	Pendiente		R ²		Remoción de Color (%)	
	365 nm	254 nm	365 nm	254 nm	365 nm	254 nm
Fotocatálisis	-0.027	-0.020	0.995	0.979	89.7	93.3
Ozonación	-0.057		0.986		94.7	
Sonólisis	-0.0027		0.9962		42.4	

Fuente: Gómez, *et al.*; 2013. *Degradación del Indigo Carmín usando procesos de oxidación avanzada*. IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química.

La suma de las pendientes o constantes de velocidad de las cinéticas de degradación de los procesos separados, Sonólisis y Fotocatálisis es -0.0297 y 0.0227 con la lámpara de 365 y 254nm, respectivamente. Si se compara con la constante de velocidad de la combinación Sonólisis/Fotocatálisis, con la lámpara de 365 nm es -0.012 y con la lámpara de 254nm es -0.016, lo que nos indica que no existe sinergia, sino al contrario existe un retardo en la reacción. Ya que la suma de las constantes cinéticas de los procesos separados deben ser mayores que la constante cinética de la combinación de procesos para que exista sinergia.

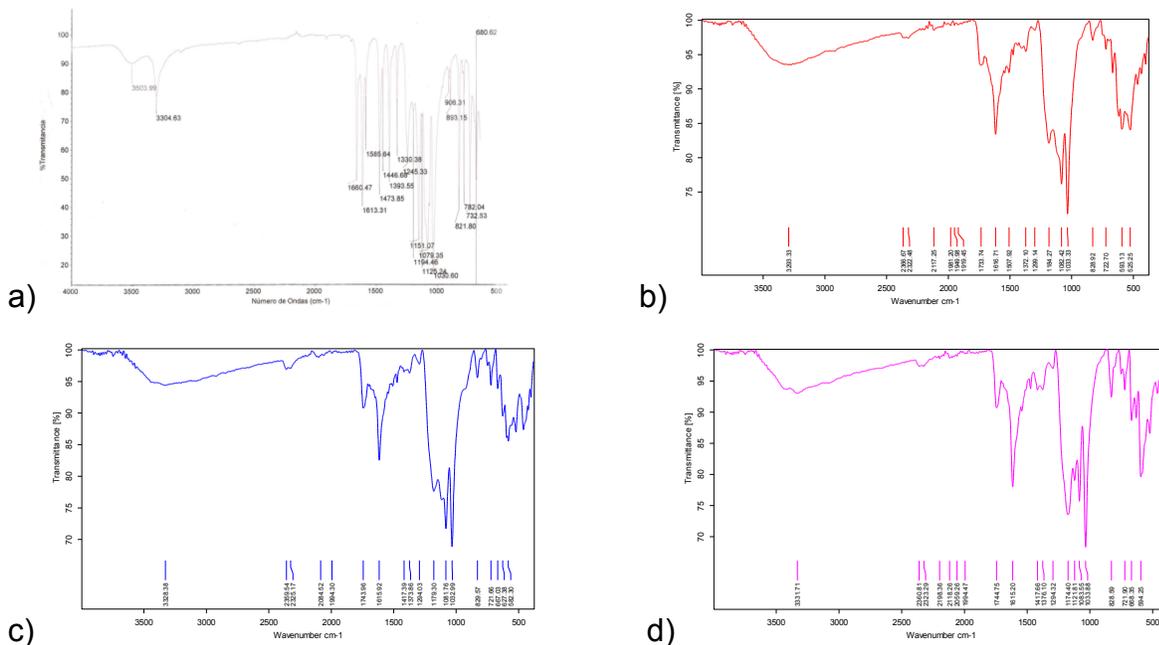
Tampoco existe sinergia en los procesos combinados de Fotocatálisis/Ozonación, ya que las constantes de velocidad son casi iguales (-0.085 y -0.070 para 365 y 254nm, respectivamente) que las sumas de las constantes de velocidad de los procesos separados (-0.084 y -0.077 para 365 y 254nm, respectivamente).

Y finalmente para la combinación Sonólisis/Ozonación la constante de velocidad es significativamente menor (-0.333) que la suma de los procesos por separado (-0.0597), por lo que se puede afirmar que existe sinergia.

Identificación de los grupos funcionales de los productos de la oxidación mediante espectroscopia infrarroja

Al término de cada experimento de degradación del colorante mediante la combinación simultánea de POAs en pares, de preferencia cuando la solución de trabajo ya estaba incolora, se evapora el residual con el objeto de obtener cristales analizables por espectroscopia infrarroja (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Los espectros IR después de la aplicación de los procesos combinados por pares Fotocatálisis/Ozonación, Sonólisis/Fotocatálisis y Sonólisis/Ozonación, muestran los picos de 1730-1745 cm^{-1} característicos del grupo funcional C=O que forma parte de la estructura del IC, también presentan picos en las longitudes de 1614-1616 cm^{-1} correspondientes a la vibraciones de enlaces en aromáticos C=C, mientras que las bandas de absorción de 3200 a 3400 cm^{-1} son asignadas al grupo amina. En concordancia con otros resultados (Cano, Solis, Diaz, Solis, Loera, & Teutli, 2011), se puede decir que uno de ellos es la isatina-5-sulfonato de sodio dihidratado



CONCLUSIONES

En conclusión, la combinación simultánea por pares de Procesos de Oxidación Avanzada con mayor remoción de color y menor tiempo de exposición fue Sonólisis/Ozonación con 100% y 6 minutos, respectivamente, además de que es la única combinación que presenta sinergia. Y la combinación de procesos con menor

eficiencia tanto en la remoción de color, como en la carga orgánica y en el tiempo de exposición es Sonólisis/Fotocatálisis, además de que se observó que estos dos procesos combinados simultáneamente se inhiben el uno al otro. Esto debido a que el fenómeno de cavitación de la sonólisis ayuda a desaglomerar el catalizador dióxido de titanio (TiO_2) y por tanto lo dispersa en todo el reactor, y la luz UV solo impacta con la delgada capa superficial de catalizador que se encuentra en las paredes del reactor (más cerca de la fuente de luz UV), y esto ocasiona que la degradación del colorante sea más lenta. Esta afirmación es válida, ya que por sí solo el proceso de sonólisis no es muy efectivo en la remoción de color, ni en la carga orgánica, ni del menor tiempo de exposición.

La mejor opción en la remoción de color, remoción de DQO en el menor tiempo de exposición para el tratamiento de efluentes textiles puede ser la combinación simultánea de los dos procesos Sonólisis/Ozonación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT, por el apoyo otorgado para la conclusión de este trabajo mediante el proyecto CB-2010/153663.

BIBLIOGRAFIA

- Cano, M., Solis, M., Diaz, J., Solis, A., Loera, O., & Teutli, M. M. (2011). Biotransformation of indigo carmine to isatin sulfonic acid by lyophilized mycelia from *Trametes versicolor*. *African Journal of Biotechnology*, 10, 57, 12224-12231.
- Gómez, M., Ortiz, M., Solís-Correa, H., Iuga, S., & Ramírez, J. (2013). Degradación del Indigo Carmín usando procesos de oxidación avanzada. *IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química*.
- Hussein, F. (2011). Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. *Advances in Treating Textile Effluent*. Huazhong University of Science and Technology. (P. J. Hauser., Ed.) China.
- Mansilla, H., Lizama, C., Gutarra, A., & Rodríguez, J. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria celulosa y textil. Cap. 13 del texto colectivo *Fotocatálisis y Medio Ambiente*. En C. y. (CYTED), & M. Blesa (Ed.).

- Patlán, J., Delgado, D., & Musik, G. A. (2010). La industria textil en México; diagnóstico, prospectiva y estrategia. México, D. F.: Centro de Estudios de Competitividad del Instituto Tecnológico Autónomo de México. .
- Rodríguez, F. A., Mateo, M. N., Aceves, J. M., Rivero, E. P., & González, I. (2010). Electro-oxidación del colorante índigo en una celda FM01-LC utilizando un electrodo tipo DSA y un contra electrodo de acero inoxidable. Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- Sajan, C. P., Basavalingu, B., Ananda, S., & Byrappa, K. (2011). Comparative Study on the Photodegradation of Indigo Carmine Dye using Commercial TiO₂ and Natural Rutile. *Journal Geological Society of India.*, 77, 82-88.
- Wang, Z., Xue, M., K., H., & Liu, Z. (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. Advances in Treating Textile Effluent. Huazhong University of Science and Technology. (P. J. Hauser., Ed.) China.

**Q.10.O. Obtención de ácido cítrico por fermentación con
Aspergillus niger 10, usando como sustrato papel de
desecho**

**Citric acid obtained by fermentation with *Aspergillus niger*
10, using waste paper as a substrate**

Raymundo Guzmán Gil, Margarita Mercedes González Brambila, Hugo Eduardo Solís
Correa¹

¹*División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-
Azcapotzalco.*

*Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, D.F., México,
zafes_oldnick@hotmail.com Teléfono: 55 53189360*

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo el desarrollo de un proceso biotecnológico para la obtención de ácido cítrico. A partir de la fermentación de la celulosa de papel proveniente de Residuos Sólidos Urbanos (RSU). El microorganismo *Aspergillus niger* 10 realizó la fermentación en un biorreactor homogéneo. En este trabajo se evaluó la eficiencia de la biotransformación, bajo diferentes condiciones de operación: pH de 2 y 3, temperatura de 30 °C y 40 °C, y una concentración alta y baja de: Cobre (Cu), Manganeseo (Mn) y Zinc (Zn). El papel de desecho se analizó para obtener la concentración de azúcares reductores totales por el método del ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS). Encontrándose que en 1.0056 g de celulosa de papel, la concentración de glucosa fue de 0.56 g. El producto obtenido se cuantificó por el método espectrofotométrico de la piridina-anhídrido acético, la mayor concentración de ácido cítrico obtenida fue de 5727.8 ppm, para el experimento 2. Además se determinó el punto de fusión y fueron asignados sus grupos funcionales mediante la espectroscopía de IR; la biomasa se determinó con el reactivo Bradford.

Palabras clave: ácido cítrico, papel de desecho, biotransformación, *Aspergillus niger*

ABSTRACT

This paper discusses the development of a biotechnological process for the production of citric acid. Citric acid was obtained by fermentation of paper pulp from Municipal Solid Waste (MSW). The microorganism *Aspergillus niger* 10 performed in a bioreactor

fermentation homogeneous. This study evaluated the efficiency of biotransformation, under different operating conditions: pH of 2 and 3, 30 ° C and 40 ° C, and low and high concentrations of: copper (Cu), manganese (Mn) and zinc (Zn). Waste paper was analyzed and the concentration obtained of total reducing sugars by the method of 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS). It was found that in 1.0056 g of cellulose paper, the glucose concentration was 0.56 g. The product obtained was measured by the spectrophotometric method of the pyridine-acetic anhydride, the largest concentration of citric acid was 5727.8 ppm. It was also determined the melting point and were assigned functional groups by IR spectroscopy, the biomass was determined with the Bradford reagent.

Keywords: citric acid, residual paper, biotransformation, *Aspergillus niger*

INTRODUCCION

El diseño de procesos para la producción de ácido cítrico a partir de materias primas no empleadas como alimento para las personas, representa una alternativa para no elevar el costo de los alimentos, y además hacerlo a partir de desechos urbanos lo hace un proceso amigable con el medio ambiente. En estos procesos, la biomasa empleada está dentro del ciclo biogeoquímico del Carbono, lo cual indica que estos procesos son parte, a su vez, de los que se llevan a cabo en la naturaleza. México, como otros países, se enfrenta a problemas ambientales que alteran el equilibrio de los ecosistemas, destruyendo la biodiversidad y en muchos de los casos provocando daños a la salud de los humanos (Guzmán, G. R., 2013).

Para la obtención de ácido cítrico se utilizan diferentes tipos de biorreactores, estos tienen una amplia aplicación en diversas disciplinas, dice Bu'lock que es un aparato en el que son tratados los materiales para facilitar las transformaciones bioquímicas por la acción de las células vivas o por componentes celulares, como enzimas, *in vitro*. Los biorreactores son empleados ampliamente en las industrias de alimentación y **fermentación**, en el tratamiento de residuos y en muchas instalaciones biomédicas (Bu'lock, 1991). En la producción de ácidos orgánicos por microorganismos se ilustran los efectos de los niveles de metales traza y los equilibrios en la síntesis y excreción de ácidos orgánicos (M. Willey, 2008). En general en la industria de fermentaciones se tiene un **pretratamiento**, una **biorreacción** y una **recuperación** (Bu'lock, 1991).

Hoy en día, menciona Soccol que la mayor parte del ácido cítrico se produce mediante microorganismos; el 70% se usa en las industrias alimentarias y bebidas, el 20% en la industria farmacéutica y nutricional, y el resto en otras aplicaciones industriales como la elaboración de: detergentes y productos de limpieza, cosméticos y productos de tocador, entre otras (Soccol, Vandenberghe, Rodrigues, & Pandey, 2006). Mostafa reporta que para 2008 la producción mundial de ácido cítrico era más de 1,6 millones

de toneladas, además se espera que esta tendencia aumente en el futuro (Mostafa & Alamri, 2012).

Durante el proceso de la fermentación con *Aspergillus niger* para obtener ácido cítrico intervienen varios factores como: el tipo de sustrato, temperatura, pH, concentración de metales traza, concentración de inóculo, aireación, agitación, macronutrientes y micronutrientes. Los tipos de sustratos utilizados para el proceso esencialmente contienen un alto contenido de carbohidratos, en general estos son variados, por ejemplo, melazas de caña y de remolacha, suero de leche, residuos agroindustriales: yuca, bagazo de caña, cáscara de café, cáscara de nuez de karité, salvado de trigo, pulpa de manzana, piña, cáscara de kiwi, pulpa de uva, etc. (Soccol, Vandenberghe, Rodrigues, & Pandey, 2006); (Mostafa & Alamri, 2012); (Velásquez, Beltrán, Padilla, & Giraldo, 2010); (Areguamen, Amenaghawon, Agbroko, Ogbeide, & Okieimen, 2013); (Amenaghawon, Nwaru, Aisien, Ogbeide, & Okieimen, 2013); (Barrington, Kim, Wang, & Kim, 2009); (Bayona, 2008); (Gurpreet, Satinder, Surinder, & Mausam, 2013); (Femi-Ola & Atere, 2013); (Kareem, Akpan, & Alebiowu, 2010); (Kobomoje, Mohammed, & Omojasola, 2013); (Liu, Yang, Chen, & Wei, 2012), (Sukesh, Jayasuni, Gokul, & Anu, 2013) y (Vasanthabharathi, N., & Jayalakshmi, 2013).

Las enzimas que desdoblan la celulosa a glucosa son las celulolíticas: Exo- β -1,4-glucanasa (E.C.3.2.1.91), Endo- β -1,4-glucanasa (E.C.3.2.1.4), Beta-1,4-glucosidasa (E.C.3.2.1.21) (Lucas, Robles, Gálvez del Postigo, García, Pérez, & Cienfuegos, 2001).

Los RSU se pueden reciclar lo cual ocurre con el papel, el cartón y los productos de papel, sin embargo, un porcentaje de estos llega a los rellenos sanitarios para confinamiento favoreciendo la generación de lixiviados. Por lo que la obtención de ácido cítrico a partir de este representa una utilización sustentable de los RSU. De ésta manera se obtiene un producto con un mayor valor agregado en comparación con el valor que tiene el papel reciclado.

Este estudio tiene como objetivo trabajar con conidios de *Aspergillus niger 10*, inmovilizados en celulosa de papel y adaptados a producir enzimas celulolíticas para sacarificar la celulosa de papel (Guzmán, González, & Solís, 2013), desarrollando un proceso biotecnológico y evaluando la eficiencia de biotransformación.

MATERIALES Y METODOS

Pretratamiento del papel

Para poder utilizar el papel en este proceso es necesario eliminar tintas y grasas principalmente. Para ello, se utilizó NaOH 0.1 M, HCl 0.1 M y extran neutro 2% v/v. El papel es cortado para tener homogeneidad y así poder ser sometido a este pretratamiento. En un recipiente de plástico que cuenta con tapa se acopló un motor que proporciona agitación mecánica por medio de una paleta de teflón, para someter a

lavados y enjuagues al papel. El primer lavado del papel es con NaOH 0.1 M, 40 g de papel y 0.8 L de solución de hidróxido de sodio, se dejó en agitación por 1 hora a 150 rpm, después de ese tiempo se detiene la agitación y se filtra al vacío con papel filtro en un embudo buchner acoplado a un kitasato de 2 L.

Después de la filtración se recuperó el papel y se colocó en el recipiente de plástico para someter a enjuagues con agua destilada (los enjuagues se realizaron hasta alcanzar el pH del agua destilada, pH=5.42). Una vez alcanzado el pH del agua destilada se colocó el papel del primer lavado en el recipiente de plástico con 0.8 L de ácido clorhídrico, se sometió a agitación mecánica durante 1 hora a 150 rpm, posteriormente se detiene la agitación y se filtra como se describió anteriormente, el papel se enjuagó nuevamente con agua destilada hasta alcanzar el pH del agua. Para finalizar los lavados se colocó el papel del segundo lavado en el recipiente de plástico con 0.8 L de extran, se procedió a agitar mecánicamente durante 1 hora a 100 rpm, después de ese tiempo se enjuagó el papel para retirar el exceso de extran y se llevó al pH del agua destilada. Una vez lavado el papel se secó a 90 °C, se trituroó y almacenó.

Implementación de técnicas analíticas

Se realizaron curvas de calibración de biomasa, glucosa y ácido cítrico en un espectrómetro de UV-vis, marca: Perkin Elmer, modelo: Lambda 35.

Para la cuantificación de la biomasa se usó el método descrito por Bradford, Kruger, Peralta, y Sánchez (Bradford, 1976); (Kruger, 1994); (Peralta, 1996) y (Sánchez, 2008), donde un colorante se liga a los enlaces peptídicos de la proteína contenida en la célula del microorganismo, para esto se digieren previamente las muestras con una solución de H₃PO₄ 0.75 M.

Para determinar la concentración de la glucosa se usó el método del ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS) descrito por Alarcón, Bayona (Bayona, 2008); (Alarcón, 2010), y para la cuantificación del ácido cítrico se utilizó el método de la piridina-anhídrido acético (J. Marier & Boulet, 1958); (Saffran & Denstedt, 1948); (Sukesh, Jayasuni, Gokul, & Anu, 2013); (Areguamen, Amenaghawon, Agbroko, Ogbeide, & Okieimen, 2013); (Amenaghawon, Nwaru, Aisien, Ogbeide, & Okieimen, 2013) y (Kobomoje, Mohammed, & Omojasola, 2013).

Cuantificación de glucosa en la materia prima (papel)

Para cuantificar la glucosa contenida en el papel se llevó a cabo una hidrólisis ácida con una solución de ácido sulfúrico al 5 % v/v, en un matraz de bola con fondo plano a 100

°C durante 5 horas, con agitación magnética. Una vez transcurrido el tiempo deseado se tomó una alícuota de 5 mL se enfría súbitamente en un baño de hielo. Se determinó la concentración de los azúcares reductores por el método del ácido 3,5- dinitrosalicílico (DNS).

Preparación de soluciones buffer

La elaboración de buffer se llevó a cabo como describe (Speight., 2005) para tener pH 2 usando HCl 0.1 M y glicina 0.1M.

2.5 Diseño de experimentación factorial 2^k

Se eligieron 3 factores con 2 niveles por cada factor para evaluar la eficiencia de producción de ácido cítrico, véase tabla 1, donde se observan los factores y niveles reales para el diseño de experimentación factorial 2^k. *Se realizaron 8 experimentos con una réplica cada uno.*

Tabla 11. Factores y niveles reales para el diseño de experimentación factorial 2^k

Factor		Nivel	
1	pH (UpH)	2	3
2	Temperatura (°C)	30	40
3	Concentración de metales (ppb)	1 Cu, 75 Zn, 56 Mn Alta	0.5 Cu, 72 Zn, 51 Mn Baja

Inóculo: espora sexual (conidios) de *Aspergillus niger 10* inmovilizada

En esta etapa se operaron biorreactores a 30 °C y 40 C° para inmovilizar la espora sexual de *Aspergillus niger 10* adaptada a producir enzimas celulolíticas para desdoblar la celulosa de papel, se usó como sustrato celulosa de papel y como cosustrato glucosa. En esta etapa se observó que la biomasa tiene un crecimiento diáuxico y la actividad de las enzimas celulolíticas se observó mediante el incremento en la concentración de la glucosa en el medio de cultivo. Al día 7 se separó del licor post-

fermentativo la celulosa de papel (Guzmán, González, & Solís, 2013), se resuspendió en 250 mL de agua ultrapura estéril y se almacenó para posteriormente usarla como inóculo para los biorreactores en el diseño de experimentación factorial 2^k (tabla I). Todos los experimentos se realizaron bajo condiciones estériles y en una zona aséptica para evitar contaminación. Los biorreactores que operaron a 30 °C proporcionaron el inóculo para los experimentos que operaron a esa temperatura en el diseño de experimentación. Al mismo tiempo los biorreactores que operaron a 40 °C proporcionaron el inóculo para los experimentos que operaron a esa temperatura en el diseño de experimentación.

Germinación, operación de los biorreactores

Fueron usados para esta etapa matraces Erlenmeyer de 2 L (biorreactores), en cada matraz se colocó 20 g de papel (pre-tratado), un agitador magnético, 2 difusores y 1L de medio de cultivo con la siguiente composición: NaCl 0.32 g/L, KH_2PO_4 2.47 g/L, NH_4NO_3 6.6 g/L, CaCl_2 0.48 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.38 g/L, FeSO_4 0.124 g/L, aceite vegetal de canola 1 mL, oligoelementos 1 mL. Oligoelementos: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.2 g/L, H_3BO_3 2.2 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.16 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.16 g/L. Los medios de cultivo se esterilizaron a 121 °C y 15 psi, durante 15 minutos. Se inocula cada biorreactor con 20 mL de suspensión (obtenida en la etapa anterior). Cada biorreactor cuenta con una parrilla para proporcionar calor y mantener la temperatura deseada, además de agitación magnética para mantener homogeneidad en el medio de cultivo.

Durante la germinación se operó a temperatura ambiente (25 °C), agitación de 100 rpm, flujo de aire estéril de 0.3 lpm, después de 5 horas el flujo de aire se aumentó a 1 lpm y la agitación a 200 rpm.

Durante 7 días, se tomaron muestras de 10 mL a intervalos de tiempo de 24 horas; cada muestra se filtró en papel filtro con tamaño de poro de 11 μm se utilizó un equipo de filtración Millipore, los parámetros medidos después de la filtración de la muestra fueron: pH y Oxígeno Disuelto (OD). Para determinar la concentración de OD se utilizó un equipo LabQuest Vernier con sensor de OD; para medir el pH se utilizó un medidor de pH portátil, marca: Hanna Instruments, modelo: HI 98140, con electrodo rígido para pH.

La reacción de las enzimas celulolíticas se detuvo agregando 0.5 mL de HCl puro a cada muestra, las muestras se congelan para analizar glucosa y ácido cítrico posteriormente.

Las muestras sólidas contenidas en el papel filtro, se colocaron en charolas de aluminio y se secaron a 35 °C durante 24 horas, para su posterior análisis de biomasa con el reactivo Bradford. Al primer día de operación se agregaron a cada biorreactor 10 mL de

etanol absoluto. El agua con la que se trabajó en los experimentos es Ultrapura (conductividad: 0.005 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Para las concentraciones de metales (Cu, Zn y Mn) se utilizaron estándares Titrisol. Se desarrollaron 8 experimentos con una réplica cada uno, véase tabla II, donde se aprecia la combinación de niveles de cada factor en el diseño de experimentación descrito anteriormente.

Tabla 12. Combinación del diseño de experimentación 2^k

Experimento 1	MA*, 30°C, pH 2
Experimento 2	MA, 30°C, pH 3
Experimento 3	MA, 40°C, pH 2
Experimento 4	MA, 40°C, pH 3
Experimento 5	MB**, 30 °C, pH 2
Experimento 6	MB, 30 °C, pH 3
Experimento 7	MB, 40 °C, pH 2
Experimento 8	MB, 40 °C, pH 3

* Concentración Alta de Metales (1 Cu, 75 Zn, 56 Mn) ppb.

** Concentración Baja de Metales (0.5 Cu, 72 Zn, 51 Mn) ppb.

Recuperación de ácido cítrico

Para la recuperación del producto obtenido se usó el proceso cal-sulfúrico con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 33 % v/v y ácido sulfúrico al 15 % v/v. En un roto-evaporador se concentra la solución de ácido cítrico obtenida en este proceso y se procede a la recristalización. Al producto obtenido se le determinó el punto de fusión en un equipo Fisher-Johns, además se determinó el espectro IR del producto en un espectrofotómetro IR, marca: Bruker, modelo: alpha.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para 1.0056 g de papel se determinó que la concentración de glucosa es de 0.56 g/L.

En la tabla III se presentan los resultados promedio de los parámetros determinados en los 8 experimentos, a la muestra obtenida al día 7 de la fermentación. En el experimento 2 (E2) se obtuvo la mayor concentración de ácido cítrico 51.14 % peso del total de glucosa de la materia prima.

Tabla 13. Promedios de los parámetros determinados en los 8 experimentos.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Biomasa (ppm)	425.42	404.93	254.09	631.53	644.46	910.59	742.81	862.40
Glucosa (ppm)	376.83	514.90	40.89	455.87	875.25	221.63	6646.49	288.96
Ácido cítrico (ppm)	5596.52 ± 124.55	5727.78 9 ± 168.60	3657.1 8 ± 40.01	3004.5 5 ± 26.27	3430.51 ± 109.59	1727.4 6 ± 79.83	1022.9 7 ± 28.45	3015.71 ± 181.12
% peso ácido cítrico	49.97	51.14	32.65	26.83	30.63	15.42	9.13	26.93

En la figura I, se observa el comportamiento de la biomasa (a), obtención de ácido cítrico (b) y consumo de glucosa (c), dentro de los biorreactores.

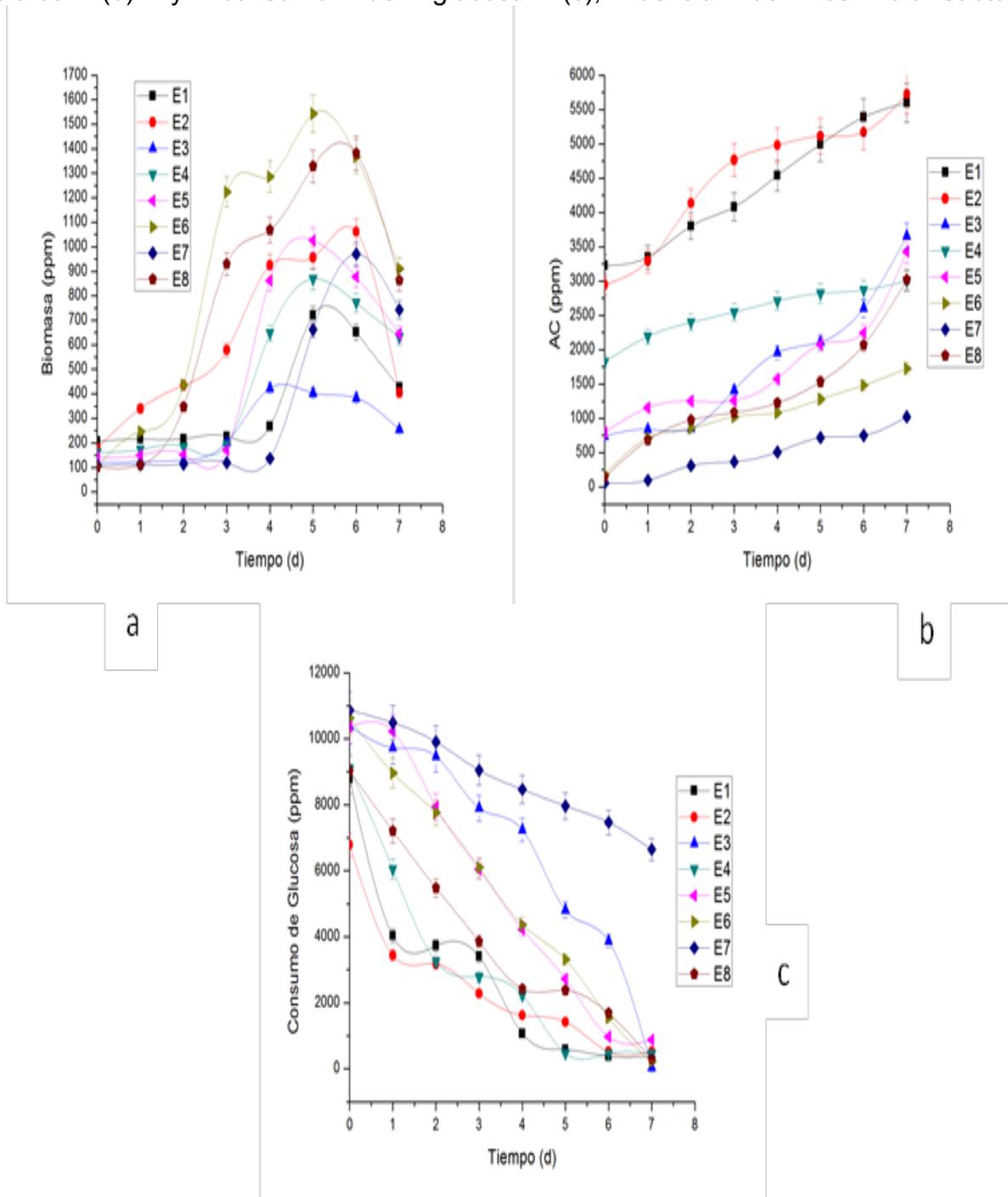


Figura 24. Comportamiento de la biomasa (a), obtención de ácido cítrico (b) y consumo de glucosa (c), dentro de los biorreactores.

Cada representación gráfica es el promedio de los valores obtenidos para el diseño de experimentación con su respectiva réplica. Para la biomasa el experimento con mayor

densidad celular fue el E6 seguido de los experimentos E8 y E2. El experimento con mayor consumo de glucosa fue el E4 seguido de E1 y E2. En la obtención de ácido cítrico durante la operación de los biorreactores, la mayor concentración fue para el experimento E2 seguido de E1.

Del E2 el licor post-fermentativo se somete al proceso cal-sulfúrico para recuperar el ácido cítrico, al determinar su punto de fusión se observó que los cristales empezaron a fundir a los 172 °C y a los 177 °C fundió totalmente, esto nos indica que se tiene ácido cítrico ya que el punto de fusión teórico es de 175 °C. En las figuras II se tiene el espectro IR del producto de la fermentación, el cual muestra las señales características del ácido carboxílico.

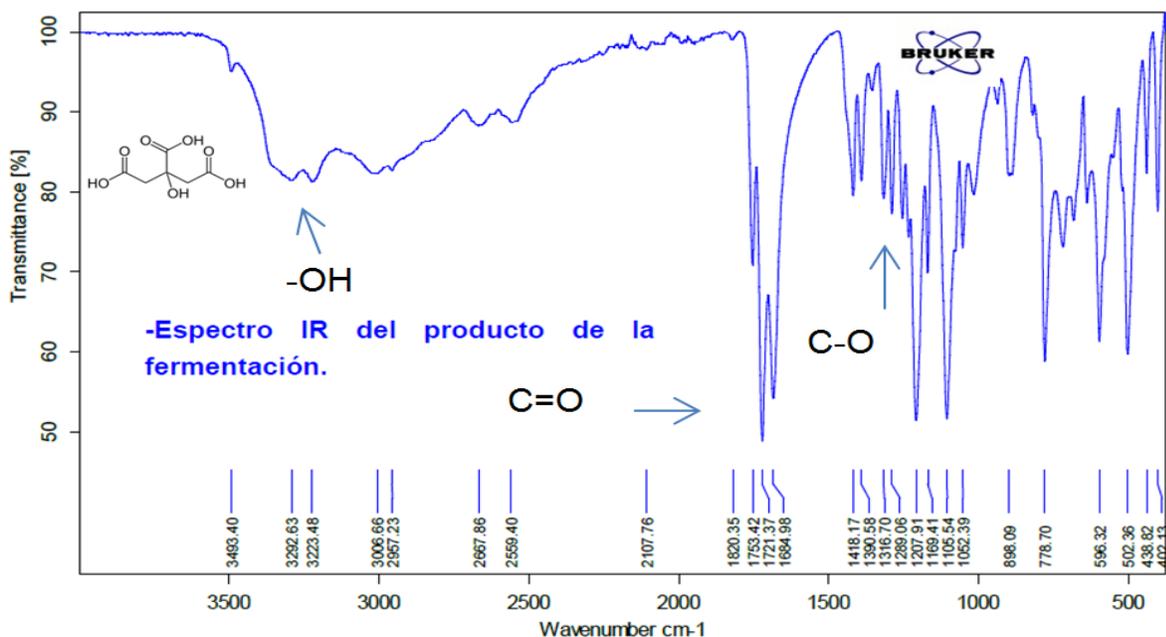


Figura 25. Espectro IR del producto de la fermentación.

CONCLUSIONES

La materia prima tiene una concentración de glucosa de 0.56 g/L por cada 1.0056 gramos de papel.

La determinación del punto de fusión del producto obtenido indicó por lo observado que se obtuvo ácido cítrico, debido a que los cristales se funden de 172 °C a 177 °C, el punto de fusión teórico es de 175 °C.

En el análisis de espectroscopía IR se identificaron las señales características del ácido carboxílico, por lo que se demuestra que el producto es ácido cítrico ya que se tiene la señal del hidroxilo (-OH) con una intensidad fuerte, en el número onda 3292.63 cm⁻¹ y

con un tipo de vibración de tensión. Se observó la señal característica del carboxilo (C=O) con una señal fuerte en el número de onda 1721.37 cm^{-1} y con un tipo de vibración de tensión. Por último la señal del C-O con una intensidad media en el número de onda 1289.06 cm^{-1} y con un tipo de vibración de flexión.

La mayor concentración de ácido cítrico se aprecia para la combinación de los niveles: pH de 2, concentración alta de metales alta (1 ppb Cu, 75 ppb Zn, 56 ppb Mn) y temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ facilitando la biotransformación de 20 g de papel de desecho a $5727.8 \pm 168.6\text{ ppm}$ de ácido cítrico.

RECOMENDACION

Un análisis de los datos estadísticos obtenidos determinaría que factores son críticos en el proceso (producción de ácido cítrico).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UAM-A y al CONACyT por el apoyo proporcionado para el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

Alarcón, E. A. (2010). Producción de bioetanol con *Zygomonas mobilis*. *Tesis de maestría*. México-IPN-UPIBI.

Amenaghawon, N. A., Nwaru, K. I., Aisien, F. A., Ogbeide, S. E., & Okieimen, C. O. (2013). Application of Box-Behnken design for the optimization of citric acid production from corn starch using *Aspergillus niger*. *British Biotechnology Journal*, 3(3):236-245.

Areguamen, S. O., Amenaghawon, N. A., Agbroko, N. T., Ogbeide, S. E., & Okieimen, C. O. (2013). Modelling and statistical optimization of citric acid production from solid state fermentation of sugar cane bagasse using *Aspergillus niger*. *International Journal of Sciences*, 2:56-62.

Barrington, S., Kim, J. S., Wang, L., & Kim, J.-W. (2009). Optimization of citric acid production by *Aspergillus niger* NRRL 567 grown in a column bioreactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(2):422-427.

- Bayona, M. R. (2008). Evaluación de producción de ácido cítrico empleando almidón de papa. *Revista Investigaciones Aplicadas.*, 5:1-2.
- Bradford, M. (1976). A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Analytical Biochemistry*, 72:248-254.
- Bu'lock, J. (1991). Biotecnología básica. . Acribia.
- Femi-Ola, T. O., & Atere, V. A. (2013). Citric acid production from brewers spent grain by *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. . *International Journal of Research in BioSciences.*, 2(1): 30-36.
- G. Schlegel, H., & Zaborosch, C. (1997). Microbiología general. Barcelona: Ediciones Omega.
- Gurpreet, S. D., Satinder, K. B., Surinder, K., & Mausam, V. (2013). Bioproduction and extraction optimization of citric acid from *Aspergillus niger* by rotating drum type solid-state bioreactor. *Industrial Crops and Products.*, 41: 78-84.
- Guzmán, G. R. (2013). Obtención de ácido cítrico a partir de papel como Residuo Sólido Urbano por fermentación con *Aspergillus niger* 10. *Segundo informe de Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales*. México.: UAM-A. D.F.
- Guzmán, G. R., González, B. M., & Solís, C. H. (2013). Inmovilización-Adaptación de *Aspergillus niger* 10 para la biotransformación de celulosa de papel a ácido cítrico. *Memorias del IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química*. México: UAM-A. D.F.
- J. Marier, R., & Boulet, M. (1958). Directed determination of citric acid in milk with an improved pyridine-acetic anhydride method. National Research Council.
- Kareem, S. O., Akpan, I., & Alebiowu, O. O. (2010). Production of citric acid by *Aspergillus niger* using pineapple waste. . *Malaysian Journal of Microbiology.*, 6(2):161-165.
- Kobomoje, O. S., Mohammed, A. O., & Omojasola, P. F. (2013). The production of citric from shea nut shell (*Vitellaria paradoxa*) using *Aspergillus niger*. 4(2):25-28. Pelagia Research Library. *Advances in Applied Science Research*.
- Kruger, N. J. (1994). Basic protein and peptide protocols.. En *The Bradford method for protein quantitation*. (págs. 32:9-15.). Springer.

- Liu, Y.-K., Yang, C.-A., Chen, W.-C., & Wei, Y.-H. (2012). Producing bioethanol from cellulosic hydrolyzate via co-immobilized cultivation strategy. . *Journal of Bioscience and Bioengineering.*, 113(6):1-6.
- Lucas, L. R., Robles, G. A., Gálvez del Postigo, R. A., García, G. T., Pérez, P. R., & Cienfuegos, L. G. (2001). Biodegradación de la celulosa y de la lignina. . Universidad de Jaén. .
- M. Willey, J. M. (2008). *Microbiology* . España: McGraw Hill.
- Mostafa, Y. S., & Alamri, S. A. (2012). Optimization of date syrup for enhancement of the production of citric acid using immobilized cells of *Aspergillusniger*. *SaudiJournal of BiologicalSciences.*, 19:241-246.
- Peralta, P. M. (1996). Efecto de los iones metalicos en la producción de ácido cítrico por *Aspergillus niger* cultivado en medio sólido. . *Tesis de maestría*. México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Saffran, M., & Denstedt, O. F. (1948). A rapid method for the determination of citric acid. *TheJournal of BiologicalChemistry*, págs. 175:849-855.
- Sánchez, S. J. (2008). Efecto de la composición del medio de cultivo en el metabolismo de *Aspergillus niger* 10 en fermentación en estado sólido. *Tesis de maestría*. México: Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, ciencias biológicas y de la salud departamento de biotecnología.
- Socol, C. R., Vandenberghe, L. P., Rodrigues, C., & Pandey, A. (2006). New perspectives for citric acid production and application. *Food Technology Biotechnology*, 44(2):141-149.
- Speight., G. (2005).
- Sukesh, K., Jayasuni, J. S., Gokul, C. N., & Anu, V. (2013). Citric acid production from agronomic waste using *Aspergillusniger* isolated from decayed fruit. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 3(2):1572-1576.
- Vasanthabharathi, V., N., S., & Jayalakshmi, S. (2013). Citric acid production from U-V mutated estuarine *Aspergillusniger*. . *Advances in BiologicalResearch.*, 7(3):89-94.
- Velásquez, J. A., Beltrán, D., Padilla, L., & Giraldo, G. (2010). Obtención de ácido cítrico por fermentación con *Aspergillus niger* utilizando sustrato de plátano dominico hartón (musa aabimmonds) maduro. . *Revista Tumbaga.* , 5:135-147.

Q.11.O. Modelado y optimización estadística de producción de ácido cítrico por fermentación con *Aspergillus niger* 10, usando como sustrato papel de desecho
Modeling and Statistical Optimization of production of citric acid by fermentation with *Aspergillus niger* 10, using waste paper as substrate

Raymundo Guzmán Gil, Margarita Mercedes González Brambila, Hugo Eduardo Solís Correa¹

¹*División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, D.F., México*
zafes_oldnick@hotmail.com Teléfono: 55 53189360

RESUMEN

El presente estudio trata sobre el análisis de datos estadísticos basados en un proceso biotecnológico para la obtención de ácido cítrico a partir de la fermentación de la celulosa de papel proveniente de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), usando *Aspergillus niger* 10. La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) se empleó para la optimización de las condiciones de fermentación: pH, temperatura y concentración de metales. Fue utilizado un diseño de experimentación factorial 2^k , con tres factores y dos niveles por factor. La experimentación consistió en 16 corridas, las cuales se utilizaron para desarrollar un modelo estadístico para la optimización de las condiciones de fermentación. Las condiciones de fermentación óptimas dieron como resultado la concentración máxima de ácido cítrico. Estas condiciones fueron: de pH de 3; temperatura de 30 °C y concentración de metales alta. En estas condiciones, la concentración de ácido cítrico producido fue de 5727.79 ppm.

Palabras clave: ácido cítrico, celulosa, *Aspergillus niger* 10, diseño factorial 2^k , MSR

ABSTRACT

This study deals with the analysis of statistical data based on a biotechnological process for the production of citric acid from fermentation of cellulose paper from Municipal Solid Waste (MSW), using *Aspergillus niger 10*. The Response Surface Methodology (RSM) was used to optimize the fermentation conditions: pH, temperature and metal concentration. A 2^k factorial experimental was used to design three factors and two factor levels. The experiment all work consisted of 16 runs, which were used to develop a statistical model for the optimization of the fermentation conditions. Optimal fermentation conditions resulted in the maximum concentration of citric acid. These conditions were: pH 3; temperature of 30 ° C and high metal concentration. Under these conditions, the concentration of citric acid produced was 5727.79 ppm.

Keywords: citric acid, cellulose, *Aspergillus niger 10*, factorial design 2^k , RSM

INTRODUCCION

El ácido cítrico cumple un gran número de funciones como: amortiguador de pH, conservador, saborizante, promotor de reacciones de curado en los cárnicos, secuestrador de metales, modifica la viscosidad, inhibidor de las reacciones de oscurecimiento, hidrolizante de la sacarosa y de almidón, promotor de la gelificación de las pectinas e inhibidor de la cristalización de la sacarosa (Badui Dergal, 2006). En el sector farmacéutico este ácido orgánico y sus sales se usan para la fabricación de pastillas o polvos efervescentes, también se aprovecha su efecto antioxidante, antimicrobiano y anticoagulante. Otros sectores que usan ácido cítrico son la: industria cosmética, industria textil, industria agrícola e industria de detergentes (Soccol, Vandenberghe, Rodrigues, & Pandey, 2006). Mostafa reporta que para 2008 la producción mundial de ácido cítrico era más de 1,6 millones de toneladas, además se espera que esta tendencia aumente en el futuro (Mostafa & Alamri, 2012).

Durante el proceso de la fermentación con *Aspergillus niger* para obtener ácido cítrico intervienen varios factores como: el tipo de sustrato, **temperatura, pH, concentración de metales traza**, concentración de inóculo, aireación, agitación, macronutrientes y micronutrientes. Los tipos de sustratos utilizados para el proceso esencialmente contienen un alto contenido de carbohidratos, en general estos son variados, por ejemplo, melazas de caña y de remolacha, suero de leche, residuos agroindustriales: yuca, bagazo de caña, cáscara de café, cáscara de nuez de karité, salvado de trigo, pulpa de manzana, piña, cáscara de kiwi, pulpa de uva, etc. (Velásquez, Beltrán, Padilla, & Giraldo, 2010); (Areguamen, Amenaghawon, Agbroko, Ogbeide, & Okieimen, 2013); (Amenaghawon, Nwaru, Aisien, Ogbeide, & Okieimen, 2013); (Barrington, Kim, Wang, & Kim, 2009); (Bayona, 2008); (Gurpreet, Satinder, Surinder, & Mausam, 2013); (Femi-Ola & Atere, 2013); (Kareem, Akpan, & Alebiowu, 2010); (Kobomoje, Mohammed, & Omojasola, 2013); (Liu, Yang, Chen, & Wei, 2012), (Sukesh, Jayasuni, Gokul, & Anu,

2013) y (Vasanthabharathi, N., & Jayalakshmi, 2013). Con la finalidad de obtener el mejor rendimiento durante la fermentación, es necesario optimizar algunos de los factores anteriormente mencionados (Amenaghawon, Nwaru, Aisien, Ogbeide, & Okieimen, 2013).

La metodología de superficie de respuesta, o MSR, es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que son herramientas de modelado y análisis, útiles en aplicaciones donde una respuesta de interés recibe la influencia de varias variables, y el objetivo es optimizar esta respuesta. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. (Montgomery & Runger, 2011). La MSR se ha aplicado con éxito a la optimización de muchos bioprocesos (Areguamen, Amenaghawon, Agbroko, Ogbeide, & Okieimen, 2013).

El presente estudio se enfoca en el análisis de datos estadísticos basados en un proceso biotecnológico para la obtención de ácido cítrico a partir de la fermentación de la celulosa de papel proveniente de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), usando *Aspergillus niger* 10. Fue utilizado un diseño de experimentación factorial 2^k , con tres factores y dos niveles por factor (Guzmán., 2013). La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) tridimensional se empleó para la optimización de las condiciones de fermentación: pH, temperatura y concentración de metales.

MATERIALES Y METODOS

Pretratamiento del papel

En este proceso fue necesario eliminar tintas y grasas principalmente. Para ello, se utilizó NaOH 0.1 M, HCl 0.1 M y extran neutro 2% v/v. En un recipiente de plástico con tapa se acopló un motor que proporciona agitación mecánica por medio de una paleta de teflón, para someter a lavados y enjuagues al papel. El primer lavado del papel se llevó a cabo con NaOH 0.1 M, seguido de HCl 0.1 M y extran neutro 2% v/v respectivamente. Cabe resaltar que antes de usar otra solución para lavado se hicieron enjuagues con agua destilada (los enjuagues se realizaron hasta alcanzar el pH del agua destilada, pH=5.42). Para separar la pulpa de papel de las soluciones de lavado y del agua para de enjuague, se usó filtración al vacío con papel filtro en un embudo Buchner acoplado a un Kitasato de 2 L. Una vez lavado el papel se secó a 90 °C, se trituro y almacenó (Guzmán, González, & Solís, 2013).

Implementación de técnica analítica

Se realizó una curva de calibración de ácido cítrico en un espectrómetro de UV-vis, marca: Perkin Elmer, modelo: Lambda 35 (Guzmán., 2013). Para la cuantificación del ácido cítrico se utilizó el método de la piridina-anhídrido acético (J. Marier & Boulet,

1958); (Saffran & Denstedt, 1948); (Sukesh, Jayasuni, Gokul, & Anu, 2013); (Areguamen, Amenaghawon, Agbroko, Ogbeide, & Okieimen, 2013); (Amenaghawon, Nwaru, Aisien, Ogbeide, & Okieimen, 2013) y (Kobomoje, Mohammed, & Omojasola, 2013).

Preparación de soluciones buffer

La elaboración de buffer se llevó a cabo como describe G. Speight para tener pH 2 y 3 usando HCl 0.1 M y glicina 0.1 M (Speight, 2005).

Diseño de experimentación factorial 2^k

Se eligieron 3 factores (variables independientes) con 2 niveles por cada factor, la región de los factores que producen la respuesta óptima en la producción de ácido cítrico fueron *pH*, *temperatura* y *concentración de metales* (Guzmán., 2013), véase tabla I. Las variables independientes también son conocidas como factores controlables (véase figura 1).

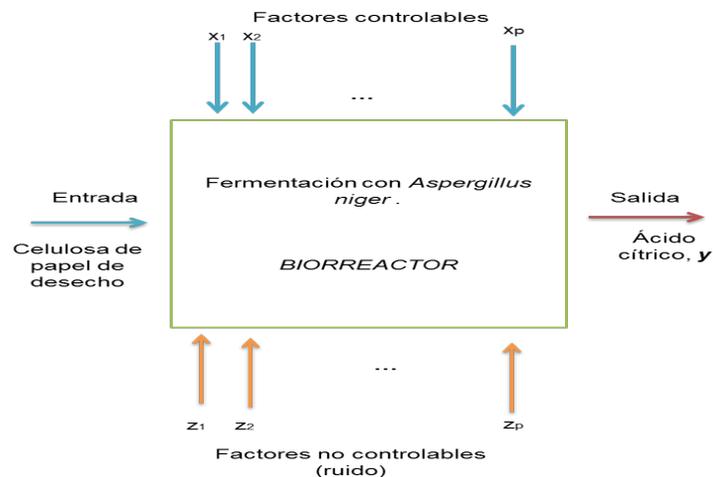


Figura 26. Diagrama de experimento para fermentación con *A. niger* (Biorreactor) adaptación de Montgomery y Runger, 2011.

En la figura 1 se puede apreciar un diagrama para el proceso de fermentación dentro de un biorreactor, usando a *A. niger*, donde se tiene una entrada (celulosa de papel) y una salida (ácido cítrico), además de las variables controlables ($x_1, x_2 \dots x_p$) y las variables no controlables ($z_1, z_2 \dots z_p$).

En la tabla I, se observan los factores, niveles reales y codificados (-1, 1) para el diseño de experimentación factorial 2^k .

Tabla 14. Niveles reales y codificados para el diseño de experimentación factorial 2^k

Variables independientes	Símbolo	Código y niveles reales	
		-1	1
A: pH (UpH)	X_A	2	3
B: Temperatura (°C)	X_B	30	40
C: Concentración de metales (ppb)	X_C	1 Cu, 75 Zn, 56 Mn Alta	0.5 Cu, 72 Zn, 51 Mn Baja

Para generar el diseño factorial 2^k de este estudio se utilizó el software STATGRAPHICS Centurion XVI[®], resultando 16 corridas aleatorizadas para los 8 experimentos (con una réplica por cada uno), véase tabla II. La metodología de superficie de respuesta fue utilizada para estudiar los efectos principales y combinados (interacciones) entre el *pH*, *temperatura* y *concentración de metales* durante la operación de los biorreactores. Se usó la representación gráfica de superficie de respuesta tridimensional para visualizar los efectos en la concentración de ácido cítrico esperado como una función de los factores elegidos (variables controlables o independientes). La forma gráfica de la relación entre la respuesta y las variables independientes proporciona información relevante para elegir el grado del polinomio que modela dicha relación, véase figura 3 de la cual se deduce que un *modelo de primer orden* es adecuado para modelar los datos estadísticos.

Para estimar la respuesta de la variable dependiente (**Y**) y predecir el punto óptimo se ejecuta una regresión lineal múltiple en STATGRAPHICS Centurion XVI[®] y se tiene la siguiente expresión:

$$Y = \beta_0 + \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_C x_C \dots \text{ec. (1)}$$

Donde **Y** (concentración de ácido cítrico, ppm) es la respuesta calculada (el predicho), β_0 es el efecto promedio global, x_A , x_B y x_C son variables independientes (efectos principales) y β_A , β_B y β_C son constantes de los efectos principales en la regresión lineal múltiple.

Sin embargo, en la ec. (1) no se contemplan los efectos provocados por las *interacciones*, por lo que se ejecutó otra regresión lineal múltiple, de tal forma que el modelo se expresa como sigue:

$$Y = \beta_0 + \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_C x_C + \beta_{AB} x_A x_B + \beta_{AC} x_A x_C + \beta_{BC} x_B x_C + \beta_{ABC} x_A x_B x_C \dots \text{ec. (2)}$$

Donde **Y** (concentración de ácido cítrico, ppm) es la respuesta calculada (el predicho), β_0 es el efecto promedio global, x_A , x_B y x_C son variables independientes (efectos

principales), β_A , β_B , β_C , β_{AB} , β_{AC} , β_{BC} y β_{ABC} son constantes de los efectos principales y sus interacciones de la regresión lineal múltiple.

Inóculo: espora sexual (conidios) de *Aspergillus niger* 10 inmovilizada

En esta etapa se operaron biorreactores a 30 °C y 40 °C para inmovilizar la espora sexual de *Aspergillus niger* 10 adaptada a producir enzimas celulolíticas para desdoblar la celulosa de papel, se usó como sustrato celulosa de papel y como cosustrato glucosa. En esta etapa se observó que la biomasa tiene un crecimiento diáuxico y la actividad de las enzimas celulolíticas se observó mediante el incremento en la concentración de glucosa en el medio de cultivo. Al día 7 se separó la celulosa de papel del licor post-fermentativo por filtración al vacío con papel filtro en un embudo Buchner acoplado a un Kitasato de 2 L. Posteriormente se resuspendió la celulosa de papel en 250 mL de agua ultrapura estéril por separado, es decir, la celulosa de papel de los biorreactores que operaron a 30 °C, se resuspendió y almacenó. Lo mismo ocurrió con la celulosa de papel de los biorreactores que operaron a 40 °C, se resuspendió y almacenó. Estas resuspensiones fueron usadas como inóculo para los biorreactores en el diseño experimental factorial 2^k . Cabe resaltar que la resuspensión de celulosa de papel obtenida de los biorreactores que operaron a 30 °C fue utilizada como inóculo para los experimentos que operaron a esa temperatura en el diseño de experimentación. Lo mismo ocurre con la resuspensión de celulosa de papel obtenida de los biorreactores que operaron a 40 °C (Guzmán, González, & Solís, 2013).

Germinación, operación de los biorreactores

Fueron usados para esta etapa matraces Erlenmeyer de 2 L (biorreactores), en cada matraz se colocaron 20 g de papel (pre-tratado), un agitador magnético, 2 difusores y 1 L de medio de cultivo con la siguiente composición: NaCl 0.32 g/L, KH_2PO_4 2.47 g/L, NH_4NO_3 6.6 g/L, CaCl_2 0.48 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.38 g/L, FeSO_4 0.124 g/L, aceite vegetal de canola 1 mL, oligoelementos 1 mL. Oligoelementos: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.2 g/L, H_3BO_3 2.2 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.16 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.16 g/L. Los medios de cultivo se esterilizaron a 121 °C y 15 psi, durante 15 minutos. Se inoculó cada biorreactor con 20 mL de suspensión (obtenida en la etapa anterior). Cada biorreactor cuenta con una parrilla para proporcionar calor y mantener la temperatura deseada, además de agitación magnética para mantener homogeneidad en el medio de cultivo. Durante la germinación se operó a temperatura ambiente (25 °C), agitación de 100 rpm, flujo de aire estéril de 0.3 lpm, después de 5 horas el flujo de aire se aumentó a 1 lpm, la agitación a 200 rpm y la temperatura se incrementa a (30 o 40) °C, esto depende del experimento que se esté ejecutando del diseño experimental (Guzmán., 2013).

Durante 7 días, se tomaron muestras de 10 mL a intervalos de tiempo de 24 horas; cada muestra se filtró en papel filtro con tamaño de poro de 11 μm para lo cual se utilizó un equipo de filtración Millipore. La reacción de las enzimas celulolíticas se detuvo agregando 0.5 mL de HCl puro a cada muestra, las muestras se congelaron para analizar ácido cítrico posteriormente. Al primer día de operación se agregaron a cada biorreactor 10 mL de etanol absoluto (facilita a la célula la excreción del ácido cítrico). El

agua con la que se trabajó en los experimentos es Ultrapura (conductividad: 0.005 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Para las concentraciones de metales (Cu, Zn y Mn) se utilizaron estándares Titrisol (Guzmán., 2013).

RESULTADOS Y DISCUSION

Análisis estadístico

Los resultados obtenidos a partir de las 16 corridas experimentales llevadas a cabo de acuerdo con el diseño de experimentación factorial 2^k , se resumen en la tabla II. La regresión lineal múltiple se utilizó para determinar las condiciones de fermentación óptimas que dieron como resultado la concentración máxima de ácido cítrico. Mediante la aplicación del análisis de regresión lineal múltiple sobre los datos estadísticos, se obtiene la expresión de la ec. (3) con $R^2=0.7243$, para representar la relación entre la concentración de ácido cítrico y las variables independientes (los efectos de pH, temperatura y concentración de metales):

$$Y = 3397.84 + 1098.67x_A - 722.734x_B - 28.9587x_C \dots \text{ec. (3)}$$

En la ec. (3) no se contemplan los efectos provocados por las *interacciones*, por lo que se ejecutó nuevamente la regresión lineal múltiple contemplando estos efectos, obteniendo la expresión de la ec. (4) con $R^2=0.9978$, el modelo así ajustado explica el 99.78% de la variabilidad en la concentración de ácido cítrico (el predicho, véase tabla II):

$$Y = 3397.84 + 1098.67x_A - 722.734x_B - 28.9587x_C - 442.91x_Ax_B - 101.38x_Ax_C + 363.987x_Bx_C - 559.961x_Ax_Bx_C \dots \text{ec. (4)}$$

Tabla 15. Diseño de experimentación factorial 2^k, así como la respuesta observada y el predicho de la variable dependiente (concentración de ácido cítrico, ppm)

Corrid a	Factores						Respuesta	
	Valores codificados			Valores reales			Concentración de ácido cítrico (ppm)	
	X _A	X _B	X _C	X _A	X _B	X _C	Observado	Predicho
1	-1	-1	-1	2	3	BAJA *	3353.02	3430.52
2	1	1	1	3	4	ALTA *	3023.13	3004.55
3	1	-1	1	3	3	ALTA	5847.01	5727.79
4	1	-1	-1	3	3	BAJA	5508.45	5596.52
5	-1	-1	1	2	3	ALTA	1671.01	1727.47
6	-1	1	-1	2	4	BAJA	1002.85	1022.98
7	1	1	-1	3	4	BAJA	3628.89	3657.18
8	-1	1	1	2	4	ALTA	2887.64	3015.72
9	-1	-1	-1	2	3	BAJA	3508.01	3430.52
10	-1	1	-1	2	4	BAJA	1043.09	1022.98
11	-1	1	1	2	4	ALTA	3143.78	3015.72
12	1	-1	1	3	3	ALTA	5608.57	5727.79
13	1	1	1	3	4	ALTA	2985.98	3004.55
14	-1	-1	1	2	3	ALTA	1783.91	1727.47
15	1	1	-1	3	4	BAJA	3685.47	3657.18
16	1	-1	-1	3	3	BAJA	5684.59	5596.52

*ALTA (1 Cu, 75 Zn, 56 Mn)ppb, BAJA (0.5 Cu, 72 Zn, 51 Mn)ppb

En la tabla III se presenta el ANOVA que particiona la variabilidad de la concentración de ácido cítrico en piezas separadas para cada uno de los efectos, con la finalidad de evaluar la significancia de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 6 efectos tienen un valor-P menor que $\alpha=0.05$, indicando que son significantes con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 16. Análisis de Varianza (ANOVA) para la regresión lineal múltiple de los datos estadísticos (concentración de ácido cítrico)

Fuente	Suma de Cuadrados	G l	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	1.93E+07	1	1.93E+07	1664.19	0.0000
B:Temperatura	8.36E+06	1	8.36E+06	720.15	0.0000
C:Concentración de metales	13417.7	1	13417.7	1.16	0.3179
AB	3.14E+06	1	3.14E+06	270.46	0.0000
AC	164446	1	164446	14.17	0.007
BC	2.12E+06	1	2.12E+06	182.66	0.0000
ABC	5.02E+06	1	5.02E+06	432.3	0.0000
bloques	16991.1	1	16991.1	1.46	0.2656
Error total	81236.7	7	11605.2		
Total (corr.)	3.82E+07	15			

Optimización de la fermentación para obtener ácido cítrico

Con la finalidad de optimizar las variables que influyen en la producción de ácido cítrico a partir de papel de desecho, se generó un diagrama de Pareto estandarizado para la concentración de ácido cítrico, véase figura 2, donde se pueden apreciar los efectos estandarizados para los factores y sus combinaciones (en sus niveles codificados), A:pH, seguido de B:Temperatura son los efectos estandarizados principales para este proceso. Se aprecia para C:Concentración de metales un efecto estandarizado bajo, sin embargo, la concentración de metales tiene un efecto importante al combinarse con A y B. Esta identificación de los efectos principales facilitó la elección del factor que se mantendrá constante para generar el gráfico tridimensional, en este caso será C:Concentración de metales. La superficie de respuesta resultante mostró el efecto en la concentración de ácido cítrico esperado como una función del pH y la temperatura, véase figura 3.

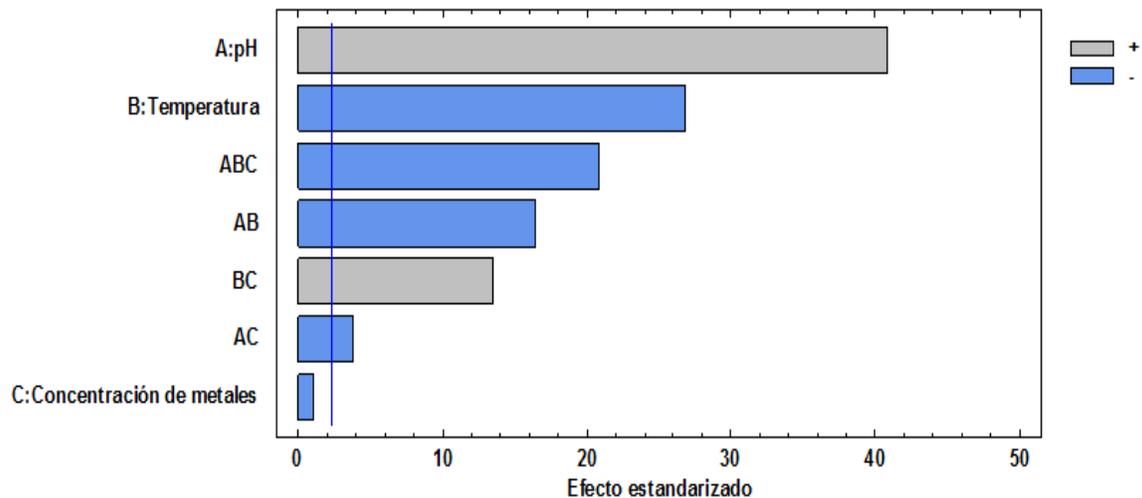


Figura 27. Diagrama de Pareto estandarizado para la concentración de ácido cítrico.

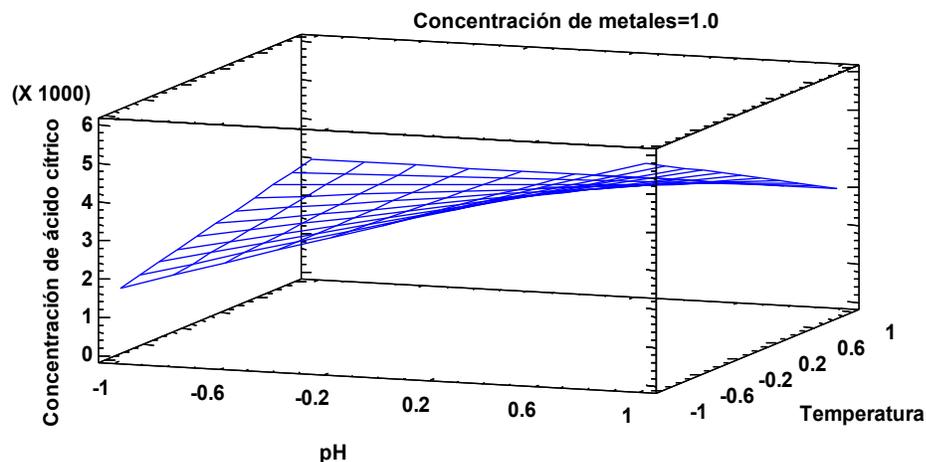


Figura 28. Superficie de respuesta tridimensional que indica la concentración de ácido cítrico esperada como una función del pH y temperatura.

En la figura 3 se aprecia la superficie de respuesta tridimensional donde la obtención de ácido cítrico esperado es una función del pH y temperatura. Las condiciones de fermentación óptimas obtenidas con MSR fueron pH 3, temperatura de 30 °C y concentración de metales alta.

La validez de los resultados predichos por el modelo de regresión lineal múltiple, se confirmó mediante la realización de un experimento con una réplica en condiciones de fermentación óptimas (es decir, pH de 3, temperatura de 30 °C y concentración de metales alta). Los resultados obtenidos demostraron que la media de la concentración máxima de ácido cítrico (5727.7890 ppm) obtenida fue un valor cercano al calculado con la ecuación 4 (5727.7893 ppm). La excelente correlación entre los valores

predichos y obtenidos experimentalmente, véase tabla II, indica la validez del modelo de respuesta.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se modelan y optimizan las variables elegidas para la producción de ácido cítrico a partir de papel de desecho, usando a *Aspergillus niger 10* para sacarificar la celulosa y posteriormente producir ácido cítrico. Esas variables fueron pH, temperatura y concentración de metales. La obtención de este ácido orgánico ocurre durante el metabolismo del microorganismo, a nivel de mitocondria, donde surten efecto los metales traza usados para este proceso: éstos inhiben parcialmente la *aconitasa* en el ciclo de los ácido tricarbóxicos, de tal forma que el anión citrato se acumula en la mitocondria, luego el ácido cítrico es expulsado al citoplasma para posteriormente ser excretado al medio de cultivo. Las siguientes conclusiones se pueden extraer de este estudio.

- La metodología de superficie de respuesta demostró las condiciones óptimas para la producción de ácido cítrico a partir de papel de desecho, pH de 3, temperatura de 30 °C y concentración de metales alta. En estas condiciones, se obtuvo la concentración máxima 5727.79 ppm de ácido cítrico.
- La fermentación para obtener ácido cítrico está influenciada principalmente por los efectos provocados por el pH y la temperatura, seguido de la concentración de metales que tiene un efecto bajo, sin embargo, el efecto de ésta variable es importante al interactuar con el pH y la temperatura.
- El análisis de regresión lineal sobre los datos estadísticos representó la relación entre la concentración de ácido cítrico y las variables independientes (pH, temperatura y concentración de metales), explicando un 99.78 % de la variabilidad en la concentración de ácido cítrico (predicho), durante la fermentación con *Aspergillus niger 10*.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UAM-A y al CONACYT, por el apoyo otorgado para la conclusión de este trabajo mediante el proyecto CB-2010/153663 “Estudio Teórico de

BIBLIOGRAFIA

- Amenaghawon, N. A., Nwaru, K. I., Aisien, F. A., Ogbeide, S. E., & Okieimen, C. O. (2013). Application of Box-Behnken design for the optimization of citric acid production from corn starch using *Aspergillus niger*. *British Biotechnology Journal.*, 3(3):236-245.
- Areguamen, S. O., Amenaghawon, N. A., Agbroko, N. T., Ogbeide, S. E., & Okieimen, C. O. (2013). Modelling and statistical optimization of citric acid production from solid state fermentation of sugar cane bagasse using *Aspergillus niger*. *International Journal of Sciences.*, 2:56-62.
- Badui Dergal, S. (2006). Química de los alimentos. *Cuarta edición*. México: Pearson Educación.
- Barrington, S., Kim, J. S., Wang, L., & Kim, J.-W. (2009). Optimization of citric acid production by *Aspergillus niger* NRRL 567 grown in a column bioreactor. . *Korean Journal of Chemical Engineering.*, 26(2):422-427.
- Bayona, M. R. (2008). Evaluación de producción de ácido cítrico empleando almidón de papa. *Revista Investigaciones Aplicadas*, 5:1-2.
- Femi-Ola, T. O., & Atere, V. A. (2013). Citric acid production from brewers spent grain by *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. . *International Journal of Research in BioSciences.*, 2(1): 30-36.
- Gurpreet, S. D., Satinder, K. B., Surinder, K., & Mausam, V. (2013). Bioproduction and extraction optimization of citric acid from *Aspergillus niger* by rotating drum type solid-state bioreactor. *Industrial Crops and Products.*, 41: 78-84.
- Guzmán, González, B. M., & Solís, C. H. (2013). Inmovilización-Adaptación de *Aspergillus niger* 10 para la biotransformación de celulosa de papel a ácido cítrico. *Memorias del IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química*. México.: UAM-A. D.F.
- Guzmán. (2013). *Obtención de ácido cítrico a partir de papel como Residuo Sólido Urbano por fermentación con Aspergillus niger 10. Segundo informe de Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales*. México.: UAM-A. D.F.

- J. Marier, R., & Boulet, M. (1958). Directed determination of citric acid in milk with an improved pyridine-acetic anhydride method. National Research Council.
- Kareem, S. O., Akpan, I., & Alebiowu, O. O. (2010). Production of citric acid by *Aspergillus niger* using pineapple waste. . *Malaysian Journal of Microbiology.*, 6(2):161-165.
- Kobomoje, O. S., Mohammed, A. O., & Omojasola, P. F. (2013). The production of citric acid from shea nut shell (*Vitellaria paradoxa*) using *Aspergillus niger*. Pelagia Research Library. . *Advances in Applied Science Research.* , 4(2):25-28.
- Liu, Y.-K., Yang, C.-A., Chen, W.-C., & Wei, Y.-H. (2012). Producing bioethanol from cellulosic hydrolyzate via co-immobilized cultivation strategy. . *Journal of Bioscience and Bioengineering.* , 113(6):1-6.
- Montgomery, D., & Runger, G. (2011). Probabilidad y estadística aplicada a la ingeniería. México: Editorial Limusa Wiley.
- Mostafa, Y. S., & Alamri, S. A. (2012). Optimization of date syrup for enhancement of the production of citric acid using immobilized cells of *Aspergillus niger*. . *Saudi Journal of Biological Sciences.* , 19:241-246.
- Saffran, M., & Denstedt, O. F. (1948). A rapid method for the determination of citric acid. . *The Journal of Biological Chemistry.* , 175:849-855.
- Soccol, C. R., Vandenberghe, L. P., Rodrigues, C., & Pandey, A. (2006). New perspectives for citric acid production and application. *Food Technology Biotechnology.* , 44(2):141-149.
- Speight, G. (2005).
- Sukesh, K., Jayasuni, J. S., Gokul, C. N., & Anu, V. (2013). Citric acid production from agronomic waste using *Aspergillus niger* isolated from decayed fruit. . *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences.* , 3(2):1572-1576.
- Vasanthabharathi, V., N., S., & Jayalakshmi, S. (2013). Citric acid production from U-V mutated estuarine *Aspergillus niger*. . *Advances in Biological Research.* , 7(3):89-94.
- Velásquez, J. A., Beltrán, D., Padilla, L., & Giraldo, G. (2010). Obtención de ácido cítrico por fermentación con *Aspergillus niger* utilizando sustrato de plátano dominicano hartón (*Musa aabimmonds*) maduro. . *Revista Tumbaga.* , 5:135-147.

Q.12.O. Fotodegradación de contaminantes emergentes (antibióticos) presentes en sistemas acuosos y la disminución de su actividad antibacteriana

Fernando Hernández Aldana¹, Antonio Rivera Tapia², Eduardo Torres Ramírez¹, María Teresa Zayas Pérez¹ y Ángeles Ojeda⁴

¹ Cuerpo Académico de Química Ambiental, Instituto de Ciencias.

²Centro de Investigaciones en Ciencias Microbiológicas.

³Facultad de Ingeniería Química Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

INTRODUCCION

Contaminantes emergentes. Es el nombre que se le da a la mayoría de los contaminantes no regulados y que se desconocen sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. Algunos ejemplos son: surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, retardantes de fuego, antisépticos, aditivos industriales, esteroides, hormonas y subproductos de la desinfección del agua. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente manteniendo su presencia. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos no han sido investigados, así que no es predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos¹.

La investigación, el desarrollo de drogas y compuestos bioactivos evoluciona rápidamente y en muchos casos, los mecanismos de acción son nuevos para los sistemas biológicos, por lo que las consecuencias en el ambiente son inciertas e impredecibles².

La resistencia a los antibióticos se ha observado en diversos ambientes acuáticos, incluidos los ríos y zonas costeras, las aguas residuales domésticas, las aguas superficiales, sedimentos, lagos, aguas residuales, agua de mar contaminada, y el agua potable. Estos ambientes acuáticos representan una variedad de ecosistemas y puede incluir diversidad de climas. Las consecuencias de microorganismos resistentes a los antibióticos pueden ser diferentes para cada medio³.

Para eliminar contaminantes emergentes presentes en agua, es posible aplicar procesos de oxidación avanzada fotoquímicos, que son resultado de la simulación de las observaciones realizadas en la autodepuración de la naturaleza, tanto en las partes altas de la atmósfera como en las capas superficiales de los cuerpos de agua, las responsables de esta purificación son reacciones fotoquímicas inducidas por la luz UV que generan al radical hidroxilo. Este radical determina el tiempo de vida de la mayoría de los contaminantes tóxicos en la troposfera. Los productos de reacción con los contaminantes atmosféricos son sustancias polares solubles en agua y por esta razón son removidas de la atmósfera con la lluvia.

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs). Son tecnologías que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), tiene como característica no ser selectivos, siendo capaces de oxidar cualquier estructura y enlace químico⁴. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Los AOPs son utilizados en el postratamiento de aguas residuales, como un tratamiento terciario con el objetivo de obtener agua de mejor calidad y que pueda reutilizarse en los procesos industriales. Los AOPs pueden aplicarse en la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o complementados con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Los AOPs son útiles como tratamiento complementario antes de un tratamiento biológico para transformar contaminantes resistentes a la biodegradación o como tratamiento terciario con la finalidad de aumentar la calidad antes de reutilizar o descargar el agua tratada a la naturaleza.

Los procesos fotoquímicos utilizados en el presente trabajo de investigación involucra el uso de luz ultravioleta, peróxido de hidrógeno y ozono.

Los contaminantes emergentes seleccionados para la realización de esta investigación fueron los antibióticos: ciprofloxacino, levofloxacino, amoxicilina y amoxicilina+ácido clavulánico (imagen 1) contaminantes que están fuera de la normatividad vigente, los estudios relacionados con estos fármacos y su conducta en el ambiente, específicamente en aguas residuales aún son escasos.

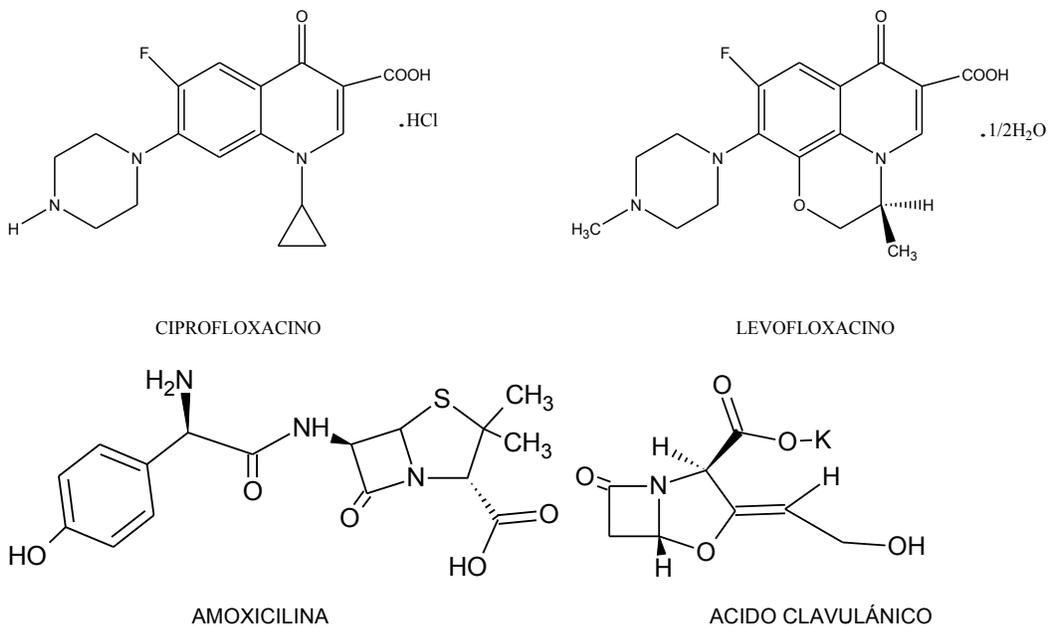


Imagen 1. Estructura química.

Existen diversos métodos para determinar la sensibilidad bacteriana a los antibióticos, presentando además cada uno de estos métodos, múltiples variantes como: el medio de cultivo a emplear ha de ser aquel que permita un buen desarrollo del microorganismo cuya sensibilidad se determina y además no debe ejercer ningún efecto inhibitor sobre la actividad antibacteriana de los antibióticos o quimioterápicos ensayados.

Usualmente se utiliza el agar de Mueller-Hinton en las pruebas de sensibilidad de microorganismos aeróbicos de rápido crecimiento. De los métodos existentes, el más usado es el del disco de papel. La variante más utilizada de este método es la de Kirby Bauer, la cual consiste en utilizar una sola concentración de antibiótico y medir el tamaño del halo o zona de inhibición.

Ante este escenario se planifico utilizar los AOP's para degradar los antibióticos y emplear el ensayo de Kirby Bauer para determinar la actividad bacteriológica de los intermediarios y productos de fotooxidación.

EQUIPOS Y MATERIALES

Para la parte fotoquímica. Se utilizó un fotorreactor *batch* con un volumen útil de un 850 mL, compuesto de una lámpara de vapor de mercurio de presión media modelo PUV-1022 de 11 cm de longitud del arco, 1000 W, tensión de 145 Volts y corriente de 7.5

Amperes. La lámpara se encuentra protegida con una cubierta de cuarzo. El reactor cuenta con un sistema de recirculación de agua desmineralizada para regulación de la temperatura. El recipiente de reacción es de vidrio Pyrex, el cual tiene en la parte superior dos entradas esmeriladas y en la parte inferior una entrada para la corriente de aire o de aire/ozono. La alimentación de aire es por medio de un compresor Elite 801 fabricado por ROLF C. HAGEN (USA) CORP. La cantidad de aire suministrada es de 2000 mLmin^{-1} y no pueden variarse los niveles de aeración, lo que corresponde a una alimentación de 400 mLmin^{-1} de O_2 . Para la producción de ozono se utilizó un generador marca King Ozono modelo Hydrozon K-40 que produce 40 mg de ozono por hora y no existe posibilidad de controlar y cambiar las condiciones de trabajo.

Para la caracterización del agua residual y el seguimiento de los experimentos se utilizó un fotómetro SQ118 de MERCK, aplicando los métodos de análisis del programa SPECTROQUANT con diferentes kits ya preparados.

Para determinar el contenido de peróxido de hidrógeno residual o que se forma cuando se utiliza ozono, se emplea papel indicador Peroxid-Test ($0.5 - 25 \text{ mgL}^{-1}$) de MERCK.

El valor del pH se midió utilizando un potenciómetro marca CONDUCTRONIC modelo PC-18.

Para el seguimiento de la fotodegradación se determinaron en diferentes intervalos de tiempo, los espectros UV-visible mediante un Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 20.

Para la parte microbiológica, se utilizó un microorganismo modelo para la susceptibilidad antimicrobiana, la bacteria *Klebsiella pneumoniae* debidamente aislada y donada por el Centro de Investigaciones en Ciencias Microbiológicas del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

El método microbiológico, consiste en determinar la sensibilidad o resistencia de la bacteria ante el antibiótico, a través del uso de discos impregnados con las diferentes soluciones de los antibióticos y después colocados en agar Mueller Hinton previamente inoculada con *Klebsiella pneumoniae*, esta placa es incubada a 37°C durante 24 h. Después de la incubación se observa y se mide si hay una zona de inhibición, la cual se forma al colocar el disco impregnado con el antibiótico en la placa, éste se difunde por el agar inhibiendo o no a las bacterias^{4,5}.

Parte Experimental

Se utilizaron soluciones preparadas con concentraciones de 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm de los antibióticos. Estos antibióticos se encuentran en forma sólida por lo que se hace una molturación.

En el tratamiento fotoquímico después de elaborada y homogeneizada la solución, se vierten 850 mL al fotorreactor, se le adiciona 0.02 mL de peróxido de hidrógeno al 50%, la inyección de ozono se efectuó a través de un generador marca King Ozono, Modelo Hydrozon K-40 esto para iniciar la generación de radicales hidroxilo. Se conecta el compresor que suministra de aire al fotorreactor, utilizando un difusor de gases. Se suministra al fotorreactor la muestra acuosa a través de una de sus dos entradas superiores. Se enciende la lámpara de vapor de mercurio contenida dentro del fotorreactor, se deja estabilizar en un período de tres minutos con el fin de alcanzar la máxima luminosidad. Después se empieza a medir el tiempo de la fotodegradación del antibiótico tomando alícuotas en lapsos de 5 min.

A cada alícuota se mide la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en las muestras con la utilización de tiras indicadoras Peroxid test, además de determinar su espectro UV-vis.

El peróxido de hidrógeno debe eliminarse, debido a que es un agente oxidante fuerte, que afecta el comportamiento bacteriano, la remoción se efectuó mediante calentamiento por reflujo.

Para la parte microbiológica, la técnica consiste en hacer la siembra de *Klebsiella pneumoniae* sobre una placa de agar nutritivo, dejarla crecer durante 24 h a 37 °C, después de lograr el crecimiento en la resiembra se inoculan tubos con caldo nutritivo, mismos que se dejan en la estufa a 37 °C durante 24 h con la finalidad de hacer crecer a la bacteria y obtener el inóculo a evaluar por medio de diluciones decimales.

En los viales que contienen ya la muestra tratada fotoquímicamente se depositan en un promedio de 30 sensi-discos con la finalidad de que estos absorban una fracción y alcancen para las pruebas realizadas por triplicado.

Cuando *Klebsiella pneumoniae* ha crecido favorablemente en el caldo se toman alícuotas de 100 µL y se distribuyen con la ayuda de un aplicador estéril sobre una placa de agar Müeller Hinton, inmediatamente se colocan 7 sensi-discos a lo ancho de la caja. Esto se hace por triplicado para tener una certeza en los datos, se incuba durante 24 h a 37°C y en un período no mayor a las 24 h se debe hacer la medición de los halos de inhibición⁵.

DISCUSION Y RESULTADOS

La degradación de los antibióticos se puede examinar mediante la comparación de los espectros de absorción UV-vis, en base al espectro de la muestra original y al comportamiento de las muestras subsecuentes sometidas a la irradiación en el fotorreactor en lapsos de tiempo determinados, para así observar los cambios cuantitativos respecto a las concentraciones de los compuestos que absorben en la región UV-Visible.

Las Figura 1 muestra los espectros obtenidos de irradiar una solución de 50 ppm de cada uno de los antibióticos.

Se observa en las figuras de los espectros, que a mayor tiempo de irradiación, menor es la concentración del antibiótico, es decir el contaminante se degrada. Y aunque se formen intermediarios, estos también se degradan aplicando este sistema.

En la figura 2 se muestran la comparación de los espectros de la concentraciones inicial (50 ppm) y final, es decir cuando se ha mineralizado los antibióticos utilizados como contaminantes, esto se puede aseverar por la cercanía a la línea base del espectro determinado a la muestra final.

La tabla 1 organiza el tiempo de radiación en minutos utilizados para la mineralización total de las diferentes concentraciones de los antibióticos utilizados.

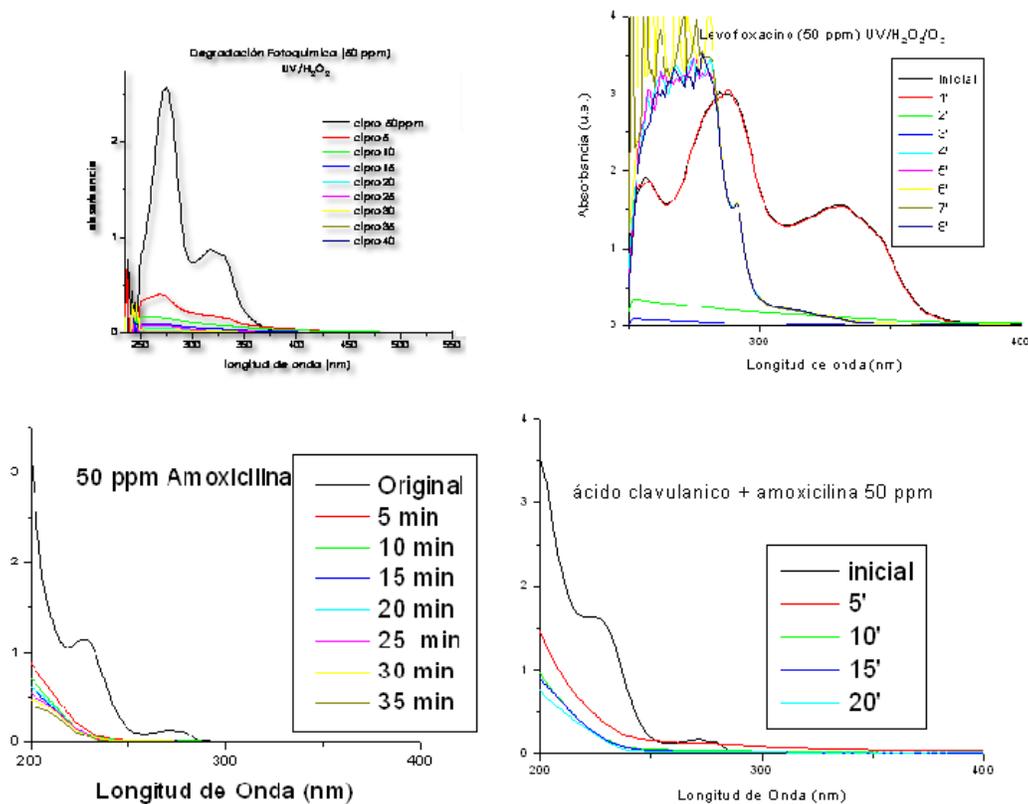


Figura 29. Espectros UV-vis obtenidos de la degradación de los antibióticos.

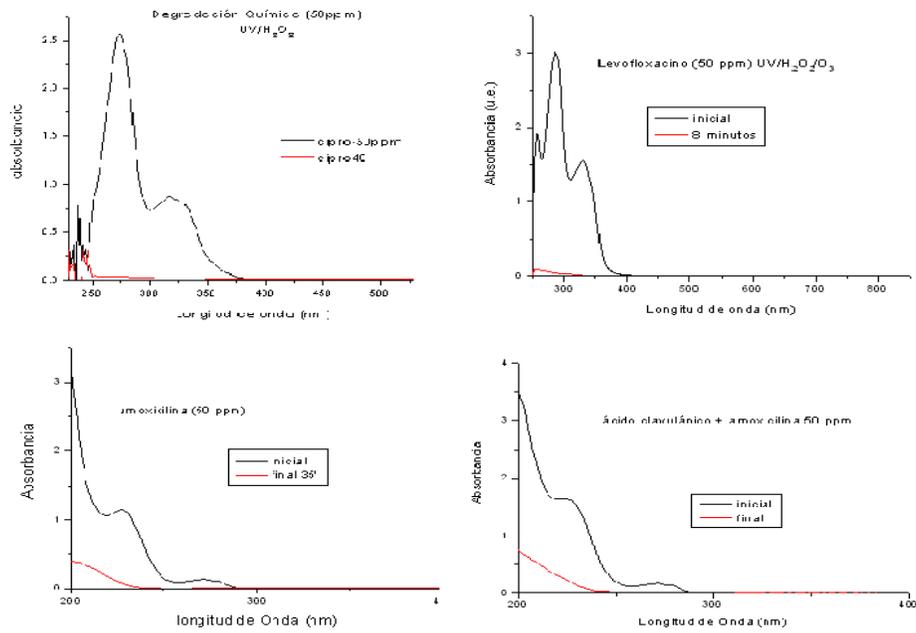


Figura 30. Comparación de espectros UV-vis obtenidos de la muestra inicial y final para concentración de 50 ppm

Antibiótico	Concentración (ppm)	50	100	200	300	400	500
Ciprofloxacino		40	45	50	65	75	105
Levofloxacino		8	14	40	65	70	70
Amoxicilina		35	45	50	70	70	100
Amoxicilina-ácido clavulánico		40	60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabla 17. Tiempo en minutos para la mineralización total de los antibióticos.

La figura 3 muestra la actividad presentada por el ciprofloxacino a una concentración de 50 ppm, utilizando como modelo para la susceptibilidad antimicrobiana a *Klebsiella pneumoniae*.

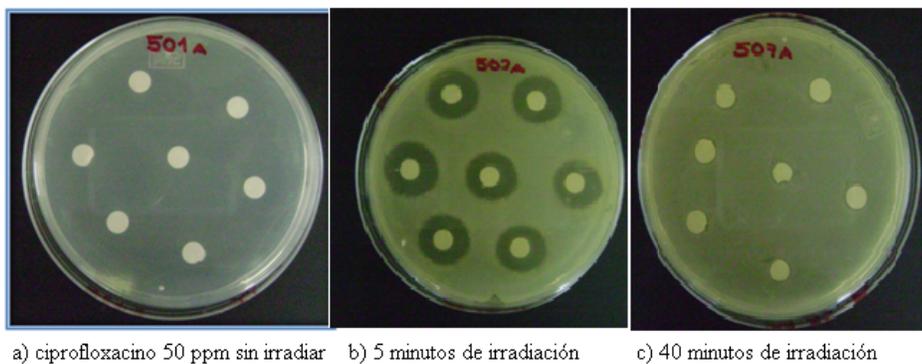


Figura 31. Halos de la solución de 50 ppm de ciprofloxacino; a) sin irradiar b) después de 5 minutos de irradiación c) después de 40 minutos de irradiación.

La Figura 4 presenta la actividad del levofloxacin a una concentración de 50 ppm.

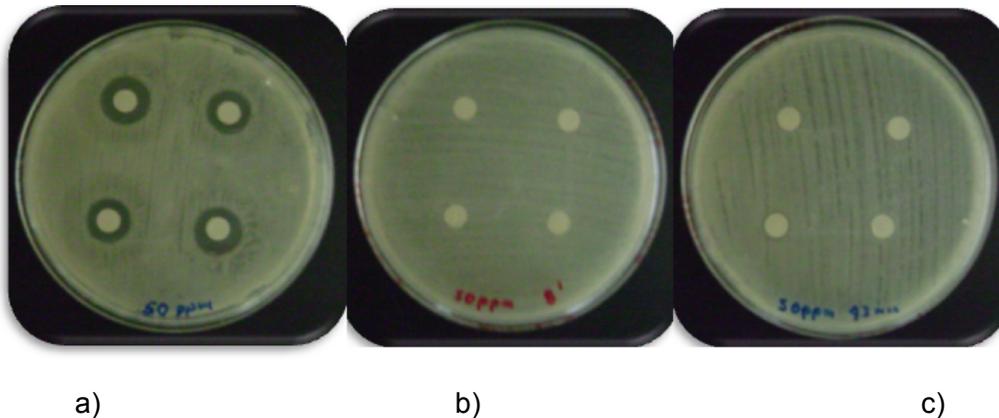


Figura 32. Halos de la solución de 50 ppm de levofloxacin; a) sin irradiar b) después de 8 minutos de irradiación c) después de 13 minutos de irradiación.

La figura 5 muestra la actividad de amoxicilina y amoxicilina-ácido clavulánico.

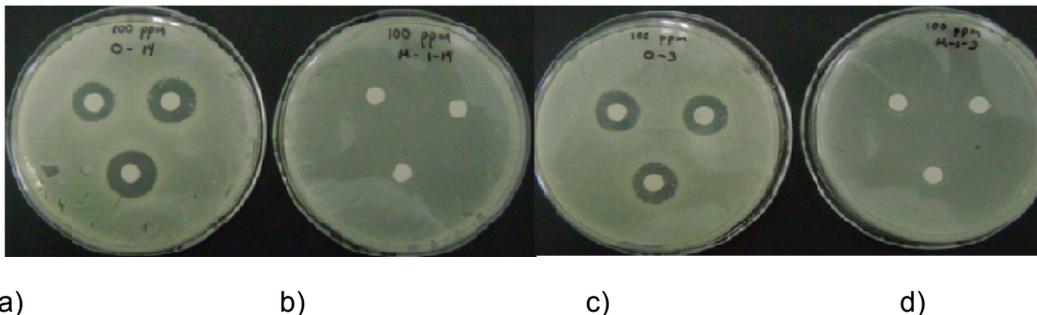


Figura 33. Halos de la solución de 50 ppm de amoxicilina; a) sin irradiar b) después de 5 minutos de irradiación y amoxicilina-ácido clavulánico c) sin irradiar d) después de 5 minutos de irradiación.

CONCLUSIONES

En todos los casos, al aumentar el tiempo de irradiación disminuye la actividad antibacteriana, se comprobó que el uso de *Klebsiella pneumoniae* como el microorganismo idóneo para la validación de estos antibióticos.

Se observa que a medida que aumenta la concentración del antibiótico, aumenta el tiempo de irradiación para su degradación. En todos los tratamientos se alcanzó el 100% de mineralización.

En algunos casos, después de cierto tiempo de irradiación se observó la formación de halos de inhibición, esto se debe a que la mineralización forma CO_2 y en solución forma ácido carbónico, disminuye el pH y como el microorganismo es sensible al cambio de pH se forman halos.

En el caso de amoxicilina y amoxicilina-ácido clavulánico la actividad microbiana se eliminó con sólo 5 minutos de irradiación. Posiblemente la estructura del ácido 6-aminopenicilánico sufrió una modificación estructural que le elimina la actividad microbiológica.

BIBLIOGRAFIA

- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis,. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, xiv-xvi.
- Bauer, A., Kirby, W., Sherris, J., & Turck, M. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am. J. Clin. Pathol.* 45, 493-496.
- Hernández, F., Rivera, A., Ojeda, A., Zayas, T., & Cedillo, L. (2012). Photochemical Degradation of the Ciprofloxacin Antibiotic and Its Microbiological Validation. *Journal of Environmental Science and Engineering A 1 2012*, 448-453.
- Jiménez, C. (2008). La Contaminación Ambiental en México: Causas, Efectos y Tecnología Apropiada. *2da Edición*. México, Limusa.
- Morse, A., & Jackson, A. (2003). "Fate of a representative Pharmaceutical in the Environment". *U.S.A Reporte Universidad de Texas 1-15*. Texas.

Q.13.O. Evaluación del uso de microalgas en un fotobiorreactor laminar para el tratamiento de efluentes secundarios

Noel Herrera Ortiz¹ y Jesús Fernández González².

¹Becario del Departamento de Producción Vegetal: Botánica y Protección Vegetal.

Universidad Politécnica de Madrid (UPM). España. Centro de Trabajo en Cuba.
Empresa Mayorista de Suministro Agropecuario (EMSA).

E-mail: noelherrerao@gmail.com

²Catedrático del Departamento de Producción Vegetal: Botánica y Protección Vegetal.
Universidad Politécnica de Madrid (UPM). España.

E-mail: j.fernandez@upm.es

INTRODUCCION

Los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR), aunque hayan rebajado notablemente el contenido en materia orgánica del agua residual inicial, suelen tener un componente apreciable en nutrientes, principalmente Nitrógeno (N) y Fósforo (P), que producen efectos nocivos sobre el medio ambiente debido a la eutrofización de los cauces de recepción de los vertidos (**Oswald, 1992**). El hecho de que estos efluentes, debido a su contenido en nutrientes minerales, constituyen un medio apropiado para el crecimiento de microalgas, permite que se utilicen los cultivos de microalgas para la remoción de una cantidad considerable de nutrientes, además de posibilitar la producción de biomasa algal que según su composición puede aprovecharse como materia prima para producir fertilizantes, alimento animal, energía y otras aplicaciones en la industria química, biomedicina y farmacología (González M. , 2006).

El uso de microalgas como depuradoras de aguas residuales surge a comienzos de los años 50, cuando Oswald y colaboradores sugirieron la utilización de cultivos masivos de microalgas para el tratamiento de aguas residuales y producción de proteína, simultáneamente (Lau, Tam, & Wong, 1995).

Las microalgas comúnmente utilizadas han sido *Chlorella* y *Scenedesmus*, empleadas en el tratamiento de residuales provenientes de plantas de tratamientos convencionales (Lavoie & De la Noüe, 1985), aguas residuales industriales (González, Cañizales, & Baena, 1997) y residuos animales (Romero, Miyashita, & Kurano, 2000), así como en la producción masiva de biomasa para fines comerciales.

El proceso integral de tratamiento de aguas residuales usando cultivos de microalgas, presenta ventajas muy importantes, tales como: el mejoramiento de la calidad del efluente a través de un mecanismo de bajo costo energético con el aprovechamiento de nutrientes que estaban siendo desechados y que son incorporados a la biomasa, la cual posee un valor comercial (González M. , 2006).

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de reducción del contenido en nitrógeno y fósforo de los efluentes secundarios de las EDAR mediante el uso de microalgas formadas por tres especies de agua dulce: *Chlorella sorokiniana*, *Scenedesmus subspicatus* y *Selenastrum capricornutum*, inmovilizadas en un fotobiorreactor laminar específico (células inmovilizadas formando un biofilm), patentado por la UPM (ES-2 347 515 B2) y la productividad de las mismas en el biofilm formado.

METODOLOGIA

Para alcanzar los objetivos propuestos se realizaron tres tratamientos: uno con un medio sintético (MS) con un contenido en N de 97 partes por millón (ppm) y un contenido en P de 33 ppm, y otros dos procedentes de muestras de efluentes secundarios (ES) de una EDAR urbana, ES-I con un contenido en N de 28 ppm y en P de 17 ppm, y ES-II con una concentración de N de 55 ppm y de P de 11 ppm.

Se utilizó una mezcla de microalgas de agua dulce de las especies *Chlorella sorokiniana*, *Scenedesmus subspicatus* y *Selenastrum capricornutum*, proporcionadas por la colección de microalgas del cepario del Departamento de Producción vegetal, Botánica y protección Vegetal de la UPM. Se seleccionaron por ser especies comunes de aguas residuales, tienen la capacidad de soportar elevadas concentraciones de nutrientes contenidos en las aguas residuales, por poseer actividad metabólica elevada y capacidad de resistir variaciones ambientales que las hacen sobrevivir en ambientes hostiles.

La experimentación con cada uno de los tratamientos se realizó en duplicado en dos fotobiorreactores laminares que poseen un panel hueco donde se deposita la lámina geotextil y quedan inmovilizadas las microalgas formando el biofilm, una cubeta de 20 L, una bomba para la recirculación del medio de cultivo, una tubería metálica con salida uniforme unida a una manguera flexible con una válvula reguladora, otra manguera flexible donde circula el CO₂ que va insertada a un regulador, todo sobre un soporte metálico.

El estudio se inició con la inoculación de las cepas de microalgas en un medio enriquecidos de nutrientes Rodríguez López (RL) e inmovilizadas en las láminas geotextil de los fotobiorreactores, hasta que se alcanzó un biofilm homogéneo verde oscuro y se procedió al raspado de las microalgas; seguidamente se comenzó la

experimentación inicial con el medio MS en condiciones de iluminación y fotoperíodo natural.

La experiencia fue secuencial, el sistema se dejó estabilizado nuevamente en el medio RL para la formación de nuevo del biofilm hasta comenzar el tratamiento con ES-I, el mismo procedimiento se realizó antes de iniciar el tratamiento con ES-II.

Diariamente se tomaban muestras de las que se realizaban las siguientes determinaciones: pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conductividad eléctrica (mS/cm), densidad óptica a 580 nm, nitrógeno como nitrato y amoniacal (mg/L) y fósforo total (mg/L).

Al final de cada período de experimentación en cada medio se procedió al raspado de todo el biofilm de biomasa algal formado sobre el geotextil del panel para la determinación de su peso seco.

El contenido en nitrógeno en el medio de cultivo se determinó con la suma del nitrógeno como nitrato y amoniacal (N-NO_3^- , N-NH_4^+), por método reflectométrico. El fósforo total se determinó colorimétricamente siguiendo el método ácido vanadomolibdofosfórico, **APHA-AWWA (1998)**.

RESULTADOS

La capacidad de eliminación de N y P de las microalgas en el sistema del fotobiorreactor laminar utilizado se evaluó sobre la base del descenso de la concentración de ambos nutrientes en los medios de cultivos empleados.

Variación del contenido de nitrógeno en el medio MS

El avance de los cultivos durante un período de aproximadamente 14 días estuvo acompañado de la disminución del contenido de nitrógeno en el medio de cultivo sintético (**Tabla 1**); se reportó una remoción de aproximadamente 93 % en ambos fotobiorreactores, lo cual representa una concentración de 90 y 91 mg/L de N removido. En los días iniciales la reducción fue menor debido quizás a la adaptación de las microalgas al medio.

Tabla 18 Concentración de nitrógeno (mg/L) y porcentaje de reducción x día en el medio MS

Fecha	Hora	Tiempo(h) transcurrido	Conc. N(mg/L)			% de reducción medio
			PBRL1	PBRL2	Media	
20/02/2012	18:00		97	97	97	
21/02/2012	10:00	16	86	87	86	11
22/02/2012	10:00	40	71	76	73	24
23/02/2012	10:00	64	68	66	67	31
24/02/2012	10:00	88	64	59	62	37
27/02/2012	10:00	112	54	45	50	49
28/02/2012	10:00	136	43	42	42	56
29/02/2012	10:00	160	26	31	28	71
01/03/2012	10:00	232	18	21	20	80
02/03/2012	10:00	256	11	12	12	88
05/03/2012	10:00	328	7	6	6	93

Nota: Los datos fueron reportados para una temperatura promedio de 20 ± 5 ° C.

Variación del contenido de nitrógeno en el medio ES- I

Tabla 19 Concentración de nitrógeno (mg/L) y porcentaje de reducción por día en el medio ES-I

Fecha	Hora	Tiempo transcurrido (h)	Conc. N(mg/L)			% de reducción medio
			PBRL1	PBRL2	Media	
-			PBRL1	PBRL2	Media	
22/03/2012	10:30		28	28	28	
23/03/2012	10:30	24	18	19	19	33
24/03/2012	10:00	47	10	11	11	62
25/03/2012	10:00	71	6	7	6	78
26/03/2012	10:00	95	1	1	1	96
27/03/2012	10:00	119	1	1	1	96

Nota: Los datos fueron reportados para una temperatura promedio de 25 ± 3 °C.

Variación del contenido de nitrógeno en el medio ES-II

Tabla 20 Concentración de nitrógeno (mg/L) y porcentaje de reducción por día en el medio ES-II.

Fecha	Hora	Tiempo transcurrido (h)	Concentración de N (mg/L)			% de reducción medio
			PBRL1	PBRL2	Media	
-	-	-				-
18/05/2012	16:30	-	55	55	55	-
19/05/2012	10:20	18	38	45	41	25
20/05/2012	10:00	42	26	31	29	47
21/05/2012	10:00	66	21	20	21	62
22/05/2012	10:00	90	16	10	13	76
23/05/2012	10:00	114	12	5	8	85
24/05/2012	10:00	138	6	5	6	90

Nota: Los datos fueron reportados para una temperatura promedio de 30 ± 5 ° C.

En las **Tablas 2 y 3** se detallan la variación de la concentración total de nitrógeno en los medios ES-I y ES-2 en un período aproximadamente de cinco y seis días respectivamente. Como se puede apreciar, el porcentaje de reducción medio en ambos biorreactores tuvo un comportamiento similar (96 y 90 %), para una remoción media de 27 mg/L en el ES-I y 47 mg/L en el ES-2.

Variación del contenido de fósforo en el medio MS

En cuanto a la reducción de la concentración del fósforo en el tratamiento con residual sintético, **Tabla 4**, no se logró una remoción igual o similar al del nitrógeno en las mismas condiciones, se alcanzó una reducción de 14 mg/L de la concentración inicial, para un 42%.

Tabla 21. Concentración de fósforo total y porcentaje de reducción por día en el medio MS

Fecha	Hora	Tiempo transcurrido (h)	Conc. P total (mg/L)			% de reducción medio
			PBRL1	PBRL2	Media	
-	-	-	PBRL1	PBRL2	Media	-
20/02/2012	18:00	-	33	33	33	-
21/02/2012	10:00	16	32	29	30	9
22/02/2012	10:00	40	28	27	27	18
23/02/2012	10:00	64	26	26	26	20
24/02/2012	10:00	88	26	25	25	23
27/02/2012	10:00	112	23	25	24	27
28/02/2012	10:00	136	22	24	23	30
29/02/2012	10:00	160	21	24	22	33
01/03/2012	10:00	232	20	22	21	35
02/03/2012	10:00	256	20	22	21	37
05/03/2012	10:00	328	19	19	19	42

Variación del contenido de fósforo en el medio ES-I

En la **Tabla 5** se detallan la variación de la concentración del fósforo total para el medio ES-I durante un período de 5 días y en el porcentaje de reducción. En ambos PBRL se logró una reducción de la concentración de P, que alcanzó una remoción de 13 mg/L, para un porcentaje medio de remoción del 77%.

Tabla 22 Concentración de fósforo total (mg/L) y porcentaje de remoción por día en el medio ES-I

Fecha	Hora	Tiempo transcurrido (h)	Conc. P total (mg/L)			% de reducción medio
			PBRL1	PBRL2	Media	
-	-	-	PBRL1	PBRL2	Media	-
22/03/2012	10:30	-	17	17	17	-
23/03/2012	10:30	24	17	15	16	33
24/03/2012	10:00	47	15	13	14	18
25/03/2012	10:00	71	11	10	10	40
26/03/2012	10:00	95	8	7	7	58
27/03/2012	10:00	119	4	4	4	77

Variación del contenido de fósforo en el medio ES-II

En la **Tabla 6** se detallan la variación de la concentración diaria del fósforo y el porcentaje de reducción medio en alrededor de 6 días que es de aproximadamente 82 % y una disminución de la concentración inicial de 9 mg/L.

Tabla 23 Concentración de fósforo total (mg/L) por día y porcentaje de reducción en el medio (ES-II)

Fecha	Hora	Tiempo transcurrido (h)	Conc. de P total (mg/L)			% de reducción medio
			PBRL1	PBRL2	Media	
-	-	-	PBRL1	PBRL2	Media	-
18/05/2012	16:30	-	11	11	11	-
19/05/2012	10:20	18	9	8	9	22
20/05/2012	10:00	42	8	7	7	32
21/05/2012	10:00	66	6	5	5	51
22/05/2012	10:00	90	5	5	5	56
23/05/2012	10:00	114	5	4	4	62
24/05/2012	10:00	138	2	2	2	82

Evaluación de la producción de microalgas

En la **Tabla 7** se detallan los resultados de materia seca contenidos en el biofilm de cada fotobiorreactor al final de cada período de experimentación. Los resultados se calcularon por m² de superficie geotextil (0,5 m²) y día, obteniéndose mayor productividad en los tratamientos con efluentes secundarios de EDAR.

Tabla 24 Peso seco (g) y productividad estimada de la biomasa (mg/m²-día) en cada medio

Medio	Días de cultivo	PBRL	Peso seco(g)	Producción (g/m ² día)
Medio MS	13	1	6,32	0,97
		2	5,87	0,90
Medio ES-I	6	1	4,59	1,53
		2	5,79	1,93
Medio ES-II	7	1	6,52	1,86
		2	6,53	1,86

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Reducción del nitrógeno total

El crecimiento de las microalgas produjo un mejoramiento en la calidad del agua residual por la reducción en las concentraciones del nitrógeno y fósforo total. La remoción alcanzada en este trabajo para el nitrógeno (96 y 90%) resultan similares a las reportadas en estudios anteriores utilizando cultivos semicontinuos de microalgas con agua residual municipal y fotobiorreactor de biofilm (Logan & Ronald Sims, 2011), los cuales citan remociones del 87– 98%.

Reducción del fósforo total

En todos los tratamientos estudiados se logró una reducción de la concentración inicial de P para un 77 y 82 % respectivamente en los tratamientos con efluentes secundarios de agua residual. Los porcentos de reducción obtenidos fueron menores a los reportados por (Logan & Ronald Sims, 2011). Aunque son porcentos aceptables los mismos no tuvieron un comportamiento similar al obtenido con el nitrógeno quizás debido a su limitación a los requerimientos estequiométricos, correspondiéndose a la

cantidad de P que puede ser asimilado por las microalgas para sus funciones metabólicas que es baja.

Producción de microalgas

La producción de biomasa seca de las microalgas cultivadas en un PBRL fue ligeramente superior en el cultivo con agua residual de efluentes secundarios en relación con el medio sintético, ubicándose en valores próximos a los medios con respecto a la literatura consultada por otros autores para tratamientos de residuales con microalgas con sistema de cultivo similares 0,7– 5,5 g/m²día (Logan & Ronald Sims, 2012), lo que demuestra que esta tecnología puede ser utilizada para el tratamiento de aguas residuales con la producción de una biomasa de valor agregado.

CONCLUSIONES

Tras la experimentación a escala de laboratorio con microalgas de las especies *Chlorella sorokiniana*, *Scenedesmus subspicatus* y *Selenastrum capricornutum* cultivadas en un fotobiorreactor laminar en tres medios diferentes, se puede arribar a las siguientes conclusiones:

- En todos los medios estudiados (MS, ES-I y ES-II) se logró una reducción de la concentración inicial de nitrógeno y fósforo total. Fue en los medios ES-I y ES-II donde se obtuvieron mayores porcentajes de remoción (96% de nitrógeno y 77% de Fósforo en cinco días en el medio ES-I y 90 % de nitrógeno y 82% de fósforo durante seis días en el ES-II).
- Las especies de microalgas estudiadas mostraron un crecimiento en todos los medios de cultivos, y se obtuvo una productividad media mayor en los medios con efluentes de EDAR (1,73 y 1,83 mg/m².día respectivamente); por lo que sugiere ser una fuente de nutriente adecuada para la producción de biomasa microalgal.
- El sistema de cultivo para microalgas utilizado (PBRL) demostró que es idóneo para la producción de las mismas por sus innumerables ventajas; por lo tanto, es aplicable a gran escala en zonas que propicien su instalación.

RECOMENDACIONES

Continuar la investigación con el fin de estudiar la posibilidad de extender esta experiencia e introducir esta tecnología de acuerdo con las condiciones y características de Cuba.

BIBLIOGRAFIA

APHA; AWWA; WEF. . (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. . *20th ed.* Washington, DC: American Public Health Association.

Dapena, L., & Ronzano, E. (1995). Tratamiento biológico de las aguas residuales. . 89-171. (Díaz, & Santos., Edits.) Madrid.

González, L., Cañizales, R., & Baena, S. (1997). Efficiency of Ammonia and Phosphorus Removal from a Colombial Agroindustrial Wastewater by the Microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. . *Bioresource Technology*, 60, 259-262. .

González, M. (2006). Aplicación e importancia de las microalgas en el tratamiento de aguas residuales. *Contactos*, 59, 64-70.

Lau, P., Tam, N., & Wong, Y. (1995). Effect of algal density on nutrient removal from primary settled wastewater. *Environmental Pollution*, 89, 59-66. .

Lavoie, A., & De la Noüe, J. (1985). Hyperconcentrated Cultures of *Scenedesmus obliquus*. A New Approach for Wastewater Biological Tertiary Treatment. *Water Research*, 19, 1437-1442. .

Logan, C. B., & Ronald Sims, C. (2011). Production and harvesting of microalgal for wastewater treatment, bifuels, and bioproducts. *Biotechnology advances*, 29, 686-702.

Logan, C., & Ronald Sims, C. (2012). Rotating algal biofilm reactor and spool harvester for wastewater treatment with biofuels by – products, *Biotechnol Bioeng.*, 109, 1674-1684.

Oilgae Guide to Algae-based wastewater treatment. . (s.f.). *Electronic references*. Obtenido de Retrieved Update 2010: [http:// www.oilgae.com](http://www.oilgae.com)

ISBN: 978-9968-641-26-5

Oswald, J. (1992). Micro-algae and waste-water treatment. 305-328. *Microalgal Biotechnology* Cambridge University Press.

Romero, T., Miyashita, H., & Kurano, N. (2000). Crecimiento y composición bioquímica de *Chlorella* sp. cultivada en residual pesquero. . *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas*, 34 (2): 93-100.

Sawyer, N., Mc Carty, P., & Parkin, G. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science* . New York: Mc Graw-Hill.

Spolaore, P., & otros, y. (2006). Commercial Applications of Microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, , 102, 87-96.

Q.14.O. Propuesta de tratamiento final de aguas residuales con excedentes de fosfatos y detergentes, provenientes de un proceso de lavado de láminas metálicas, utilizando arcillas sintéticas

Proposal of final treatment of wastewater with high level of phosphate and detergents, from a process of washing of metal sheets, using synthetic clays

Edwin Oviedo¹

¹Departamento de Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, email: econsciencia@uc.edu.ve

RESUMEN

En este trabajo se basa en el análisis de tratamiento final de un caso de estudio de un proceso industrial donde producto del lavado, se generan efluentes cuyo parámetros de fosfato y detergentes (en este caso LAS: sulfonato alquilbenceno lineal de sodio) superan los límites establecido por la normativa venezolana, esta agua contienen 50ppm para fósforo total y 26 ppm para Detergentes (LAS). Es común los procesos de lavado a nivel doméstico, comercial e industrial, y los detergentes usados contienen LAs y tripolifosfato de sodio, este último al hidrolizar forma ortofosfato que causa el proceso de eutrofización de los cuerpos de agua, aumentando el DBO y DQO, lo que impacta negativamente al ambiente, en este caso a la flora y fauna acuática. Se hace un análisis de los químicos utilizados, así como los parámetros que están fuera de control, luego se hace una evaluación de legislación, basándose en el Decreto 2635 referente la manejo de desechos peligrosos, y luego se proponen soluciones: precipitación, mineralización, Adsorción y ozonolisis, tomando en cuentas criterios de selección y resultando que para este caso, lo recomendable es someterlo a un proceso de adsorción (filtros) para depurar el agua, utilizando arcillas sintéticas, por su capacidad de intercambio iónico, combinado con carbón activado, se muestra el diseño del sistema de un filtro cilíndrico, indicando la dimensiones del lecho empacado. Estas arcillas son hidróxidos laminares dobles de Magnesio y aluminio, que adsorben el fosfato.

Palabras Claves: Fosfato, arcillas, adsorción, efluentes, agua residual

ABSTRACT

This paper is based on the analysis of final treatment of a case study of an industrial process where the product washing, effluents which phosphate detergents parameters (in this case LAS: Sodium linear alkylbenzene sulfonate) exceed the limits established by Venezuelan law, these waters contain 50 ppm for total phosphorus and 26 ppm for Detergent (LAS). It is common washing processes at the domestic, commercial and industrial, and detergents used contain LAS and sodium tripolyphosphate, the latter to hydrolyze orthophosphate form that causes the process of eutrophication of water bodies, increasing the BOD and COD, which negatively impacting the environment, in this case to the flora and fauna acuatica. Se an analysis of the chemicals used and the parameters are out of control, then an assessment of law, based on the 2635 decree concerning the hazardous waste management, and then propose solutions: precipitation, mineralization, adsorption and ozonolysis, taking into accounts and resulting selection criteria for this case, it is advisable to submit to an adsorption process (filters) to purify water using synthetic clays by ion exchange capacity, combined with activated charcoal, shows the layout of a cylindrical filter system, indicating the dimensions of the bed .These clays are layered double hydroxides of magnesium and aluminum, which adsorb phosphate.

Keywords: phosphate, clays, adsorption, effluents, wastewater

INTRODUCCION

Hoy en día la industria metalmecánica somete sus laminas metálicas a un proceso de lavado, empleando detergentes a base de LAS (sulfonatoalquilbenzeno lineal) y un limpiador fosfatizante (fosfato de zinc) para mejorar sus propiedades corrosivas y de adherencia a la pintura, tal es el caso de la empresa XXX, en Venezuela que genera 1600 litros mensuales de aguas residuales provenientes de sus proceso de lavado pero esto trae sus consecuencias, en el análisis de sus efluentes, se reportan parámetros fuera de control: para LAS 25mg/l y el máximo permitido es 8mg/l y para fósforo total 50mg/l y el máximo permitido es 10mg/l. El Fosforo a pesar de que es un elemento esencial de nutrientes para el crecimiento de microorganismos en ambientes acuáticos, la concentración en exceso provoca la eutrofización de lagos, lagunas, río. El aumento de las concentraciones de este nutriente puede dar lugar a una floración de fitoplancton y en la degradación de la calidad del agua debido a alteraciones en proporciones de nutrientes. Por otro lado, LAS, es un producto contaminante por poseer un anillo aromático y un grupo sulfonato, la cual no es biodegradable si su concentración excede los 8 mg/l. Ante esta situación, se justifica el hecho de buscar un proceso viable de tratamiento de sus aguas para que logren estar dentro de especificaciones.

METODOS

1.-Recurrir al Decreto 2635 de Venezuela: NORMAS PARA EL CONTROL DE LA RECUPERACIÓN DE MATERIALES PELIGROSOS Y EL MANEJO DE LOS DESECHOS PELIGROSOS y hacer un análisis, para su manejo y disposición final o tratamiento se ajuste al marco legal.

2.-Revisión bibliográfica de proceso de remoción de fosfato y LAS: precipitación química, desmineralización, ozono lisis, filtración-adsorción, para evaluar la ventaja y desventaja de cada alternativa aplicada al caso de estudio 1600 litros de efluentes con concentraciones de 50ppm de Fosfato y 25 ppm de LAS, el resto de los parámetros están dentro de especificación según el Decreto 3219, Artículo 38 de Venezuela. Posteriormente, a la alternativa seleccionada se diseña el sistema de remoción correspondiente.

DISCUSIONES

Análisis Legal del Caso: Se basa en el –Decreto 2635 NORMAS PARA EL CONTROL DE LA RECUPERACIÓN DE MATERIALES PELIGROSOS Y EL MANEJO DE LOS DESECHOS PELIGROSOS de Venezuela

En el Capítulo II, Artículo 5, resulta que el LAS sulfonato alquilbenceno lineal no aparece en las listas de los Anexos como Sustancia Peligrosa, por lo que este Decreto presenta un vacío al respecto, al no catalogar un compuesto con un anillo aromático como peligroso, lo cual no es cierto. De acuerdo al Artículo 6, estos desechos se califican como H12 Ecotóxicos. De acuerdo al Artículo 8, que es una clasificación de acuerdo a los niveles de riesgo, se califica como clase C2. De la Sección II, Artículo 42, relativo a la clasificación de acuerdo a la cantidad de desechos generados, así como al nivel de riesgo solo para clase C3, C4, C5, también se presenta otro vacío ya que en este caso de estudio se generan más de una (1) tonelada al mes pero es un desecho de riesgo clases C2.

Análisis Técnico del Caso: Existen varios métodos físicos tales como cristalización, osmosis inversa, electrodiálisis, según, Yeoman et al., 1988., que están disponible para remover fosfato de las aguas y también métodos químicos como adsorción y precipitación química. A través de la precipitación química el método es efectivo pero crea el problema del manejo de los lodos y su disposición debido al tratamiento químico.

Numerosos estudios han sido hechos por diferentes investigadores usando materiales de desechos tales como barro rojo (Akay & otros, 1998), cenizas (Ugurly & Salman, 1998), escoria de alto horno de fundición, zeolita y dióxido de titanio (Ozacar, 2003) como adsorbentes.

Los hidróxidos laminares dobles (LDHs), también conocido como hidrotalcita (HTLc) o arcillas aniónicas y sus productos calcinados han sido usado profundamente como adsorbentes. Los LDHs son materiales laminares con una hoja de hidróxidos, donde la carga neta positiva se desarrolla sobre la lámina debido a la sustitución parcial de catones trivalentes por divalentes por la carga del anión de compensación y las moléculas de aguas, el cual están presentes en el espacio interlaminares. La calcinación de estos LDHs produce intermediarios de óxidos no estequiometrico (según Miyata 1980). La finalidad del trabajo es el diseño de un sistema filtro de arcillas sintéticas (LDHs) como adsorbente de fosfato de las aguas residuales, combinado con carbón activado para retener LAS. El autor de este extenso ha sintetizado hidróxidos laminares dobles de diferentes metales de transición y de Magnesio para diversos usos.

Evaluación de los tratamientos: precipitación, mineralización o descomposición microbiológica, adsorción y ozonolisis.

Precipitación: Se utiliza un coagulante cloruro férrico, o sulfato de aluminio o sulfato férrico, si el pH es ácido y se usa cal, si el pH es básico, para ello se emplea un tanque espesador para el tratamiento fisicoquímico, donde una vez se calcule la dosificación de la carga de agua, se adicione el coagulante, y se deja sedimentar y el sedimento es el lodo que hay que disponerlo. Pero no se remueve el LAS.

Mineralización o descomposición microbiológica: es un proceso de transformación de la materia orgánica en materia inorgánica, destruye el LAS, pero no remueve Fosfato

Ozonolisis: remueve el LAS, a través de un proceso de oxidación, pero no remueve Fosfato, altos costos de operación

Adsorción: uso de un filtro con un lecho de arcillas anionicas y carbón activado, en el primero ocurre un proceso de intercambio aniónico, donde por quimisorcion se remueve el fosfato y el segundo, es un lecho de anclaje, donde por fisorcion, se remueve el LAS. El fosfato retenido en el filtro, se puede desorber usando NaOH, por lo que se genera la arcilla aniónica. El LAS fisorbido es un desecho sólido, una vez que se sature el carbón activado. Esta arcilla anionica se sintetiza a partir de Nitrato de Magnesio hidratada y nitrato de aluminio hidratado, NaOH y Carbonato de Sodio, estos materiales se encuentra en el mercado interno, así como el carbón activado. Las arcillas sintéticas a usar son las sintetizadas por el trabajo J. Das y colaboradores, 2005, que consisten de sintetizar arcillas anionicas con Magnesio, Aluminio, Zinc o Calcio, o Hierro, que tienen una alta capacidad de intercambio anionico y una alta porosidad y área superficial, que permite una mayor contacto entre especies

Por lo antes expuestos, se toma la opción de la adsorción para tratar estas aguas, por lo que se procedió a diseñar el dimensionamiento del filtro para ello se basó en información obtenida de trabajo de J. Das y colaboradores 2005, donde se obtuvo la capacidad de adsorción (mg Fosfato/ miligramos de arcilla), tiempo de retención en el lecho y otros datos de interés.

Diseño del Filtro: (de adsorción de Fosfato)

Capacidad de adsorción de Fosfato: 40mg PO₄ / g-adsorbente

Volumen de agua generado semana: 400 litros

Concentración de Fosfato inicial.PO₄ =50 mg/litro

MasaPO₄= 20000 mg

Masa Arcilla 500 g- adsorbente/semana

Semana 26000 g-adsorbente/año

Masa Arcilla 26 Kg/año

Tiempo de retención 4horas

Masa 26 Kg

Densidad del material adsorbente¹, 1 Kg/litro

Volumen de empaque 23,636364 Litros

Volumen del empaque 0,0236364 m³

El filtro será cilíndrico, hay que definir, diámetro y altura del empaque

Volumen 23636,364 cm³

Altura del filtro 60 cm

Área 393, 93939 cm²

Radio 11,197987 cm

Diámetro 22,40 cm

Un filtro de 26 Kg adsorbera 1.040.000mg de Fosfato en una masa de arcilla de 26 Kg, que se pueden regenerar, desorbiendo el fosfato para reutilizarlo

Remoción de Detergentes de las aguas: el uso del carbón activado granular, acción del carbón activo: el carbón activo elimina los detergentes duros por adsorción. El carbón activado tiene una textura similar a la de pequeños gránulos de arena negra. Su función como filtro es remover contaminantes del agua por medio de adsorción, donde las partículas a filtrar se adhieren a la superficie de los gránulos del carbón. Este material adsorbente es muy eficiente ya que su gran porosidad hace aumentar la superficie de contacto con el agua. (Nelson & Avijit, 1998)

RESULTADOS

Se considera utilizar dos filtros en serie: el primero a base de carbón activado granular comercial, para la remoción de LAS y el segundo un filtro cilíndrico con lecho de arcilla aniónicas sintética, hidróxido laminar doble, a base de Magnesio y aluminio, proporción molar 2:1

Dimensiones:

Altura: 60 cm

Diámetro: 22,40cm

CONCLUSIONES

La propuesta para el tratamiento de los efluentes provenientes del proceso de lavado de piezas metálicas con niveles fuera de especificación de fosfato y detergentes es la adsorción usando arcilla anionicas sinteticas, un hidróxido laminar doble de Mg-Al para remover fosfato y carbón activado para remover detergente. Es un sistema de filtro cilíndrico, cuyas dimensiones son altura de 60 cm, radio de 11,20cm, tiempo de retención de 4 horas por semana, tiempo de saturación de 01 año.

BIBLIOGRAFIA

Akay, & otros, y. (1998). Phosphate removal from wáter by red mud using crossflow microfiltration wáter Res. . 32, 717-726.

Das, J., & otros, y. (2003). Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite like compound HTLc towards removal of fluoride from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci* , 261 / 213-220.

Ministerio del Poder Popular para el Ambiente- Venezuela. (13 de 01 de 1995). *NORMAS PARA LA CLASIFICACIÓN Y EL CONTROL DE L'A CALIDAD DE LAS AGUAS DE LA CUENCA DEL. LAGO DE VALENCIA*. Recuperado el 01 de 05 de 2013, de Gaceta Oficial Extraordinaria No 5305 del 13 de Enero de 1995. Decreto 3219: www.ciea.org.ve/fotos/documentos/decreto%203219-135596.pdf

Ministerio del Poder Popular para el Ambiente- Venezuela. (03 de 08 de 1998). *“normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los*

desechos peligrosos". Recuperado el 01 de 05 de 2013, de Gaceta Oficial Extraordinaria No 5245 del 03 de Agosto de 1998. Decreto 2635: es.scribd.com/doc/48253788/Decreto-2635-Materiales-Peligrosos-Venezuela

Miyata, S. (1983). Anion exchange properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays Clay Miner*, 28, 50-55.

Nelson, L., & Avijit, D. (1998). Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos. . Ediciones Diaz de Santos.

Ozacar. (2003). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of phosphorus on calcined alunite Adsorption 9. 125-132.

Ugurly, & Salman. (1998). Phosphate removal from water by fly ash Environ.,. *Int* 24, 911-918.

Yeoman, & otros, y. (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environ. Pollut*, 49, 183-233.

Q.15.O. Niveles de oxígeno e intercambios metálicos agua-sedimento

Oxygen levels and water-sediment metal exchanges

Hector Pérez García¹, Anne-Laure Bussy Beaurain², Edgar López Galván²

¹Departamento de Energía, CBI-Azcapotzalco, Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), México

²Departamento de Recursos de la Tierra, CBI-Lerma, UAM, México

Email: a.sabine@correo.ler.uam.mx

RESUMEN

El Lerma es uno de los ríos más largos de México, pero también uno de los más contaminado, en particular con descargas industriales y domésticas. Los metales se van acumulando en los sedimentos, mientras la materia orgánica genera una escasez de oxígeno disuelto (OD). Es importante determinar las condiciones fisicoquímicas capaces de modificar las asociaciones metal-sedimentos y transformar estos últimos en una fuente difusa de metales. Mediante 2 reactores, con (WO) y sin (NO) contacto con el aire, se estudió la influencia de la difusión pasiva de oxígeno disuelto en el comportamiento de Cd, Cu, Pb y Zn, analizando el agua recolectada a varias profundidades. Después de un mes, el OD, el pH y el potencial redox demostraron la prevalencia de una actividad biodegradadora aerobia en la columna de sedimentos mientras que la fotosíntesis algal predominó en la columna de agua superficial. La difusión del oxígeno desde el aire permitió la obtención de condiciones más oxidantes en los sedimentos del sistema WO. Se encontró una correlación significativa (1%) entre el comportamiento de Cd, el OD y el pH, mientras que Cu y Zn se relacionaron solamente con el pH. Pb no mostró dependencia hacia los parámetros evaluados. A excepción de Pb, el sedimento reducido capturó los metales, que se encontraron más concentrados en la columna de agua más oxidada.

Palabras claves: metales, oxígeno, intercambios agua-sedimentos.

ABSTRACT

Lerma River is one of the longest and most polluted streams of Mexico, in particular by industrial and domestic discharges. As a consequence, metals accumulate in the sediments, whereas the organic matter produces the lack of dissolved oxygen (DO). It is important to determine physicochemical conditions that may modify metal-sediment associations, transforming sediment to a nonpoint source for metallic pollutants. Using two reactors, with (WO) and without (NO) air contact, the influence of the oxygen passive entrance in the systems upon Cd, Cu, Pb and Zn behavior was studied, analyzing water at different depths. After one month, DO and pH levels have demonstrated the existence of an aerobic biodegradation in the sediment and a photosynthetic activity in the surficial water column. A significant correlation (1%) was observed between Cd behavior, DO and pH, whereas Cu and Zn were only linked to pH. Pb could not be related to the followed parameters. Excepted for Pb, reduced sediment appeared to associate with dissolved metals that were found more concentrated in the more oxidized surficial water column.

Keywords: metals, oxygen, water-sediment exchanges.

INTRODUCCION

La distribución de los recursos hídricos en México es poco homogénea, con grandes riquezas en el sur y desiertos en el norte (CONAGUA, 2012). El río Lerma pertenece a la cuenca hidrográfica VIII Lerma-Santiago-Pacífico, localizada en el centro del país (Figura 1). Esta cuenca ocupa el 10% del territorio nacional, lo que la clasifica como la tercera más amplia de las 13 entidades del país. Sin embargo, las 2 cuencas más extensas se encuentran en el norte del país donde llueve poco, mientras que la cuenca hidrográfica VIII es la cuarta por su volumen anual agua renovable, después de las entidades del sur. Esta situación permitió el asentamiento de una importante población, que desarrolla actividades intensas. Así, esta cuenca alberga el 20% de la población nacional (la más importante de todas las cuencas), quien produce el 18% del producto nacional bruto (solamente superada por la capital con 25%, cifras de 2010, CONAGUA, 2012). Entre las actividades económicas se destacan los giros industrial y agrícola. En particular, la agricultura genera el volumen concesionado para usos consuntivos más alto del país para esta cuenca (alrededor de 12 Km³ anuales de un total de 15 Km³ anuales, CONAGUA, 2012). La consecuente sobreexplotación genera un grado de presión alto sobre el recurso hídrico de la cuenca hidrográfica VIII, al igual que las entidades del norte.

Es importante notar que en este último indicador, no se toma en cuenta el nivel de calidad del agua. Sin embargo, las actividades y los asentamientos humanos generan

un alto nivel de contaminación en el río Lerma, determinado en particular mediante los parámetros DBO (demanda bioquímica en oxígeno) y DQO (demanda química en oxígeno) en la cabecera del río, localizada en el estado de México (CONAGUA, 2012). Esta situación genera una gran preocupación, ya que el río Lerma alimenta el lago más grande del país, el lago Chapala, fuente del agua potable para la ciudad de Guadalajara (Bravo-Pérez, Castro-Ramírez, & Gutiérrez-Andrade, 2008). Además, la zona de la cabecera del río Lerma alberga una biodiversidad importante y en peligro, ya que la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad la cuenta en su lista de regiones hidrológicas prioritarias (CONABIO, 2012).

En esta zona, notables niveles de contaminación se reportan desde más de una década (Zarazúa, 2000), principalmente generados por las descargas domésticas e industriales (Rosas de Alva, Barceló Quintal, Bussy Beaurain, & López Galván, 2010). Aunque las concentraciones disueltas de metales son generalmente bajas, se reportan concentraciones no despreciables de estos contaminantes en los sedimentos (Ávila-Pérez, Zarazúa, Carapia-morales, Tejeda, Díaz-delgado, & Barcelo-Quintal, 2007), que podría representar una fuente secundaria de metales, donde se encuentran o aguas abajo, después de haber sido arrastrados en zonas menos contaminadas contando con fauna y flora. En particular, debido a la presencia de grandes cantidades de materia orgánica fácilmente biodegradable, que provienen de las descargas domésticas, el oxígeno es prácticamente ausente en la parte alta del río. Así, los procesos de biodegradación anaerobias adquieren una importancia mayor que en un río bien oxigenado, y en especial al nivel de los sedimentos. En estas condiciones, las diversas reacciones de biodegradación tienden a acidificar y reducir el medio donde ocurren, modificando las condiciones fisicoquímicas en las que se encuentran los contaminantes metálicos asociados a los sedimentos (Pedroza-Benítez, Bussy, Barceló-Quintal, López-Galván, & Ávila-Pérez, 2010).

Este trabajo pretende determinar la importancia de la difusión pasiva del oxígeno desde el aire hasta la columna de agua sobre la biodegradación y consecuentemente el comportamiento de 4 metales asociados con la fase particulada de sedimentos del río Lerma. Es parte de un proyecto terminal para obtener el grado de Ingeniero Químico.

METODOLOGIA

Muestreo in situ

Se recolectaron muestras de sedimentos superficiales del río Lerma mediante una draga Ekman, y de agua mediante un equipo van Dorn. El muestreo se hizo al nivel del municipio de Lerma (19°19'50.92"N 99°31'33.17"O, Figura 1).



Figura 34. Ubicación de la cuenca hidrográfica VIII en la República Mexicana y indicación aproximada del punto de muestreo

Implementación de los sistemas

Después de su homogeneización, se introdujeron los sedimentos en 2 tubos de acrílico y se cubrieron con agua del río. Un tubo se dejó abierto (WO), mientras que el segundo fue cerrado, impidiendo el contacto con el aire (NO). Los sistemas se expusieron al sol, para generar un incremento de temperatura y, por ende, de actividad microbiológica.



Figura 35. Sistemas experimentales

Muestreo en los sistemas experimentales

Para recolectar el agua de los sistemas experimentales a diferentes profundidades, se empleó un muestreador de tipo difusivo, parecido a los “peepers” (Koretsky, Haas, Ndenga, & Miller, 2006). El agua desionizada y desoxigenada de las celdas del muestreador se equilibra con el medio externo a través de una membrana de nylon 6,6 (Pall, Biotyne A), que impide la entrada de partículas y bacterias en las celdas con su porosidad de 0.20 μm (Güipio del Real, 2010). Para los iones metálicos estudiados, este tiempo se estimó a unos días (Aldana González, 2007). Antes de extraer los muestreadores, se espera un tiempo adicional para permitir que se reacomode el sedimento en los reactores y que se establezca la actividad biodegradadora (Chaillou, Anschutz, Dubrulle, & Lecroart, 2007). Se esperó un mes antes de la recolección.

ANALISIS

Se determinaron oxígeno disuelto (DO), potencial redox (ORP) y pH en las muestras recolectadas mediante una interfase LabQuest (Vernier). Los datos fueron tratados mediante el paquete LoggerPro 3.8.2 (Vernier). Se midieron cada parámetro durante 5 minutos, con una frecuencia de 2 medida por minuto. Se calculó el promedio y la desviación analítica de cada análisis. Se obtuvieron desviaciones relativas promedias de 2.3% para el ORP, 4.9% para el DO y 0.3% para el pH. Los metales disueltos fueron determinados por absorción atómica en modo horno de grafito en alícuotas acidificadas con ácido nítrico Ultrex II 2% (Baker). Estos análisis se realizaron en los laboratorios del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, según el método 3113 del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton, Clesceri, Rice, & Greenberg, 2009). Las desviaciones analíticas relativas promedias reportadas son 3.6% para Cd, 0.6% para Cu, 5.6% para Pb y 0.7% para Zn.

RESULTADOS Y DISCUSION

Estado fisicoquímico

Los perfiles de oxígeno disuelto (DO), potencial redox (ORP) y pH se presentan en función de la profundidad de las figuras 3 y 4 para los 2 sistemas experimentales. La profundidad “0 cm” corresponde a la interfase agua/sedimento, las profundidades positivas a la columna de agua superficial, y las profundidades negativas a la columna de sedimento y su agua intersticial.

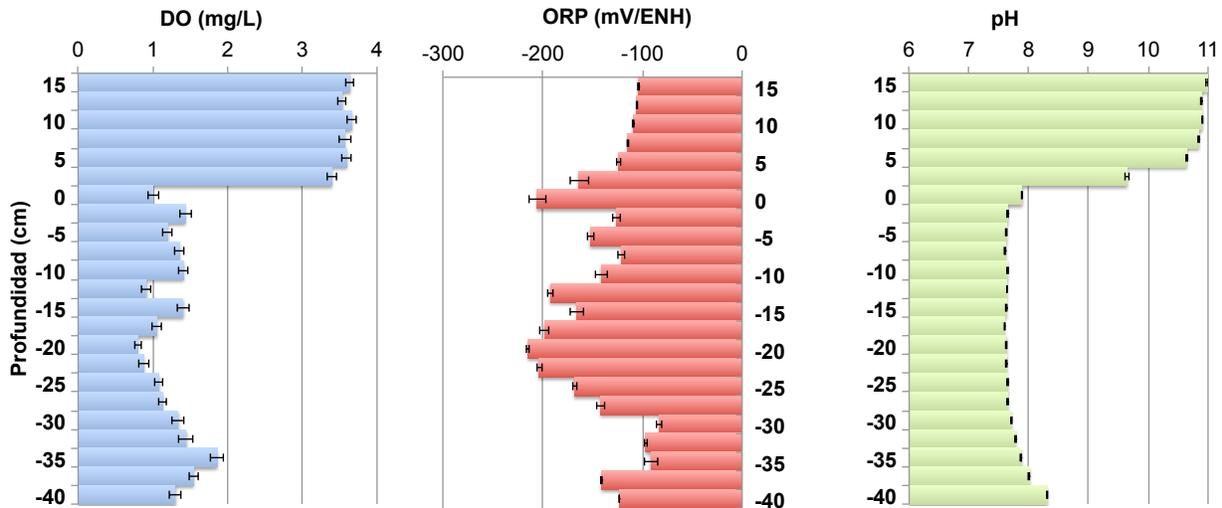


Figura 36. Estado fisicoquímico del sistema experimental en contacto con el aire (WO)

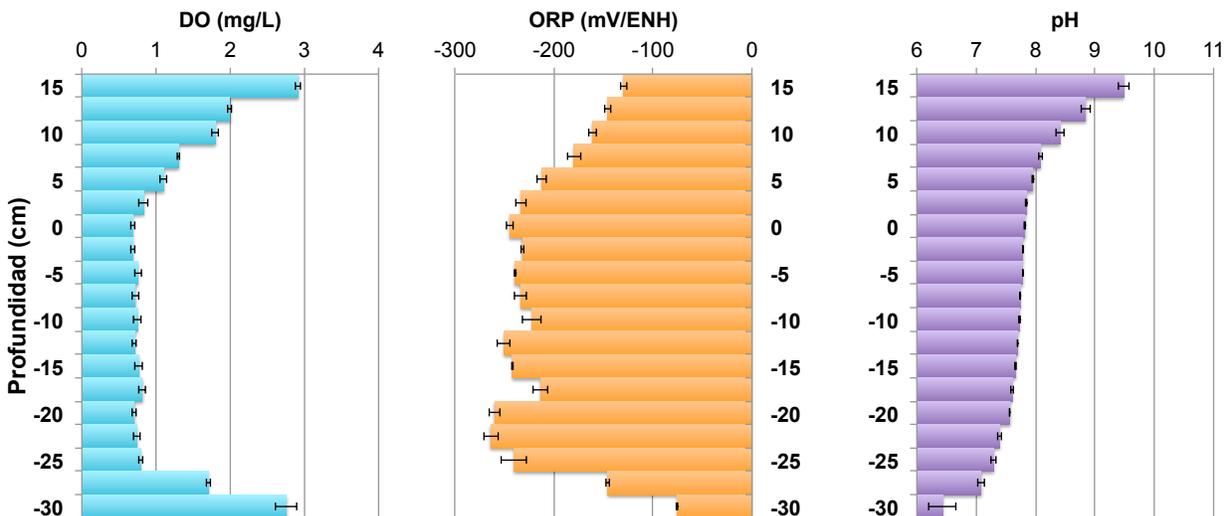


Figura 37. Estado fisicoquímico del sistema experimental sin contacto con el aire (NO)

Los perfiles de oxígeno disuelto permitieron determinar con precisión la ubicación física de la interfase, ya que el oxígeno es mínimo en los sedimentos, al contrario de lo que pasa en la columna de agua superficial, donde se desarrollaron algas. Este último proceso fue una fuente importante de oxígeno para los 2 sistemas. Sin embargo, se nota una clara diferencia, ya que el sistema abierto (WO) tiene una concentración relativamente homogénea y alta en toda la columna de agua superficial para el gas, mientras que se desarrolla un gradiente desde el sedimento hasta la superficie del agua en el sistema cerrado (NO). Así, la difusión pasiva del oxígeno atmosférico representa un complemento al oxígeno fotosintético notable para la actividad aerobia, microbiana y/o química, y hace falta en el sistema NO. Los bajos niveles de DO en los sedimentos indican la existencias de procesos aerobios en ambos reactores.

El potencial redox es negativo en ambos reactores, con valores menores esperadas en NO, indicando la presencia de moléculas reducidas, en particular en el centro de las columnas de sedimentos. Este estado podría indicar la existencia de procesos de biodegradación aerobios y anaerobios. Sin embargo, el pH de los 2 sistemas parece dominado por la fotosíntesis, con valores netamente básicos en ambas columnas de agua superficial, tendiendo a neutros en los sedimentos.

Metales disueltos

La figura 5 presenta los perfiles de las concentraciones de los 4 metales disueltos en ambos reactores. Al igual que para los parámetros fisicoquímicos, se incluyó la desviación para cada valor. Sin embargo, la mayoría de las barras de error se encuentran más chicas que los marcadores que las esconden.

Se indica también la concentración de cada metal en el agua, antes del experimento (C_0). Estos niveles iniciales, por sus valores reducidos, indican que, antes del muestreo, ocurrió una liberación de los 4 metales desde los sedimentos hacia la columna de agua superficial. Así, la aparición de oxígeno en los sistemas experimentales generó un cambio en las asociaciones metal-sedimento y una subsecuente liberación de metales disueltos, mediante fenómenos químicos, como la oxidación de precipitados reducidos (en particular sulfuros), o microbiológicos como la biodegradación. Autores como Tankere-Muller *et al.* (2007) consideran estos últimos procesos como el origen de la movilización de los metales en sedimentos. Al momento del muestreo, se puede apreciar una reasociación de los iones metálicos con la fase sólida.

Cadmio, cobre y cinc presentan perfiles de concentraciones muy parecidos, con concentraciones altas en la columna de agua superficial y bajas en los sedimentos. Sin embargo, Cd y Cu presentan un punto atípico a -7.5 cm, debajo de la interfase. Puede ser un problema de contaminación o una real liberación puntual, que puede acompañar el aumento de los niveles metálicos en los sedimentos al nivel de la interfase agua-sedimento como se reporta a veces en la literatura (Spencer, Cundy, & Croudace, 2003).

El plomo es el único en presentar también una acumulación en el fondo de ambos reactores, lo que puede originarse en mecanismos de reasociación más lentos en los sedimentos reducidos, o una liberación previa más importante.

Estudio estadístico

La matriz de correlación de Spearman de los parámetros estudiados se encuentra en la tabla 1. La correlación más fuerte se obtiene entre ORP y DO, lo que indica que gran parte del potencial redox se debe al oxígeno disuelto.

La siguiente correlación relaciona Cu y Cd. Aunque esta disminuye si se quitan los 2 puntos atípicos, sigue significativa, lo que implica que la reasociación de ambos metales debe obedecer a procesos aparentados. Es posible que estos procesos dependan del

pH, lo que explicaría la siguiente correlación Cu-pH (y Cd-pH, sin los puntos atípicos). En una menor proporción se relacionan el pH con Zn, mientras Pb presenta una anticorrelación con este parámetro. Es interesante notar que el ORP no presenta correlación significativa con los metales disueltos.

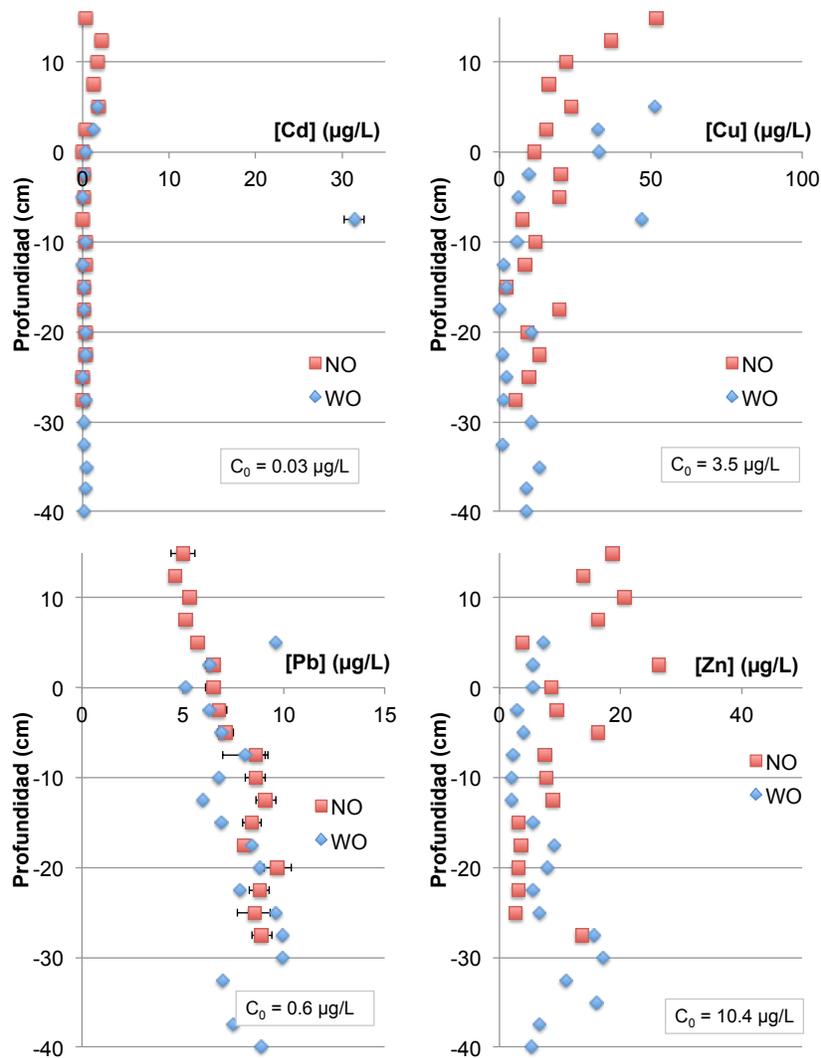


Figura 38. Concentraciones de los metales disueltos en ambos sistemas experimentales

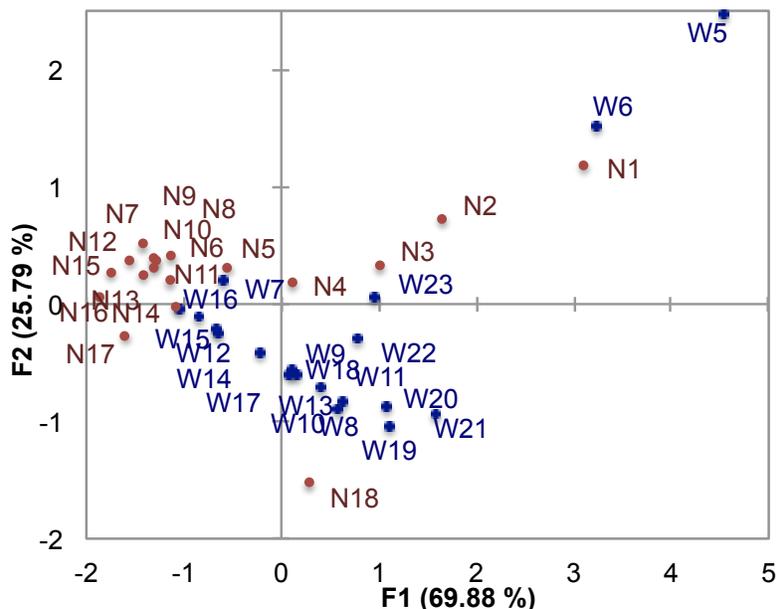
Tabla 25. Matriz de correlación de Spearman

Variables	ORP	DO	pH	Cd	Cu	Pb	Zn
ORP	1	0.860	0.299	-0.002	-0.007	-0.054	0.153
DO	0.860	1	0.419	0.152	0.177	-0.266	0.182
pH	0.299	0.419	1	0.370	0.551	-0.450	0.444
Cd	-0.002	0.152	0.370	1	0.639	-0.193	0.181
Cu	-0.007	0.177	0.551	0.639	1	-0.409	0.142
Pb	-0.054	-0.266	-0.450	-0.193	-0.409	1	-0.054
Zn	0.153	0.182	0.444	0.181	0.142	-0.054	1

Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa=0.01

Al quitar los 2 puntos atípicos de los perfiles de Cd y Cu, se obtiene una correlación significativa entre Cd y pH y una anticorrelación significativa Pb-Cu.

El análisis de componentes principales de las muestras de agua en función de los parámetros fisicoquímicos (Figura 6) hace muy clara la diferencia entre los 2 sistemas experimentales, presentando en la mitad superior el sistema NO (puntos N cafés) y en la mitad inferior el sistema WO (puntos W azules). También diferencia la columna de agua superficial con la parte sedimento de los sistemas, concentrando en el cuadrante superior derecho las aguas más oxidadas.

**Figura 39.** Análisis de componentes principales de los parámetros fisicoquímicos

Sin embargo, el mismo análisis realizado con los datos correspondiendo a los metales disueltos presenta un resultado prácticamente opuesto: la principal disociación se observa entre las aguas superficiales e intersticiales (respectivamente derecha e izquierda de la figura 7). Mientras, los puntos representando las aguas de ambos sistemas están mezclados. Sí, en lo que concierne la reasociación de los metales con los sedimentos, la diferencia generada por la difusión pasiva del oxígeno no es suficiente para modificar el comportamiento de los contaminantes estudiados.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Las condiciones experimentales generaron un incremento de la actividad microorgánica biodegradadora, demostrada por potenciales redox negativos. Esta actividad generó una modificación de las condiciones fisicoquímicas en el sedimento, que provocó a su vez un cambio en las asociaciones metal-sedimento y, finalmente, una liberación importante de metales disueltos en las columnas de agua superficial.

La introducción de oxígeno un sistema por difusión pasiva generó una diferencia de suministro de este gas para los procesos oxidativos, químicos y/o microbiológicos. Por lo tanto, se puede observar diferencias notables en los estados fisicoquímicos de los 2 sistemas experimentales.

En el momento del muestreo, se pudo apreciar la reasociación de los iones metálicos con los sedimentos. La difusión pasiva de oxígeno desde el aire y la modificación del potencial redox no generó una modificación notable de este proceso, como lo presentaron el análisis de componentes principales y la matriz de correlación de Spearman. Al contrario, el pH presentó una influencia significativa.

Para completar este trabajo, se necesita incluir sistemas totalmente anaerobios, eliminando la actividad algal. También, la generación de una actividad biodegradadora mayor puede permitir la determinación del papel de las reacciones inorgánicas. Finalmente, un estudio a más largo tiempo de las asociaciones metal-sedimento puede aportar informaciones esenciales al entendimiento del comportamiento de los contaminantes metálicos en ecosistemas contaminados.

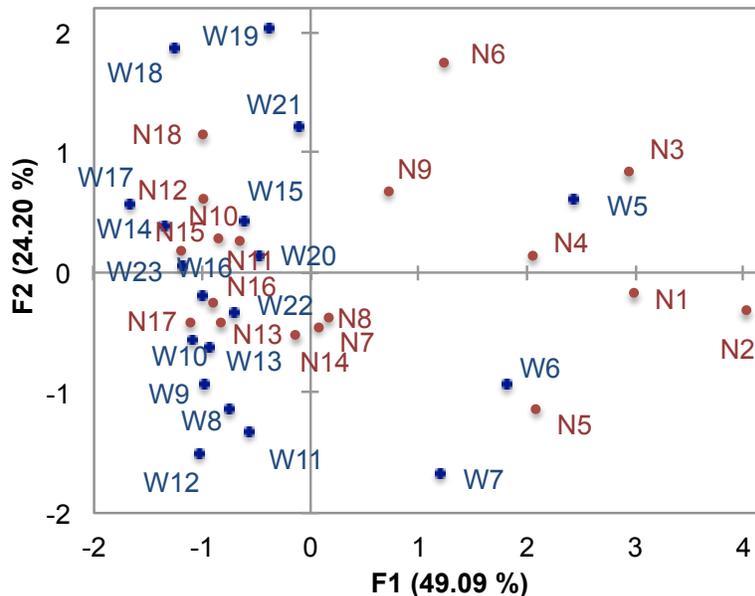


Figura 40. Análisis de componentes principales de los metales disueltos

BIBLIOGRAFIA

- Aldana González, J. (2007). Obtención de perfiles de concentración mediante diálisis: Influencia de la naturaleza del medio sobre la cinética de difusión. . *Tesis de Licenciatura*. . UAM Azcapotzalco.
- Avila-Perez, P., Zarazua, G., Carapia-morales, L., Tejeda, S., Diaz-delgado, C., & Barcelo-Quintal, I. (2007). Evaluation of heavy metals and elemental composition of particles in suspended matter of the upper course of the Lerma River. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273, 759-762.
- Bravo-Pérez, H., Castro-Ramírez, J., & Gutiérrez-Andrade, M. (2008). Producción de un bien medioambiental en el lago de Chapala y abastecimiento de agua potable a la ciudad de Guadalajara: un análisis de simulación con un modelo de redes. *Tecnología y Ciencias del Agua*, Abril-junio, ART-2008-02-10.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Dubrulle, C., & Lecroart, P. (2007). Transient states in diagenesis following the deposition of a gravity layer: Dynamics of O₂, Mn, Fe and N-species in experimental units. . *Aquat. Geochem.*, 13, 157-172.
- CONABIO, C. N. (13 de 02 de 2012). Recuperado el 12 de 09 de 2013, de <http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/regionalizacion/doctos/Hlistado.html>.

- CONAGUA, C. N. (2012). Atlas del agua en México. Editorial Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 133. México, D.F.
- Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., & Greenberg, A. (2009). Standard methods for the examination of water and wastewater, online edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation Publ.
- Güipio del Real, M. (2010). Proyecto Terminal en Ingeniería Química. *Diseño de un muestreador y determinación de flujo de difusión molecular en la interfase agua/sedimento*. UAM-A, D.F.
- Koretsky, C., Haas, J., Ndenga, N., & Miller, D. (2006). Seasonal variations in vertical redox stratification and potential influence on trace metal speciation in minerotrophic peat sediments. . *Water, Air, & Soil Pollution*, 173, 373-403.
- Pedroza-Benítez, S., Bussy, A., Barceló-Quintal, I., López-Galván, E., & Ávila-Pérez, P. (2010). Organic matter biodegradation and metal behaviour in contaminated freshwater sediments. . *Int. J. Environmental Technology and Management*, 12, 85-94.
- Rosas de Alva, S., Barceló Quintal, I., Bussy Beaurain, A., & López Galván, E. (2010). Propuesta técnica sobre el tratamiento del influente de la presa José Antonio Alzate a través un sistema lagunar aerobio. *Revista Ingeniería Investigación y Tecnología*, 11, 113-125.
- Spencer, K., Cundy, A., & Croudace, I. (2003). Heavy metal distribution and earlydiagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 43–54.
- Tankere-Muller, S., Zhang, H., Davison, W., Finke, N., Larsen, O., Stahl, H., y otros. (2007). Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry*, 106, 192-207.
- Zarazúa, O. (2000). Bioacumulación y Toxicidad de los Metales Pesados Cr, Cu, Zn, Cd y Hg en *Daphnia pulex* de la Presa José Antonio Alzate, Estado de México. *Tesis de maestría*. Toluca, México.: Universidad Autónoma del Estado de México.

Q.16.O. Determinación de metales pesados, fosfatos, coliformes y flora microbiana del río Tejalpa en los límites de Calixtlahuaca, México

Esmeralda Rivera Gutiérrez^{a,b}, Jorge Javier Ramírez García^{(a)*}, Macario Morales Rodríguez^(b)

Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, ^aLaboratorio de Análisis Instrumental y ^bLaboratorio de Microbiología. Paseo Colón esquina Paseo Tollocan S/N; Colonia. Residencial Colón. Toluca, Estado de México. C.P. 50180.
Tel/Fax: +52 (722) 2 17 38 90 Ext. 113.

E-mail: jjramirezg@uaemex.mx, esmerg0915@yahoo.com.mx

INTRODUCCION

El agua es un elemento vital para el funcionamiento de todos los organismos vivos y está presente en todo el planeta como ríos y lagos. Estos sistemas fluviales contienen innumerables especies de flora y fauna que, en conjunto, los mantienen saludables y en funcionamiento (Postel & Richter, 2010).

A través del curso de su ciclo natural, los ríos, son convertidos en drenajes a cielo abierto, saturados de basura, desechos industriales y aguas residuales (Tola, 1994), siendo de importancia la presencia de los metales pesados debido a su capacidad de provocar toxicidad en la flora acuática, aunado a la influencia de factores fisicoquímicos y biológicos, así como el tiempo de exposición y la concentración del metal o metales (Cervantes & Moreno, 1999).

Otro contaminante a considerar es el fósforo, un elemento indispensable para la nutrición de las plantas y las bacterias que necesitan fósforo en forma de fosfato disuelto, generalmente como ortofosfato (PO_4).

Por otro lado la contaminación fecal ha sido y sigue siendo el principal riesgo sanitario en el agua, ya que incorpora microorganismos patógenos que pueden provocar enfermedades en la salud humana, (Ramos, Vidal, Vilardey, & Saavedra, 2008).

La contaminación también influye en la presencia de microorganismos como bacterias y cianobacterias, algas unicelulares, amebas, ciliados, flagelados, rotíferos y un sin fin de otros pequeños animales, algas y plantas, que forman parte del escalón más básico de la vida, el que más tiempo lleva existiendo y del que dependen todos los demás (Guillén, 2010). Por estas razones el presente trabajo identifico y cuantifico los principales metales pesados, la presencia de coliformes mediante la técnica del Número Más Probable (NMP), fosfatos y flora microbiana, en el Río Tejalpa.

El Río Tejalpa es afluente por la margen izquierda del Río Lerma, cuenta con un flujo aproximado de 500 L/s constante. El área total de la cuenca Tejalpa es de 86.96 Km² la cual atraviesa las siguientes poblaciones: Ojo de agua, El remolino, San Juan de las Huertas, Tejalpa, San Cristóbal Tecolot, San Antonio Acahualco, San Miguel Zinacantepec, San Luis Mextepec, Tecaxic, Calixtlahuaca, San pablo Autopan y Santa Cruz Cuahenco (CONAGUA).

PARTE EXPERIMENTAL

El muestreo se llevó a cabo en los límites de Calixtlahuaca, con base a la Norma Mexicana NMX-AA-003-1980, y tomando en cuenta el muestreo de la Norma Mexicana NMX-AA-042-SFI-1987. La determinación de metales pesados se realizó con un equipo ICP MassSpectrometerVarian 820-MS, los estándares utilizados fueron de Fluka analytical y los reactivos de grado analítico.

El desarrollo experimental para la determinación de fosfatos, fue como se reporta en la Norma Mexicana NMX-AA-29-SCFI-2001, utilizando el método de cloruro estanoso. La lectura se realizó con un Espectrofotómetro UV/Visible, modelo Lambda 25, No de serie 101N3121506.

En el caso de la determinación del Número Más Probable (NMP) de coliformes. El procedimiento se basó en la Norma Mexicana NMX-AA-042-SFI-1987, con modificaciones de (Camacho, Giles, Ortégón, Palao, Serrano, & Velázquez., 2009).

En la determinación de la flora microbiana se centrifugó una parte de la muestra, y se observó el sedimento con un microscopio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con base en la información obtenida se elaboró la siguiente tabla en la cual se indica la hora, temperatura, identificación y número de muestra.

Tabla 26. Datos de muestras

No. De Muestra	Identificación de la muestra	Hora de muestreo
1	Entrada de Calixtlahuaca 29/nov./2010	12:35
2	Salida de Calixtlahuaca 29/nov./2010	13:00
3	Entrada de Calixtlahuaca 11/01/2011	07:14
4	Salida de Calixtlahuaca 11/01/2011	07:45
5	Entrada de Calixtlahuaca 19/01/2011	10:05
6	Salida de Calixtlahuaca 19/01/2011	10:30
7	Entrada de Calixtlahuaca 28/01/2011	09:34
8	Salida de Calixtlahuaca 28/01/2011	10:00
9	Entrada de Calixtlahuaca 03/02/2011	08:24
10	Salida de Calixtlahuaca 03/02/2011	08:55
11	Entrada de Calixtlahuaca 10/02/2011	10:47
12	Salida de Calixtlahuaca 10/02/2011	10:23
13	Entrada de Calixtlahuaca 17/02/2011	07:04
14	Salida de Calixtlahuaca 17/02/2011	07:24
15	Entrada de Calixtlahuaca 23/02/2011	10:36
16	Salida de Calixtlahuaca 23/02/2011	10:37

Metales pesados**Tabla 27.** Resultados de las concentraciones de los metales (mg/L)

No. de muestra	Mg	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
1	19565	3346	29628	3125	3243	4423	9556	4231	3412	410
2	23324	3429	21269	3117	2986	3110	19341	4107	3423	452
3	9469	3357	23872	3114	3332	3637	8987	4116	3426	367
4	35133	3374	29308	3120	3107	6925	19877	3877	3428	745
5	9273	3638	33343	3125	3106	4178	14529	3856	3417	374
6	17097	3429	37132	3122	3099	87563	41402	3620	3428	557
7	9760	3313	36305	3122	3120	3423	16396	3772	3424	192
8	11391	3280	39246	3120	3141	3347	19515	3739	3424	307
9	12108	3280	43008	3121	3108	4080	5994	3854	3429	450
10	16107	3412	50132	3127	3380	4155	16546	3791	3445	879
11	3541	3286	49464	3120	3083	3163	18095	3869	3417	120
12	2595	3374	51656	3124	4572	3519	12787	3600	3429	441
13	6112	3297	52004	3124	3076	2842	12008	3902	3419	145
14	3039	3302	55686	3120	3137	79018	21755	3911	3465	667
15	2819	3418	60190	3125	3250	16637	14907	3911	3423	487
16	1204	3352	59869	3129	3214	4708	14857	3911	3450	453

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 los límites máximos permisibles para contaminantes se muestran en la tabla 3

Tabla 28. Límites máximos permisibles para contaminantes (metales)

PARÁMETROS (mg/L) (Promedio Diario)	RÍOS		
	Uso en riego agrícola	Uso público Urbano	Protección de vida acuática
Arsénico	0.4	0.2	0.2
Cadmio	0.4	0.2	0.2
Cianuros	3.0	2.0	2.0
Cobre	6.0	6.0	6.0
Mercurio	0.02	0.01	0.01
Níquel	4	4	4
Plomo	1	0.4	0.4
Zinc	20	20	20

Al realizar la correlación de las concentraciones obtenidas con las que establece la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 se pueden apreciar que los metales As y Cd sobrepasan los límites establecidos por la norma (tabla 3), mientras que Ni, Pb, Cu, Zn está por encima de los límites permisibles en algunas muestras. Debido a su toxicidad algunos de estos elementos pueden actuar como inhibidores en el crecimiento de algunos microorganismos o bien causarles la muerte.

Fosfatos

Tabla 29 Concentración de fósforo en las muestras

No. de Muestra	Identificación de la muestra	Concentración (mg/L) de Fósforo
1	Entrada de Calixtlahuaca 29/nov./2010	1.4796
2	Salida de Calixtlahuaca 29/nov./2010	0.8630
3	Entrada de Calixtlahuaca 11/01/2011	1.0665
4	Salida de Calixtlahuaca 11/01/2011	1.2271
5	Entrada de Calixtlahuaca 19/01/2011	0.8444
6	Salida de Calixtlahuaca 19/01/2011	0.7601
7	Entrada de Calixtlahuaca 28/01/2011	1.0227
8	Salida de Calixtlahuaca 28/01/2011	1.2259
9	Entrada de Calixtlahuaca 03/02/2011	1.5365
10	Salida de Calixtlahuaca 03/02/2011	1.6942
11	Entrada de Calixtlahuaca 10/02/2011	1.4927
12	Salida de Calixtlahuaca 10/02/2011	1.6166
13	Entrada de Calixtlahuaca 17/02/2011	1.0746
14	Salida de Calixtlahuaca 17/02/2011	2.3203
15	Entrada de Calixtlahuaca 23/02/2011	0.82033
16	Salida de Calixtlahuaca 23/02/2011	1.5729

Los valores reportados en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, promedio diario (PD) son:

- Fosforo total Para uso agrícola 30 mg/L
- Uso público Urbano 30 mg/L
- Protección de vida acuática 10 mg/L.

Como se muestra en la Tabla 4, el valor máximo se tuvo en la muestra 16, que contiene 2.36 mg/L. Sin embargo éste no rebasa los límites permisibles de la Norma Oficial Mexicana.

Coliformes

El Número Más Probable (NMP) se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación de la NMX MX-AA-42-1987:

$$NMP/100cm^3 = \frac{(No.de.tubos.positivos)(100)}{\sqrt{(cm^3.de.muestra.en.tubos.negativos)(cm^3.de.muestra.en.todos.los.tubos)}}$$

Obteniéndose los resultados de la siguiente tabla.

Tabla 30 Resultados de coliformes (NMP)

No. de muestra	Identificación	NMP/ 100 cm ³	No. de muestra	Identificación	NMP/ 100 cm ³
1	Entrada de Calixtlahuaca 29/nov./2010	1,898,315	9	Entrada de Calixtlahuaca 03/02/2011	153,847
2	Salida de Calixtlahuaca 29/nov./2010	1,898,315	10	Salida de Calixtlahuaca 03/02/2011	<3,016
3	Entrada de Calixtlahuaca 11/01/2011	1,898,315	11	Entrada de Calixtlahuaca 10/02/2011	38,169
4	Salida de Calixtlahuaca 11/01/2011	189,831	12	Salida de Calixtlahuaca 10/02/2011	206,204
5	Entrada de Calixtlahuaca 19/01/2011	<3,016	13	Entrada de Calixtlahuaca 17/02/2011	188,628
6	Salida de Calixtlahuaca 19/01/2011	<301	14	Salida de Calixtlahuaca 17/02/2011	85,775
7	Entrada de Calixtlahuaca 28/01/2011	94,915	15	Entrada de Calixtlahuaca 23/02/2011	94,444
8	Salida de Calixtlahuaca 28/01/2011	158,192	16	Salida de Calixtlahuaca 23/02/2011	147,448

Como se observa en la Tabla 5 el mes en el cual se incrementó el NMP es febrero, esto es debido al incremento en la temperatura del río, lo cual ocasiono que la actividad bacteriana aumentara.

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997.

Tabla 31 Límites máximos permisibles de contaminantes

TIPO DE REUSO	PROMEDIO MENSUAL
	Coliformes Fecales NMP/100 mL
Servicios al público con contacto directo	240
Servicios al público con contacto indirecto u ocasional	1,000

Al comparar los valores de la norma oficial mexicana que se muestra en la Tabla 6 es claro que el agua del Río Tejalpa rebasa los límites permisibles.

A pesar de que la temperatura es apta para la vida acuática, la cantidad de coliformes presentes indican lo contrario, aunado a esto las cepas encontradas indican que el río puede representar un foco de infección para los poblados por los cuales pasa, ya que estas son patógenas, además la materia orgánica de un ecosistema suele ser el factor limitante para el crecimiento de los microorganismos heterótrofos; Estos suelen utilizar buena parte del oxígeno disuelto para degradar la materia orgánica. Produciendo un agotamiento de oxígeno que causa la muerte de algunos organismos que necesitan de este para vivir como los peces.

Flora microbiana

[Para la identificación de los microorganismos se utilizó la siguiente bibliografía: para ciliados algas y rotíferos (Pabello, 2006), (Streble & Krauter, 1987), para uncinarias y huevecillos, (Beck & Davies, 1983), (Biagi, 2004), (Brown, 1977), (Carrada, 2007), (Mac. Faddin, 1980).]

Se observaron algunas algas de las cuales se identificaron: *Scenedesmus*, *Chlorella*, *Anabaena*, *Euglena*, *Coelastrum*, *Chlorogonium*, *Phacus*, *Ulothrix zonata*, *Closteridium*, *Oscillatoria*, *Fragilaria*, *Pseudosphaerocystis*, *Bulbochaete*, *Trachelomonas*, *Stephanoptera*, *Zygnema*, *Closterium*, *Chlorococcum*, *Navicula*. También se

encontraron otro tipo de microorganismos, como rotíferos y ciliados, de los cuales se identificaron: *Rotaria neptunia*, *Ephiphanes (hydatina) senta*, *Cephalodella*, *Trachelophyllum digmoides*, *Paramecium trichium*, *Paramecium aurelia*, *Paramecium caudatum*.

A continuación se muestran algunas fotos de la flora microbiana presente

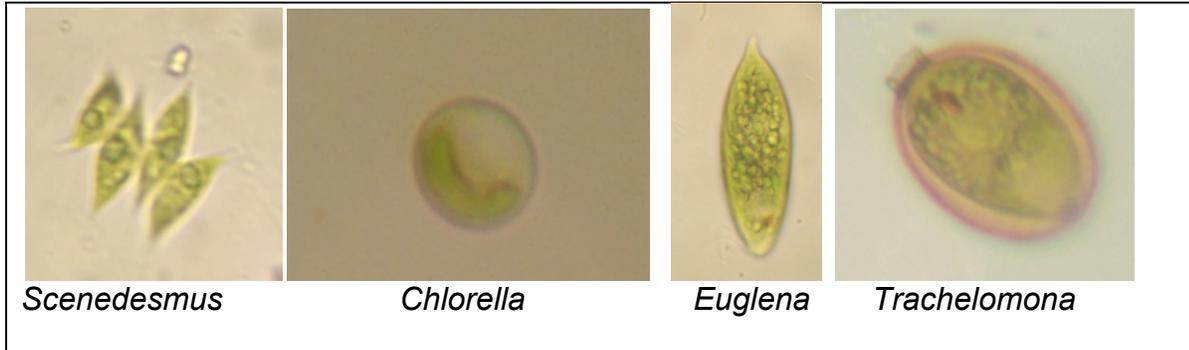


Imagen 2

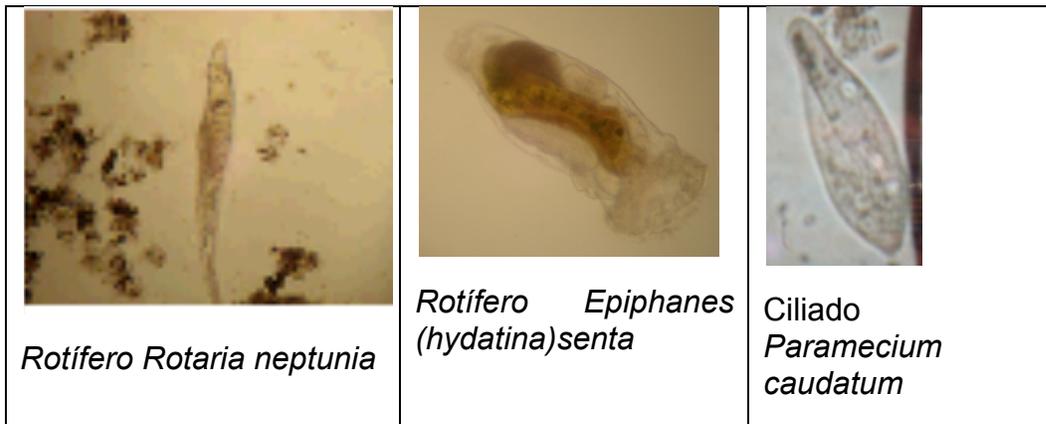


Imagen 3

CONCLUSIONES

1.- La concentración de metales pesados y microorganismos coliformes encontrados en el Río Tejalpa sobrepasan los límites permisibles establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997 y NOM-001-SEMARNAT-1996. La concentración de fosfatos fue inferior al límite permisible por la NOM-001-SEMARNAT-1996.

2.- Se determinó que la flora microbiana presente en las muestras analizadas está compuesta por: microalgas, rotíferos, ciliados, bacterias, uncinarias y algunos huevecillos de parásitos. Algunos de los microorganismos encontrados son considerados indicadores de contaminación.

3.- El agua del Río Tejalpa no es apta para su uso como agua de riego, debido al alto contenido de microorganismos coliformes, y metales pesados que sobrepasan el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997 y NOM-001-ECOL-1996.

4.-La concentración del Mg, P, Co, Cu, Zn, está relacionada con la actividad bacteriana y microbiana, ya que estos son elementos asociados a sustratos que utilizan algunas bacterias, en diferentes proporciones, siendo las más comunes, el Mg y P.

5.-La presencia de microorganismos patógenos y huevecillos de parásitos representa un riesgo para la salud de personas y animales.

6.- La presencia de organismos indicadores de contaminación muestra un mejor panorama del estado del agua si se toma en cuenta el número por cada mililitro, así como en los diferentes niveles del Río (superficie, fondo y a la mitad)

7.- Es complicado precisar si la población contribuye o no a la contaminación del Río para conocer esto es necesario llevar a cabo un estudio de por lo menos un año para observar el comportamiento de los microorganismos y su relación con metales pesados y fosfatos en cada una de las estaciones del año, ya que las descargas varían de un día a otro así como otros factores ambientales.

AGRADECIMIENTOS

Ing. Carlos Ruiz Becerra de CONAGUA por su apoyo en la información del Río Tejalpa y al proyecto UAEM con clave 2566/2007U.

BIBLIOGRAFIA

Athié, M. (1987). Calidad y Cantidad del agua en México. México: Universo Veintiuno. .

Beck, J., & Davies, J. (1983). Parasitología Medica. *Tercera edición*. México: editorial Interamericana.

Biagi, F. (2004). Enfermedades Parasitarias. *Manual Moderno., Tercera edición*. México D.F.

Brown, H. (1977). Parasitología Clínica. *Tercera edición*. México: Editorial Interamericana.

- Bussy, A., Barceló, I., Solís, H. E., Ávila, P., & López, G. (2006). Clasificación de especies químicas del Cadmio y Cobre en afluentes de la presa J.A. Alzate en el Estado de México. México.
- Camacho, A. M., Giles, A., Ortigón, M., Palao, B., Serrano, & Velázquez., O. (2009). Técnicas para el Análisis Microbiológico de Alimentos. *Facultad de Química, Segunda edición*. México.: UNAM.
- Carrada, T. (Octubre-Diciembre de 2007). Monografías ilustradas de patología clínica., Uncinariasis: ciclo vital, cuadros clínicos, patofisiología y modelos animales, MedigraphicArtemeni. *Rev. Mex. Patol. Clin*, 54 (4), 187-199.
- Cervantes, C., & Moreno, S. R. (1999). Contaminación Ambiental por metales pesados impacto en los seres vivos. AGT editor, SA.
- CONAGUA, C. N. (1997). *Informe final Memoria Descriptiva. Proyecto de las obras para la recuperación de las cuencas de los arroyos Tejalpa, Verdeguel, Cano y el Arenal, en los municipios de Toluca, Metepec y San Mateo Atenco, en el estado de México. Tomo 1* . Gerencia Regional de aguas del Valle de México, gerencia de construcción, subgerencia de estudios y proyectos.
- Glynn, J., & W. Heinke, G. (1999). Ingeniería Ambiental. *Segunda edición*. México D.F: Prentice Hall.
- Gonzalez, Z., & Lessmann, D. (2010). Proceedings of the Workshop "Pollution Monitoring in the Upper Course of the Lerma River and Application of Clean Technologies in Water Treatment". 1-94 . Brandenburg University of Technology Cottbus February 2009 .
- Guillén, A. (septiembre de 2010). La biodiversidad ocultaPáginas de Información Ambiental No.34. 24-29. .
- Mac. Faddin, J. F. (1980). Biochemical test for identification of medical bacteria. *Second edition*. Baltimore U.S.A.: Williams & Wilkins.
- Madigan, M., Martinko, J., & Parker, J. (2003). Brock Biología de los microorganismos., *Décima edición*. Pearson Prentice Hall.
- Maya, R. C., Salgado, V., & Jiménez, B. E. (2000). Frecuencia y variación estacional de los géneros de huevos de helminto más comúnmente encontrados en aguas residuales de México. 70-472. . Instituto de Ingeniería, UNAM; Ciudad Universitarias Apdto.

- Mejía, F., Valenzuela, J. I., Aguayo, S., & Meza, D. (nov. de 2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 25(4), 217-227.
- Norma Oficial Mexicana NOM-003- SEMARNAT -1997 . (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. .
- Norma Mexicana NMX-AA-003-1980. (s.f.). Aguas residuales, muestreo.
- Norma Mexicana NMX-AA-042-SFI-1987 . (s.f.). Calidad del agua, determinación del número más probable (NMP) de coliformes totales, coliformes fecales.(termo tolerantes)y Escherichia Coli presuntiva.
- Norma Mexicana NMX-AA-29-SCFI-2001 . (s.f.). Análisis de aguas-Determinación de fosforo total en aguas naturales, residualesy tratadas.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- Nriagu, J., & Pacyna, J. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.
- Pabello, M. V. (2006). Atlas de ciliados y otros microorganismos frecuentes en Sistemas de Tratamiento aerobio de Aguas Residuales. México: Departamento de Biología Laboratorio de Microbiología Experimental.
- PlunkettE, R., & M.D. (1968). Manual de Toxicología Industrial Enciclopedia de la química Industrial, tomo 12. Bilbao: Editorial URMO.
- Postel, S., & Richter, B. (2010). Rios para toda la vida, La gestión del agua para las personas y la naturaleza. *Primera edición*. México: Instituto Nacional de Ecología (INE), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). TheNatureConservancy.
- Ramos, L., Vidal, L. A., Vilardy, S., & Saavedra, L. (2008). Aanálisis de la contaminación microbiológica (Coliformes totales y fecales) en la Bahía de Santa Marta, Caribe Colombiano. *Acta biol.Colomb.*, 13 (3), (págs. 87-98).
- Rivas, Z., Sánchez, J., Troncone, F., Márquez, R., Ledo de Medina, H., Colina, M., y otros. (2009). nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema lago de Maracaibo, Venezuela, p. *Interciencia* 34 (5), 308-314.

ISBN: 978-9968-641-26-5

Ronald, M. A., & Richard, B. (2002). Ecología microbiana y microbiología ambiental. *Cuarta edición*. Madrid: Addison wesley.

Rossa, D., Costa, C., & Junio, L. (2007). Biomasa de Rotíferos en ambientes dulcícolas,. *IntercienciaRedalyc, abril, 32 (004)*, 220- 226.

Streble, H., & Krauter, D. (1987). Atlas de los microorganismos de agua dulce la vida en una gota de agua. Barcelona: Ediciones Omega, S.A.

Tola, J. (1994). Gran Atlas Visual. *Programa educativo visual*. Colombia: Ecología.

Villanueva, S., Botello, A., & Ozuna, P. (1988). Evaluacion de algunos metales pesados en organismos del Río Coatzacoalcos y de la Laguna del Ostión. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 4 (001)*, 19-31.

Q.17.O. Temperatura máxima diaria como predictor de los niveles de ozono troposferico en Santiago, Chile
Daily maximum temperature as a predictor of levels of tropospheric ozone in Santiago, Chile

María A. Rubio, Eduardo Lissi

Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile.

Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile. Email:maria.rubio@usach.cl

RESUMEN

En el presente trabajo se propone que el principal parámetro que determina episodios de ozono es la temperatura máxima diaria a nivel del suelo. Este parámetro se puede emplear como un simple y único factor de predicción de los niveles de ozono que se esperan. En particular, se encontró que los episodios de contaminación por ozono en Las Condes, (lugar periférico de la ciudad) ocurren cuando la temperatura diaria máxima es superior a 30 ° C. El criterio es aplicable durante todo el período de verano (de diciembre a marzo) y para los días laborables y fines de semana. Por otra parte, los episodios de ozono en el centro de la ciudad tienen lugar sólo cuando la temperatura diaria máxima alcanza valores superiores a 32,5 ° C. Esta relación implica que el pronóstico del tiempo podría ser empleado por los ciudadanos como una herramienta simple para estimar el riesgo asociado a la realización de actividades al aire libre.

Palabras claves: ozono troposferico; pronostico ozono; temperatura del aire; episodios de ozono; Santiago de Chile

INTRODUCCION

Las concentraciones de ozono en el aire en la ciudad de Santiago de Chile con frecuencia superan la norma de calidad del aire en verano, sobre todo en la parte oriental de la ciudad (Las Condes). El smog fotoquímico es una característica común del aire urbano en época de verano. Se caracteriza por altas concentraciones de oxidantes secundarios como el ozono y PAN (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000) que, junto con otros contaminantes (tales como aldehídos) son motivo de preocupación debido a

su potencial tóxico, en particular para las personas con problemas pulmonares y / o respiratoria. Esto ha llevado a la mayoría de los países a establecer normas de calidad de aire (www.asrm.cl, www.epa.gov; (Barrero, Grimalt, & Canton, 2006) y la recomendación de reducir la exposición y las actividades al aire libre para los grupos más vulnerables, tales como los niños y las personas de edad. En este contexto, es útil tener predictores para "hoy", "mañana" y "próximos días" para alertar a la población. En este sentido, un predictor óptimo debería ser uno de fácil acceso y comprensión para los ciudadanos corrientes.

Un gran número de modelos de predicción de diferente complejidad se han desarrollado y aplicado a una variedad de condiciones ambientales. Estas condiciones ambientales hacen referencia a factores meteorológicos como la velocidad del viento, humedad, nubosidad, etc., pero la mayoría de los modelos han demostrado que un importante parámetro es la temperatura máxima diaria. (Sanchez-Ccoyllo, Ynoue, Martins, & Andrade, 2006); (Dawson, Adams, & Pandis, 2007); (Khoder, 2009).

Se han realizado varios intentos para predecir los niveles de ozono en Santiago, Chile. Un trabajo inicial se llevó a cabo por Jorquera y col. (1998). El modelo de pronóstico incluyó una combinación entre persistencia y la temperatura del aire máxima diaria como variables de entrada. Posteriormente, el modelo se mejoró mediante la adopción de sólo el aumento de la temperatura como variable de entrada y días fines de semana y días de lluvia como las intervenciones. Llegaron a la conclusión de que el modelo podría ser utilizado para advertir a la gente acerca de la posible aparición de días episodio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este modelado es complejo y los episodios previstos debe ser "leídos" por las autoridades y después "transmitir" a los ciudadanos. Un indicador ideal debería ser i) de fácil comprensión por la población ii) Válido para toda la ciudad. ,iii) Válido para todas las épocas del año , y iv) Válido para los días laborables y fines de semana.

Una pregunta que debemos responder es: ¿Por qué los niveles de ozono son determinados por la temperatura máxima diaria?

El objetivo del presente trabajo es determinar si un parámetro sencillo (La temperatura máxima diaria) es un indicador razonable de los eventos de ozono que permita conocer su concentración durante el día de hoy, mañana y los próximos días a través de la predicción meteorológica sencilla, diciendo al ciudadano común, si es recomendable que se dediquen a actividades "al aire libre".

MATERIALES Y METODOS

La concentración de ozono y las temperaturas a nivel del suelo (valores diarios máximos y mínimos) se obtuvieron a partir de la red estatal de calidad del aire, MACAM 2, durante los meses de verano, diciembre de 2008 a marzo de 2012. El ozono se midió con un analizador de ozono de Thermo Environmental Instruments,

modelo 49i (LD 0,25 ppb; $\pm 1\%$ de precisión), se obtuvieron promedios de una hora y las medias móviles de ocho horas. Los datos fueron obtenidos en las estaciones de muestreo ubicadas en el centro de Santiago (Parque O'Higgins) POH y en la zona nor este de la ciudad (Las Condes), LC. La figura 1 muestra la ubicación de estas estaciones. Esta última ubicación fue seleccionada debido a las altas concentraciones de ozono tradicionalmente medidas en esta parte de la ciudad (Romero, IHL, Rivera, Zalazar, & Azocar, 1999).

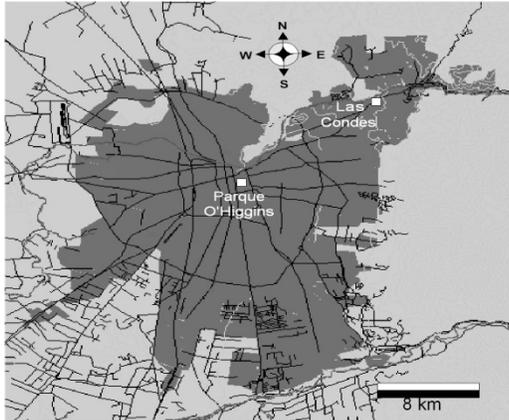


Figura 41. Mapa de la ciudad de Santiago y las comunas de Las Condes y Parque O'Higgins

RESULTADOS Y DISCUSION

Las figuras 2 y 3 muestran los niveles de concentración de ozono, valor promedio 8 horas móviles, en Las Condes y Parque O'higgins, en todo los días muestreados.

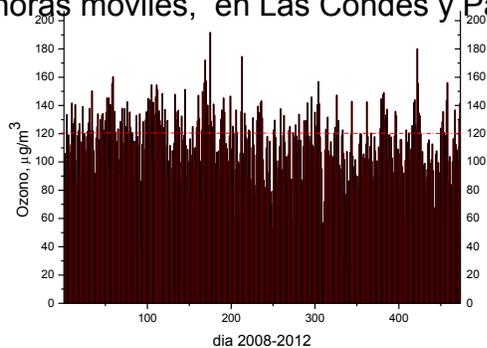


Figura 42. Concentración de ozono, Las Condes.

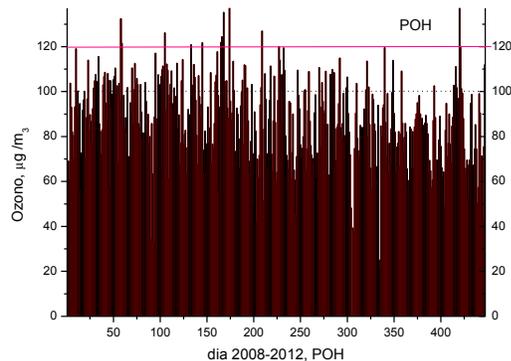


Figura 43. Concentración ozono POH

Se observa la superación de la norma de 120 microg m⁻³, principalmente en Las Condes.

Las figura 4 y 5 muestran la relación entre las concentraciones de ozono máximo (8 horas promedio móviles) y la temperatura máxima diaria. Los datos obtenidos en LC, Fig. 4 y POH, figura 5, se tratan como dos conjuntos diferentes

Estos datos muestran una correlación lineal entre la temperatura máxima diaria y concentraciones máximas de ozono. En Las Condes la correlación encontrada fue:

$$[\text{Ozono}_{8h}] = -25,43 + 4,78 T_{\text{max}} \text{ y en P. O'higgins fue: } [\text{Ozono}_{8h}] = -43,21 + 4,44 T_{\text{max}}$$

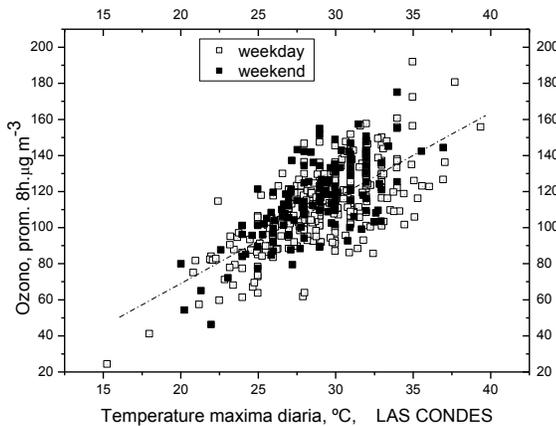


Figura 44. Relación Lineal entre ozono promedio 8 h móviles y la temperatura máxima diaria en Las Condes. ■ días de Fin de semana □ días de semana [ozono] = a + b [T] (a= -25.4274, b=4.7756; r= 0.7075, n= 472 p< 0.0001)

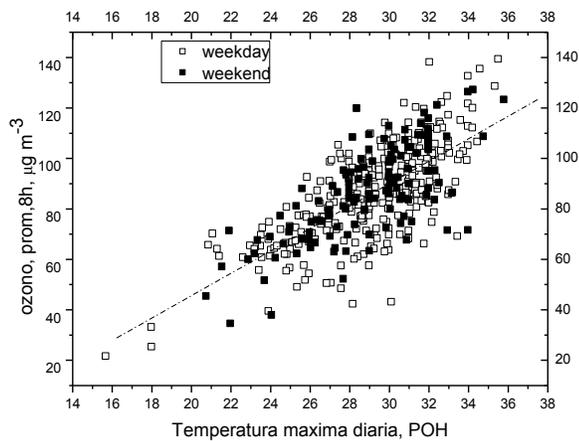


Figura 45. Relación Lineal entre ozono promedio 8 h móviles y la temperatura máxima diaria en Parque O'higgins. ■ días de fin de semana □ días de semana

$$[\text{ozono}] = a + b [T] \text{ (a= -46.513, b=4.57; r= 0.755, n= 434 p< 0.0001)}$$

Por otro lado cabe destacar la pendiente o tasa de cambio de esta relación, Im et al. (2011) informaron que en ciudades del Mediterráneo oriental, los niveles de ozono aumentan casi linealmente con la temperatura con una tasa de incremento de 1 ppb / ° K en todos los lugares considerados, destaca la ciudad de Estambul, en donde la pendiente fue sólo 0,4 ppb / ° K. Es notable que, en Santiago de Chile, se ha encontrado una tasa de cambio en las concentraciones de ozono de 2 ppb / ° K.

Jorquera y col. (1998 y 2000) han propuesto que la fuerte dependencia de los niveles de ozono con la temperatura máxima del aire es que ésta representa la radiación

entrante y la altura de mezcla, principales parámetros que deben controlar la concentración de ozono urbano. De hecho, la micrometeorología particular de Santiago se asocia a una baja altura de la capa de mezcla en las mañanas con altas temperaturas de la tarde (Rutllant & Garreaud, 1995).

Otro factor que puede relacionar altas temperaturas y los niveles elevados de ozono es un aumento en la relación de COV / NO_x en los días de alta temperatura, debido a un aumento en la evaporación de hidrocarburos, principalmente los biogénicos. En particular, se ha observado que la contribución biogénica a los COV en Santiago es máxima en las horas de temperaturas más altas (Rappengluek, y otros, 2005). Por otra parte, debe tenerse en cuenta la posible retroalimentación entre los niveles de ozono y la temperatura. De hecho, el aumento de temperatura puede aumentar los niveles de ozono, aumentando así el efecto invernadero y aumentando aún más la temperatura. Dueñas y col. (2002) proponen una explicación cinética que indica que la temperatura aumenta la velocidad de propagación de las reacciones en cadena, de radicales que tienen lugar en el smog fotoquímico y un efecto contrario en los procesos de terminación de estas reacciones radicalarias.

Es interesante observar que la relación entre la temperatura y el ozono podría tener un doble efecto. Beaney y Gough (2002) han discutido la influencia del ozono troposférico en la temperatura del aire de la ciudad de Toronto, Canadá.

Tabla 32. Comparación de concentraciones de ozono en Las Condes y Parque O'Higgins. ($\mu\text{g m}^{-3}$). En donde ozono es la variable dependiente y la temperatura máxima del día y el lugar (1: POH; 2 : LC) las variables independientes según la ecuación $\text{Ozono} = Y + a_T T + b_{\text{loc}} \text{Loc}$.

PARAMETRO	COEFICIENTE	PROBABILIDAD
Y-Intercepto	-75.62	< 0.0001
Temperatura	4.65	< 0.0001
Lugar	26.90	< 0.0001

Niveles de ozono en Las Condes (periferia de la ciudad) y Parque O'Higgins (centro de la ciudad)

Los valores de ozono en la estación de Las Condes son considerablemente más altos que los eventos del ozono del centro y más frecuentes que en el centro de la ciudad. (Figuras 2 y 3) Este ha sido tradicionalmente asociado con el transporte de masas de aire oxidados desde el centro a los lugares de Oriente durante la tarde (Romero, IHL, Rivera, Zalazar, & Azocar, 1999). Sin embargo, es frecuente observar temperaturas más altas en Las Condes, (Figura 4), un fenómeno que podría explicar "per se", al menos en parte, la presencia de altas concentraciones de ozono en la parte N-E de la

ciudad, en donde las emisiones de partículas y los precursores de ozono son considerablemente más reducidas. Esta reducción en el material particulado reduce la radiación solar reflejada y por lo tanto, aumenta la radiación solar entrante a nivel del suelo que propicia el aumento de temperatura del aire. Por otra parte, se debe tener en cuenta el sinergismo entre la temperatura y el ozono, que puede aumentar sus concentraciones más allá de los que se espera considerando solo un transporte de masas de aire oxidados.

Los resultados que se presentan en la Tabla 1, muestran que la ubicación establece una diferencia notable en los valores de ozono pronosticados, que no se relacionan con las posibles diferencias de temperatura. En particular, ya que este parámetro asignado a la ubicación varía entre 1 y 2, los datos indican que en días similares de temperatura, los valores de ozono son 13,4 ppb o 27 microg m⁻³, superior en las LC que en POH, una diferencia atribuible a la presencia de masas de aire altamente contaminadas y envejecidas procedentes del centro hacia la LC.

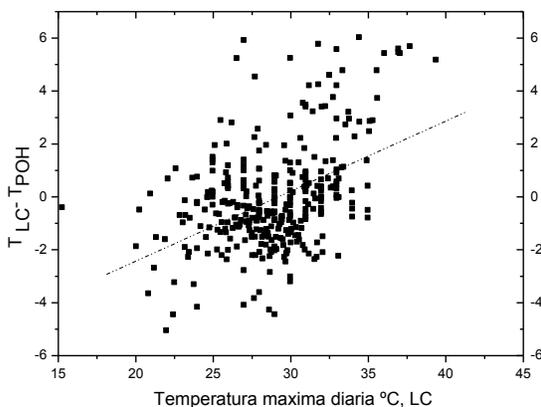


Figura 46. Diferencia entre temperaturas máximas obtenidas en Las Condes y Parque O'higgins en función de la temperatura máxima de Las Condes

Los niveles de ozono en el fin de semana con respecto a los niveles de ozono durante los fines de semana en Santiago, pareciera que hay dos conjuntos de resultados contradictorios. Por un lado, Jorquera et al. (2000) y Seguel et al. (2012) sostienen que las concentraciones de ozono son más altas durante los fines de semana a pesar de menores concentraciones de precursores del ozono, un fenómeno conocido como "efecto fin de semana". Por otra parte, Rubio et al. (2004, 2011) ha propuesto que este efecto es moderado y produce concentraciones similares en fines de semana y días de la semana.

Una de las observaciones relevantes del grupo de Jorquera es que el ozono en los fines de semana se comporta de manera diferente en lugares céntricos. En particular, sus concentraciones en los fines de semana son más altos que en los días laborables, un resultado que se explica en términos de reducción de las emisiones de NO, que podrían remover ozono. Esta propuesta es coherente con el análisis del efecto de la reducción de emisiones de NOx en los niveles de ozono (Elshorbany, y otros, 2009b).

Además de la reducción de las emisiones de gases, se podría considerar la reducción de la cantidad de material particulado durante los fines de semana. Esto podría aumentar la temperatura y la intensidad de la radiación a nivel del suelo, aumentando de las concentraciones de ozono diurnas. En este contexto, es interesante observar que cuando la temperatura y día de la semana / fin de semana día se consideran como parámetros independientes, desaparece (o se reduce sustancialmente) la contribución del tipo de día (Rubio, Sánchez, & Lissi, 2011), lo que indica que la temperatura aumenta en fines de semana (Tabla 1). Las temperaturas (promedio) más altas observadas en los fines de semana, se aplican en las conclusiones aparentemente contradictorias reportadas para Santiago. Jorquera et al. (2000) y Seguel et al. (2012) comparan los valores promedio de los niveles de ozono obtenidos en los fines de semana y días de la semana, mientras que Rubio et al. (2011) comparan los valores medidos obtenidos en el día de temperatura similar.

Pronóstico de episodios de ozono basados temperaturas máximas pronosticadas

La discusión anterior demuestra que diferentes parámetros han de emplearse en LC y POH para predecir episodios de ozono. La calidad de estas predicciones, basada en los datos dados en las Figuras 7 y 8, se muestra en la Tabla 2, para LC.

Tabla 33. Pronostico de ozono basado en la temperatura máxima diaria como único predictor.

LUGAR	LC	POH
Temperatura Critica	30 °C	32,5°C
episodios de Ozono	158	12
Falso negativo	29 (18%)	2 (6%)
Días sin episodios	314	422
Falso positivo	76 (24%)	30 (75%)

Los datos obtenidos en el LC son alentadores si se considera la simplicidad de la predicción. De hecho, los errores más peligrosos son los falsos negativos. Estos corresponden a episodios no previstos por el modelo. En LC, esto equivale a 18% de los episodios predichos. Por otra parte, 24% de los episodios predichos corresponden a falsos positivos (episodios predichos que no ocurren). Aunque el número de episodios de POH es muy pequeño para permitir un debate significativo sobre los resultados del "modelo" predice correctamente 10 de los 12 episodios y la proporción de falsos negativos es muy pequeña. Además, es importante tener en cuenta que la "temperatura crítica" es 2,5 ° C más alta en POH que en Las Condes.

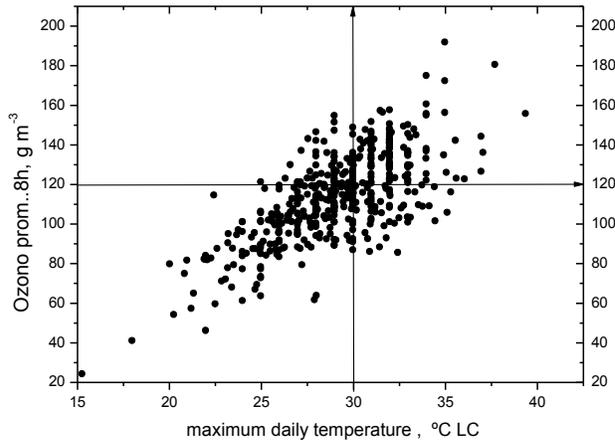


Figura 47. Concentración de ozono máxima promedio 8 horas móviles en Las Condes y temperatura máxima del día. La línea horizontal muestra el valor normado y la línea vertical corresponde a la temperatura crítica de 30 °C

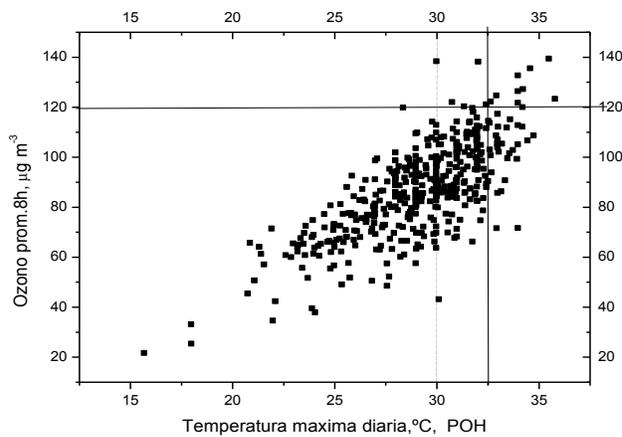


Figura 48. Concentración de ozono máxima promedio 8 horas móviles en Parque O'Higgins y temperatura máxima del día. La línea horizontal muestra el valor normado y la línea vertical corresponde a la temperatura crítica de 32,5 °C

CONCLUSIONES

En el aire de la ciudad de Santiago existe una correlación razonable entre la temperatura máxima diaria y la probabilidad de episodios de altas concentraciones de ozono. Esto implica que este solo parámetro se puede emplear como un factor de predicción de riesgo de la realización de actividades al aire libre accesibles para el ciudadano común y sobre la base de la predicción del tiempo diario. Esto es particularmente importante en la periferia de Santiago, donde los episodios de ozono tienen lugar cuando la temperatura máxima supera los 30 ° C en verano, en días de semana y fines de semana, con independencia del mes.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT 1120366.

BIBLIOGRAFIA

- Barrero, M., Grimalt, J., & Canton, L. (2006). Prediction of daily ozone concentration maxima in the urban atmosphere. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 80: 67-76.
- Beaney, G., & Gough, W. (2002). The influence of tropospheric ozone on the temperature of the city of Toronto, Ontario, Canada. *Atmospheric environment*, 36: 2319-2325.
- Dawson, J., Adams, P., & Pandis, S. (2007). Sensitivity of ozone to summertime climate in the eastern USA: A modeling case study. *Atmospheric environment*, 41: 1494-1511.
- Dueñas, C., Fernandez, M., Cañete, S., Carretero, J., & Liger, E. (2002). Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast. *The Science of the Total Environment*, 299: 97-113.
- Elshorbany, Y. F., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Rubio, M., Lissi, E., Villena, G., y otros. (2009b). Summertime Photochemical Ozone Formation in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 43: 6398-6407.
- Finlayson-Pitts, B., & Pitts, J. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press.
- Im, U., Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., Unal, A., Gerasopoulos, E., y otros. (2011). Atmospheric Chemistry and Physics. 11: 3847-3864.
- Jorquera, H., Palma, W., & Tapia, J. (2000). An intervention analysis of air quality data at Santiago, Chile. *Atmospheric environment*, 34: 4073-4084.
- Jorquera, H., Pérez, R., Cipriano, A., Espejo, A., Letelier, M., & Acuña, G. (1998). Forecasting ozone daily maximum levels at Santiago, Chile. *Atmospheric environment*, 32: 3415-3424.

- Khoder, M. (2009). Diurnal seasonal and weekdays-weekend variations of ground level ozone concentrations in an urban area in greater Cairo. . *Environmental Monitor Assessment* , 149: 349-362.
- Rappengluek, B., Schmitz, R., Bauerfeind, M., Cereceda-Balic, F., von Baer, D., Jorquera, H., y otros. (2005). An urban photochemistry study in Santiago de Chile. . *Atmospheric environment* , 39: 2913-2931.
- Romero, H., IHL, M., Rivera, A., Zalazar, P., & Azocar, P. (1999). Rapid urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile. . *Atmospheric environment* , 33: 4039-4047.
- Rubio, M., Oyola, P., Gramsch, E., Lissi, E., Pizarro, J., & Villena, G. (2004). Ozone and peroxyacetylnitrate in downtown Santiago, Chile. . *Atmospheric environment*., 38: 4931-4939.
- Rubio, Sánchez, K., & Lissi, E. (2011). Ozone levels associated to the photochemical smog in Santiago of Chile. The elusive rol of hydrocarbons. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 56: (2), 709-711.
- Rutllant, J., & Garreaud, R. (1995). Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: towards an objective episode forecasting. *Environmental Monitoring and Assessment*., 34: 223-244.
- Sanchez-Ccoyllo, O., Ynoue, R., Martins, L., & Andrade, M. d. (2006). Impact of ozone precursor limitations and meteorological variables on ozone concentrations in Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric environment*, 40: 552-562. .
- Seguel, R., Morales, R., & Leiva, M. (2012). Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*, 162: 72-79.

Q.18.O. Caracterización de nuevos COP's en biosólidos en rellenos sanitarios de México

Characterization of new POPs in landfill biosolids in Mexico

Elvira Santos S., Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán 04510. México, D.F. elvirass@unam.mx, 52 (55) 56223744

Irma C. Gavilán G., Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán 04510. México, D.F. irmac@unam.mx, 52 (55) 56223745

Arturo Gavilán G. *Periférico Sur 5000. Col. Insurgentes Cuicuilco, Distrito Federal*, 04530. México, D.F. arturo.gavilan@inecc.gob.mx, 52 (55) 54246400

Luis Arturo González, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán 04510. México, D.F. luisgg_26@hotmail.com.mx, 52 (55) 52734042

RESUMEN

La ratificación del Convenio de Estocolmo por parte de México, ha generado la obligación de tomar medidas para la reducción de los riesgos generados por los contaminantes orgánicos persistentes, entre ellos, los éteres bifenílicos polibromados (PBDE). Los PBDEs son un grupo de compuestos usados como retardantes de flama en muchos productos electrónicos, muebles y materiales de construcción. Estos compuestos se han prohibido internacionalmente debido a que son bioacumulables, tóxicos, persistentes, causan fallas en la tiroides y otros órganos. Estas sustancias pueden ser liberadas en productos al final de su vida útil, por lo que han sido encontradas en niveles importantes en rellenos sanitarios. Los resultados mostraron la presencia de PBDEs en los biosólidos de ambos sitios. Se estudió principalmente las moléculas BDE-47, BDE-100, BDE-153 y BDE-209, tanto en el relleno cerrado como el que se encuentra en operación, dichas moléculas se encontraron en un rango de 0,4 a 442,1 ng g⁻¹, lo que indican la existencia de riesgo y exposición potencial a estos contaminantes emergentes en cuerpos de agua cercanos. Se necesitan más estudios para dar una buena aproximación de la contaminación y la exposición a los PBDEs en México. Los resultados preliminares de este estudio sugieren una oportunidad para iniciar estudios de evaluación de las rutas de exposición a la población.

Palabras clave: PBDEs, relleno sanitario, COPs, contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The ratification of the Stockholm Convention by Mexico has generated an obligation to reduce the risks posed by persistent organic pollutants, including polybrominated diphenyl ethers (PBDE). PBDEs are a group of compounds used as flame retardants in many electronics, furniture and building material. These chemicals have been banned internationally because they are bioaccumulative, toxic, persistent, and cause several health effects such as failure in thyroid and other organs. In the last years, a large number of products manufactured or imported into Mexico have in their formulation an unknown percentage of PBDEs and other brominated flame retardants. Most of them are discarded at the end of their life in landfills where there is a potential risk to human health and the environment after releases to air and leachates. This work is focused on identifying and quantifying the levels of polybrominated diphenyl ethers [tetra-BDE (No.47), penta-BDE (No.100), hexa-BDE (No.153) and deca-BDE (No.209)] in statistically representative samples of biosolids from two landfills in the Valley of Mexico Metropolitan Area, one in full operation and one closed. The results showed the presence of PBDEs in biosolids from both sites, mainly: BDE-47, BDE-100, BDE-153 and BDE-209; total PBDE concentration ranged from 0.4 to 442.1 ng g⁻¹. These levels indicate a potential risk to water bodies nearby. Further studies are needed to give a better approximation to characterize pollution and exposure to PBDEs in Mexico. Preliminary results suggest exposure pathways to the population.

Keywords: PBDEs, landfills, new POPs, emerging contaminants.

INTRODUCCION

En la actualidad un gran número de productos fabricados o importados a México tienen en su formulación un porcentaje desconocido de PBDEs y otros retardantes de flama bromados. Estos son desechados al final de su vida útil en rellenos sanitarios y se desconoce el riesgo potencial para la salud humana y el medio ambiente que represente su liberación a través de quemas no controladas y por los biosólidos que se van generando durante los procesos de degradación dentro de los mismos rellenos. Este trabajo se enfocó en identificar y cuantificar los niveles de éteres difenílicos polibromados (tetra-BDE (No.47), penta-BDE (No.100), hexa-BDE (No.153) y deca-BDE (No.209), en muestras biosólidos de dos rellenos sanitarios de la Zona Metropolitana del Valle de México; uno en operación y otro fuera de operación.

OBJETIVO

Identificar y cuantificar los retardantes de flama del tipo PBDEs (éteres difenílicos polibromados) presentes en biosólidos de 2 rellenos sanitarios de la Zona Metropolitana del Valle de México.

METODOLOGIA

Para llevar a cabo este trabajo, primeramente se tuvo que hacer un muestreo representativo en cada uno de los rellenos sanitarios, a continuación, en las siguientes figuras se muestran los puntos donde se llevó a cabo la toma de muestras.



Figura 49. Zona de muestreo de biosólidos del relleno Proactiva.



Figura 50. Zona de muestreo de biosólidos del relleno fuera de operación (Bordo).

Extracción de PBDEs de las muestras de biosólidos

Las muestras colectadas se secaron a temperatura ambiente y hasta peso constante, para después llevar a cabo la extracción con un equipo Soxhlet como viene descrito en la literatura. El disolvente empleado, la masa de la muestra y el tiempo de extracción se pueden ver en las siguientes tablas.

<i>Biosólidos de Proactiva</i>			
Clave de la Muestra	Masa de la Muestra	Vol. de Disolvente	Tiempo de Extracción
Pro 1A	10.006 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 1B	9.999 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 2A	9.996 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 2B	10.003 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 3A	10.004 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 3B	9.995 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 4A	9.996 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Pro 4B	10.002 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas

Tabla 34. Condiciones de la extracción con Soxhlet de muestras del relleno en funcionamiento.

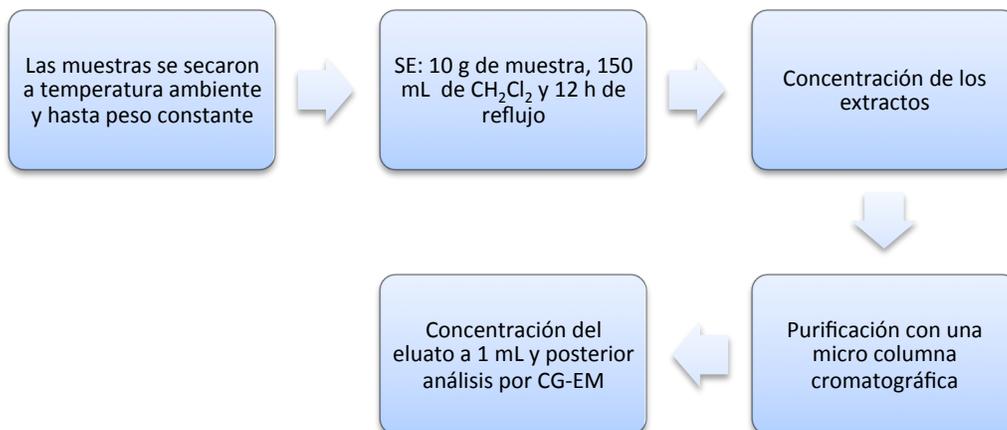
<i>Biosólidos de Bordo</i>			
Clave de la Muestra	Masa de la Muestra	Vol. de Disolvente	Tiempo de Extracción
Bor 1A	10.022 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 1B	10.005 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 2A	10.020 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 2B	10.017 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 3A	9.991 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 3B	10.072 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 4A	9.992 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
Bor 4B	10.017 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas

Tabla 35. Condiciones de la extracción con Soxhlet de muestras del relleno que ya no está en funcionamiento.

Blanco de Biosólidos			
Clave de la Muestra	Masa de la Muestra	Vol. de Disolvente	Tiempo de Extracción
BB- 1A	9.999 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas
BB-1B	10.001 g	150 mL (CH ₂ Cl ₂)	12 horas

Tabla 36. Condiciones de extracción con Soxhlet para los blancos.

Los blancos utilizados en la extracción consisten en sulfato de sodio (Na₂SO₄), que se eligió según lo revisado en la literatura. Después de la extracción se tuvo que purificar la muestra con una micro columna analítica que se empacó con sílica gel, sílica ácida y sulfato de sodio anhidro. A continuación se presenta un esquema simplificando la metodología utilizada para la extracción y purificación de las muestras de una matriz sólida.



Esquema 1. Metodología empleada para el análisis de PBDEs en muestras de dos rellenos sanitarios de la ZMVM.

Caracterización y cuantificación de PBDEs por CG-EM

Se realizó el estudio de cinco estándares certificados de PBDEs: BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-209 (comprados a Cambridge Isotope Laboratories) en solución con nonano y concentración de 50µg/mL.

Se inyectó un microlitro de cada solución en modo splitless (se detuvo el flujo de muestra por 1 minuto) a 310 °C en un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies modelo 6890/5973N. Se utilizó una columna capilar DB1-MS (J & W) de 30m de largo, 0.25mm de diámetro y 0.25µm de espesor. Se usó un programa de temperatura: calentamiento a 80 °C durante 1 min, seguido de una primera rampa de temperatura de 50 °C min⁻¹ hasta alcanzar 150 °C, posteriormente se continuó con una segunda rampa de 15 °C min⁻¹ hasta alcanzar 250 °C, después una

tercera rampa de temperatura a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, finalmente se continuó con una rampa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ y esta temperatura se mantuvo durante 11 min. Este programa de temperatura sirvió para mejorar la resolución de picos en el cromatograma y evitar la interferencia con compuestos clorados (PCDEs). El tiempo total de operación para el análisis fue de 31.57 min.

Se empleó helio de alta pureza (Infra México) como gas acarreador con una velocidad de flujo de 1.2 mL min^{-1} . El espectrómetro de masas se operó en impacto electrónico a 70eV (IE) e ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI/SIM). Se realizó un barrido completo de masa desde 50 hasta 800 Da. Para NCI/SIM se utilizó gas metano como gas reactivo. Los tiempos de retención absolutos de los PBDEs y los iones secundarios se utilizaron en la identificación, mientras que el área de pico se utilizó en la cuantificación analítica.

Se realizaron tres curvas de calibración. En primer lugar una curva de calibración (concentraciones altas) que incluye seis puntos: 1, 2, 4, 6, 8 y $10\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$. En segundo lugar una curva de calibración (concentraciones bajas), la cual incluye siete puntos: 1, 5, 11, 18, 30, 54 y $78\text{ pg }\mu\text{L}^{-1}$. La tercera curva de calibración (concentraciones medias) cubre el intervalo de 102 a $2000\text{ pg }\mu\text{L}^{-1}$. Cada solución se inyectó por triplicado.

RESULTADOS

En las figuras 2 y 3 se pueden observar los resultados de la concentración obtenida de cada congénere de PBDE en las muestras tomadas en los dos rellenos sanitarios, en muestras de biosólidos de 4 sitios, así como sus respectivos duplicados. Analizando el contenido total de PBDEs obtenido en las muestras, se encontraron concentraciones en biosólidos que van desde por debajo del límite de detección hasta 11.8 ng/g .

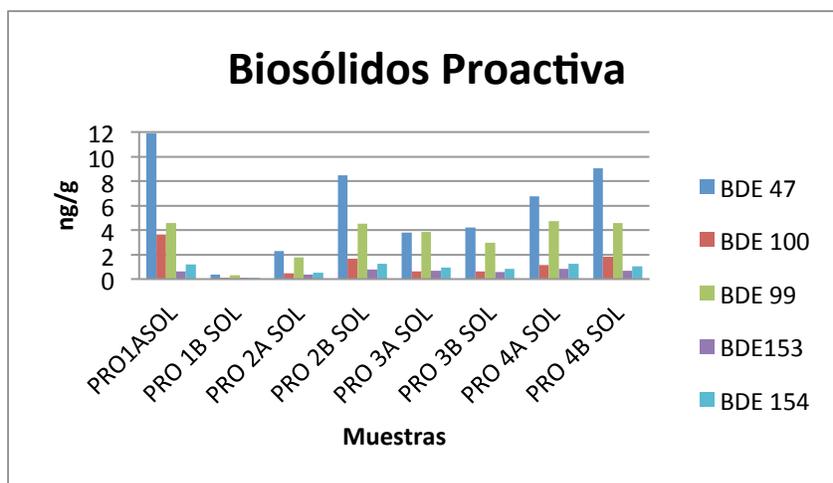


Figura 51. Concentración de cada congénere encontrado en las muestras del relleno Proactiva.

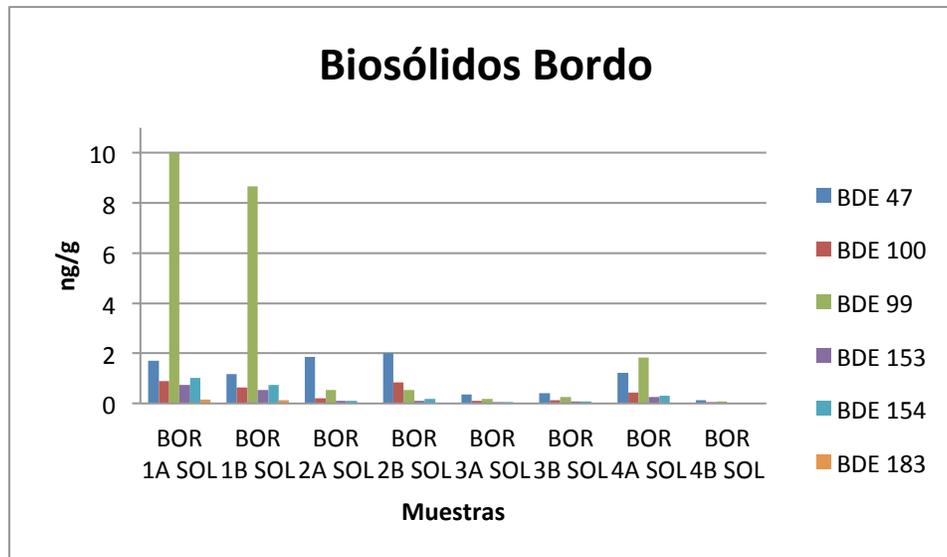


Figura 52. Concentración de cada congénere encontrado en las muestras del relleno sanitario que ya no está en funcionamiento (Bordo).

Los coeficientes de variación (CV) fueron buenos, entre el 1 y 10 %, sólo en algunos casos (PRO 1B) se obtuvieron CV mayores, quizás debido a que en dicho punto de muestreo la matriz fue más compleja por lo que las interferencias no pudieron haber sido eliminadas del todo.

CONCLUSIONES

Se encontró la presencia de PBDEs en los lixiviados de 4 sitios de dos rellenos sanitarios de la ZMVM. Principalmente las moléculas BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y en algunos casos BDE-183, que son los principales congéneres encontrados por otros estudios en diferentes matrices.

En ninguna muestra se encontró el congénere BDE-209, quizá porque se esté llevando una degradación hacia otras moléculas menos bromadas.

A partir de los resultados encontrados se pueden llevar a cabo más estudios para determinar el riesgo a la salud humana y al ambiente que estos contaminantes generan.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del proyecto PAPIIT IN209912 de la DGAPA de la UNAM.

BIBLIOGRAFIA

Shaw, S., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., & Lucas, D. (2010). Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?., *Rev Environ Health* 25, 261–305.

Tovar-Galvez, L. R. (2011). Characterization of PBDEs/Brominated Flame retardants in landfill leachate and biosolids in North America: Sampling and Extraction. *Project number 173.111*. CEC.

USEPA . (2008). Toxicological review of decabromodiphenyl ether (BDE-209). Washington, DC, United States: Environmental Protection Agency,.

Q.19.O. Estudio de la deshalogenación electroquímica de hexaclorobenceno

Mayra L. Rodríguez Cisneros¹, Nohra V. Gallardo-Rivas¹, Silvia Gutiérrez-Granados², Nancy P. Díaz-Zavala¹, Adriana I. Reyes de la Torre¹, Ulises Páramo-García¹

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, J. Rosas y J. Urueta S/N Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tamaulipas., México
uparamo@itcm.edu.mx

²División de Ciencias Naturales y Exactas, Depto. de Química, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, Col. Pueblito de Rocha, 36050 Guanajuato, México

RESUMEN

El Hexaclorobenceno (HCB) está clasificado como un Compuesto Orgánicos Persistentes (COP). El grado de toxicidad está relacionado con el número de halógenos presentes en su estructura. Por lo cual, diversos métodos han sido reportados para el control y/o tratamiento. En esta dirección la electroquímica puede ser una alternativa viable. En este trabajo se describe una metodología para la determinación de los productos de degradación de hexaclorobenceno (HCB), usando la cromatografía de líquidos de alta presión con un detector espectrofotométrico (HPLC-UV). Una forma plausible de reducir la toxicidad del HCB es a través de la deshalogenación catódica. En este estudio se presentará la caracterización de los productos formados durante la reducción electroquímica y la cinética de reducción del HCB. El Pentaclorobenceno (PCB), tetraclorobenceno (TCB) y triclorobenceno (TriCB) fueron identificados entre los productos de reducción electroquímica.

INTRODUCCION

Un gran porcentaje de los residuos peligrosos que se producen al año en el mundo se dispone de manera inadecuada en el ambiente, contaminando aguas, suelos y la atmósfera. Esto da origen a la existencia de sitios irregulares para la disposición de los desechos, o se opta por una eliminación directa al medio ambiente. Este es el caso del Hexaclorobenceno (HCB) cuya estructura se muestra en la figura 1, este compuesto es clasificado como Compuesto Orgánicos Persistentes (COP's) (Rosseland, Lien, Massabuau, & Battarbee., 2001).

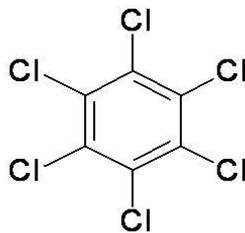


Figura 53. Estructura del Hexaclorobenceno (HCB).

La toxicidad de este tipo de compuestos está relacionada con el número de halógenos presentes en la estructura del compuesto. Diversos métodos han sido reportados para el control y/o tratamiento de este tipo de contaminantes orgánicos, entre los que se encuentran el confinamiento, el uso de carbón activado, la incineración y el tratamiento biológico. En este aspecto la electroquímica puede ser una alternativa viable. Dada la baja solubilidad de los compuestos orgánicos halogenados en agua, la transformación electroquímica de estos compuestos (p. ej. Lindano, Aldrín, DDT, HCB, entre otros), se ha realizado, en general, en medios orgánicos como metanol, DMF, DMSO y acetonitrilo (Oturán, Oturán, Lahitte, & Treviñ, 2001). Para llevar a cabo la transformación electroquímica, en los procesos de reducción de compuestos orgánicos halogenados (RX) se han utilizado diversos materiales de electrodo como el Pb, carbón, entre otros (Janderka & Brož, 1995).

Algunos autores (Merica, Bunce, Jedral, & Lipkowski., 1998) han efectuado la reducción electroquímica de RX en solventes orgánicos como el metanol, o utilizando surfactantes para incrementar la solubilidad del RX en agua. Otros autores (Prasad, 2004), reportan el uso de solventes binarios acuoso-medio orgánico (en diferentes proporciones) para la reducción electroquímica de RX, con la finalidad de disminuir la cantidad del solvente orgánico utilizado. Por ejemplo utilizando sistemas que contengan una mezcla de dimetilformamida – agua. La reducción electroquímica de compuestos orgánicos halogenados se puede favorecer utilizando mediadores redox. Por ejemplo, se ha reportado la reducción de compuestos bifenilclorados, utilizando varios tipos de catalizadores, como son el antraceno, las ftalocianinas de zinc y complejos de bases de Schiff de cobalto (II) (Rusling, Shi, & Suib., 1988).

De manera más puntual se establecen en la bibliografía diferentes metodologías para el tratamiento de los COP's y los métodos electroquímicos pueden ser una alternativa viable. En este sentido, Szebenyi y col (1999) realizaron la reducción electroquímica directa de Pentaclorofenol en medio acuoso, usando como electrolito NaOH 0.1M/Na₂SO₄ 1.0M, y utilizando un reactor de lecho empacado, con material de electrodo de carbón. Estos autores reportaron eficiencias de corriente de un 89% (con una densidad de corriente aplicada de 0.4 - 0.6 A/dm²) y porcentajes de deshalogenación de PCF del 80%. Otros autores utilizaron la deshalogenación electroquímica en medio orgánico para tratar compuestos con bromo como los bromofenoles (Rondinini, Mussini, Specchia, & Vertova., 2001), bromobenzenos (Mubarak. D, 1997) y herbicidas como los ácidos Diclorofenoxiacéticos (Tsyganok,

1998). Para este tipo de tratamiento utilizaron la electrólisis destructiva a potencial controlado y a corriente constante (Bromobenceno y ácido Diclorofenoxiacético), obteniendo resultados de transformación que oscilan entre el 50% y 80%.

Debido a la baja solubilidad de los compuestos orgánicos halogenados en agua, Prasad y col. (2004) reportan el uso de solventes binarios (medio acuoso-orgánico) en diferentes proporciones (DMF-H₂O y Metanol-H₂O) para la reducción electroquímica de CCl₄, con el fin de estudiar el efecto del agua en el mecanismo de reducción. La deshalogenación ocurre a un potencial de $-1.58 \text{ V} / \text{Ag/AgCl}$ y reportan que el valor del coeficiente de transferencia electrónica disminuye con respecto a la cantidad de agua presente en el sistema. Así mismo, observaron que en presencia de agua la reducción se lleva a cabo a potenciales menos catódicos. En este estudio se muestran los resultados obtenidos para la deshalogenación de HCB en medios orgánicos (acetonitrilo, ACN) y H₂O, e incorporando un catalizador conocido como cobalto salen (CoSalen).

METODOLOGIA

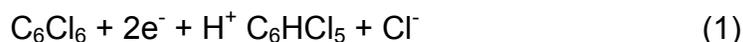
Los reactivos utilizados son grado analítico de diferentes marcas comerciales (Baker, Aldrich, Fluka). Se utiliza agua desionizada milliQ (18 MΩ) para la preparación de la fase móvil y para la preparación de los reactivos en medio acuoso. Los estándares utilizados para la cuantificación de HCB y sus productos de electrólisis son: Pentaclorobenceno (PCB, Sigma-Aldrich), 1,2,3,4-Tetraclorobenceno (1,2,3,4-TCB, SUPELCO), 1,2,4,5-Tetraclorobenceno (1,2,4,5-TCB, Sigma-Aldrich), 1,2,3-Triclorobenceno (1,2,3-TriCB, SUPELCO), 1,3,5-Triclorobenceno (1,3,5-TriCB, SUPELCO), 1,3-Diclorobenceno (1,3-DCB, Aldrich), Clorobenceno (CB, SUPELCO) y Benceno (B, Baker).

Para la separación cromatográfica se utilizó una columna Hypersil ODS 3 mm, 100 mm x 4.6 mm (SUPELCO). El equipo para el análisis de HPLC es un sistema modelo BAS Liquid Chromatography CC-5, una bomba terciaria BAS Solvent Delivery System PM-80, un desgasificador marca BAS Vacuum Degasser LC-268 y un detector ultravioleta modelo UV-116A BAS. En todos los experimentos la inyección de la muestra fue de 20 mL con una válvula de inyección Rheodyne 7125. Las soluciones y (2) estándares fueron preparados con acetonitrilo y metanol grado HPLC. Las fases móviles fueron filtradas a través de una membrana de nylon de tamaño de poro 0.45 mm (Millipore). El sistema electroquímico utilizado consta de una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utiliza un electrodo de carbón vítreo, como electrodo auxiliar un alambre de platino y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Los diversos experimentos realizados en este trabajo se efectúan en un potencióstato/galvanostato PAR modelo 273A, con interfase PAR modelo 276 y un procesador de datos PAR M270.

RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio del comportamiento electroquímico se llevó a cabo en acetonitrilo (ACN) dada la obtención de buenas señales en el proceso electroquímico.

En la figura 2 se muestra el voltamperograma cíclico del HCB a diferentes concentraciones (25 y 50 ppm), en solución de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAF 0.1 M) en ACN. En la curva **a** se observa el comportamiento del electrolito soporte (TBAF 0.1 M en ACN), el cual no muestra señales en el intervalo de potencial estudiado. Los voltamperogramas **b** y **c** muestran las señales de reducción del HCB a concentraciones de 25 y 50 ppm respectivamente. En los voltamperogramas se observan dos señales de reducción irreversibles a potenciales de -1.36 y -1.60 V (para ambas concentraciones), las cuales se deben a la formación de Pentaclorobenceno (PCB) y Tetraclorobenceno (TCB). Estas señales se corroboraron observando el comportamiento de los estándares solos de PCB y TCB en solución de electrolito, lo cual está en acuerdo a lo reportado en la literatura. El pico que aparece a un potencial de -1.36 V, corresponde a la siguiente reacción:



y la segunda señal que aparece a un potencial de -1.60 V corresponde a :

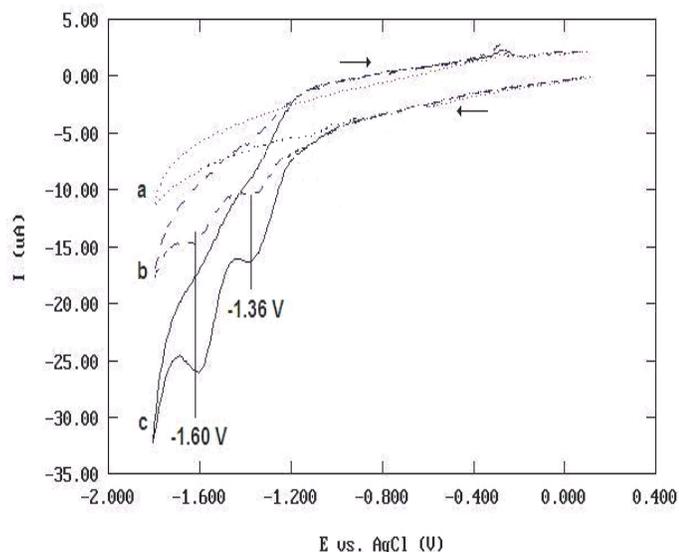
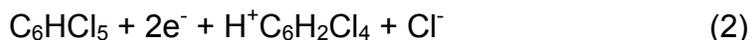


Figura 54 Voltamperogramas cíclicos del HCB en ACN: a) electrolito soporte (TBAF 0.1 M en ACN), b) 25 ppm y c) 50 ppm de HCB. [$\nu = 100 \text{ mV/s}$]

El método analítico utilizado para la caracterización del HCB es la Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector ultravioleta visible (HPLC-UV). En la figura 3 se

muestran los cromatogramas de la curva de calibración para el HCB, en la cual se utilizaron las siguientes condiciones estandarizadas, una fase móvil que contiene 70% ACN y 30% metanol, una columna de separación Hypersil ODS 3 mm, 100 mm X 4.6 mm (SUPELCO INC.), una temperatura de trabajo de 35°C y se seleccionó una longitud de onda de 227 nm.

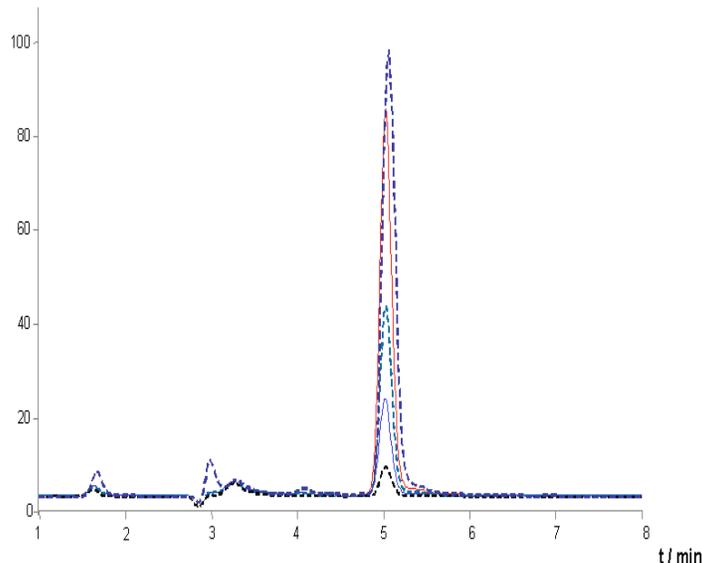


Figura 55. Cromatograma de HCB por HPLC-UV.

Con la finalidad de lograr la conversión a compuestos con un menor número de cloros incorporados en su estructura, en la figura 4 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos al utilizar un catalizador de cobalto salen en el medio. Se observa la aparición de más señales de reducción que están identificadas con la eliminación de cloros. Lo que significa que al utilizar un catalizador se logra una mayor deshalogenación.

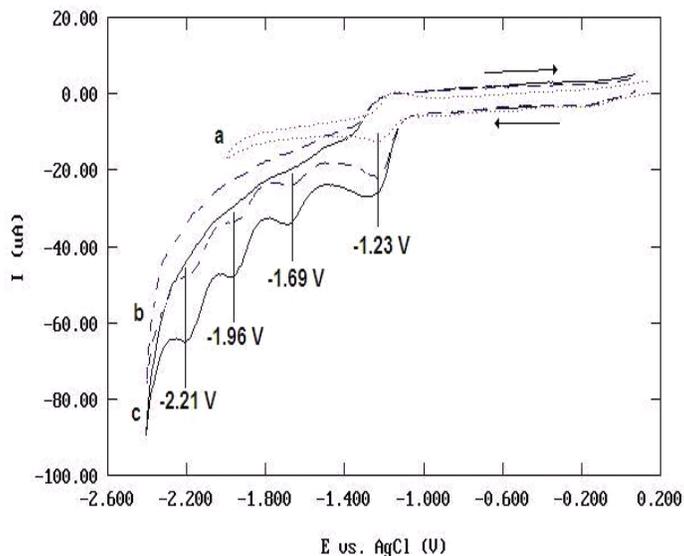


Figura 56. Voltamperogramas cíclicos del HCB en presencia de catalizador de CoSalen.

En la figura 5 se muestran el cromatograma obtenido para la caracterización de CoSalen. En el cual se observa que este compuesto parece a un tiempo de elución de 2.8 min.

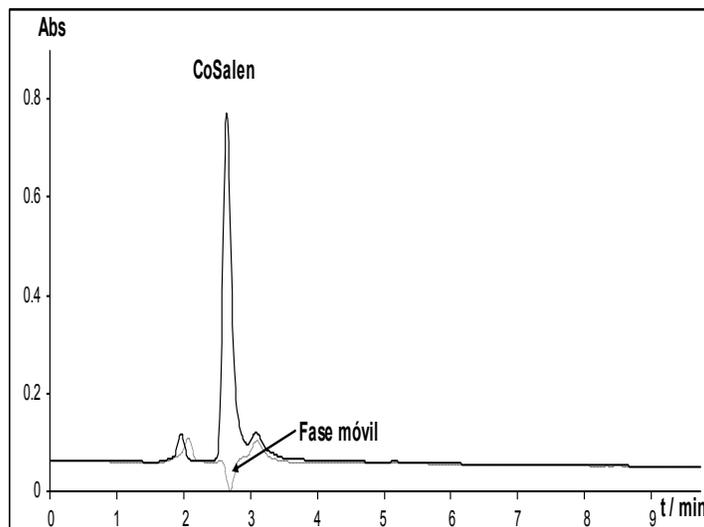


Figura 57. Cromatograma del CoSalen por HPLC-UV.

Una vez que se tiene caracterizado el sistema en estudio en la figura 6 se muestran los cromatogramas obtenidos para los diferentes estándares de especies que contienen cloro en su estructura (clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tetraclorobenceno, pentaclorobenceno y HCB). Con lo cual se encuentra los tiempos de elución para cada especie de interés.

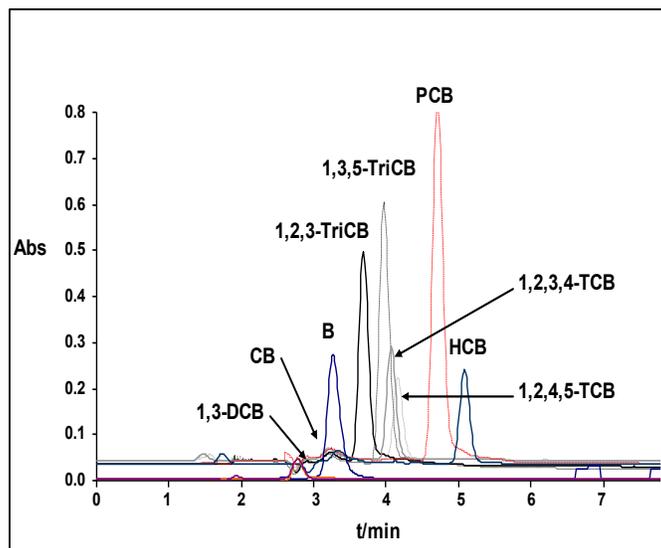


Figura 58. Cromatogramas de caracterización de estándares de n-benceno (n=1 a 6 cloros presentes).

Con los resultados obtenidos en el estudio por voltamperometría cíclica (figura 2 y 4). Es posible seleccionar un potencial en el cual se lleve a cabo la reacción de

deshalogenación. Dependiendo de este potencial se puede obtener de forma selectiva la formación de una especie de interés. En caso particular se desea llegar a la formación de una especie con la menor cantidad de cloros en su estructura. Recordando que la toxicidad depende de la cantidad de cloros presentes.

En cuanto a la cinética de deshalogenación del hexaclorobenceno, se realizó el seguimiento de esta a 0, 60, 120 y 180 minutos, analizando las muestras obtenidas por HPLC-UV para la cuantificación de la concentración de HCB con el tiempo y a su vez la evaluación de cada especie halogenada que se formaba por efecto del consumo de hexaclorobenceno. Para la correcta cuantificación de las especies estudiadas se fijaron en el cromatograma de los estándares (figura 6) las concentraciones iniciales de todas las posibles especies que podrían surgir en la deshalogenación del hexaclorobenceno (tabla 1).

Tabla 37. Concentraciones iniciales de las especies halogenadas de estudio.

Especie		Concentración inicial (ppm)
Benceno (B)		8.8
Clorobenceno (CB)		1.56
Diclorobenceno (1,3 DCB)		1.61
Triclorobenceno	1,3,5-TriCB	8.5
	1,2,3-TriCB	8.0
Tetraclorobenceno	1,2,4,5-TCB	1.7
	1,2,3,4-TCB	1.9
Pentaclorobenceno (PCB)		9.5
Hexaclorobenceno (HCB)		2.0

Para la cinética se evaluaron dos sistemas a) -1600 mV en presencia de CoSalen, en medio orgánico y b) -1200 mV en presencia de CoSalen en medio acuo-orgánico. En la figura 7 se presentan los gráficos de concentración contra tiempo para la cinética del sistema a) -1600 mV en presencia de CoSalen, en medio orgánico.

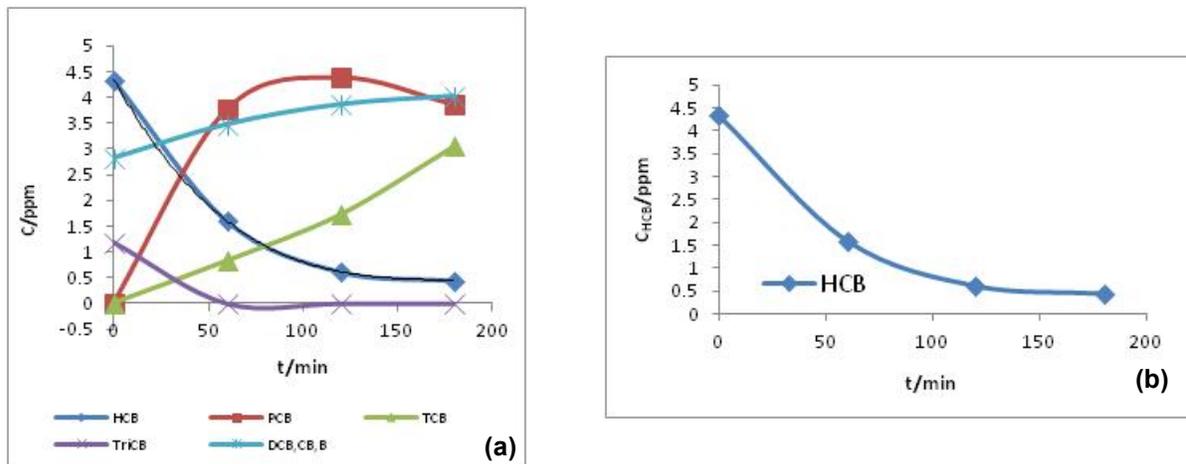


Figura 59 Sistema: -1600 mV en presencia de CoSalen, en medio orgánico. (a) Cinética de las todas las especies halogenadas presentes. (b) Cinética de la desaparición de HCB.

De manera general se observa el decremento de la concentración de hexaclorobenceno con el tiempo, y la correspondiente aparición de las demás especies halogenadas, el sistema de estudio obedece a una reacción de deshalogenación de orden de reacción fraccionario de 1.5 con una constante de reacción (k) $1.165 \times 10^{-2} (\text{l/mg})^{0.5} \text{min}^{-1}$. Se observa además que la deshalogenación del hexaclorobenceno alcance un equilibrio cinético a partir de los 150 min aproximadamente, fenómeno que es equilibrado por la aparición de las demás especies halogenadas este proceso es meramente convectivo y la reacción de deshalogenación en estas condiciones ocurre sin una etapa lenta.

Por otra parte en la figura 8 se presentan los gráficos de concentración contra tiempo para la cinética del sistema a) -1200 mV en presencia de CoSalen en medio acu-orgánico.

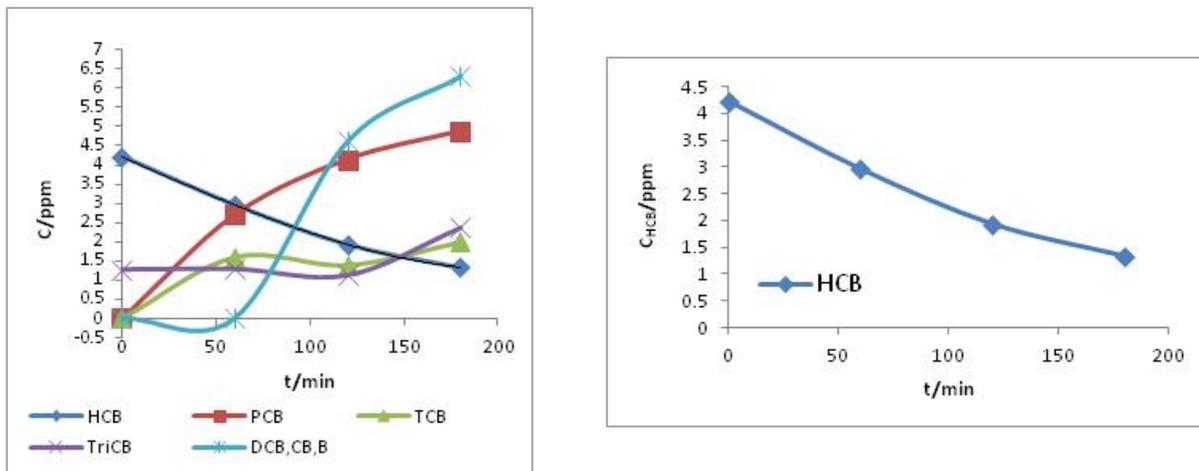


Figura 60 Sistema: -1200 mV en presencia de CoSalen en medio acuo-orgánico. (a) Cinética de las todas las especies halogenadas presentes. (b) Cinética de la desaparición de HCB.

Al igual que en el sistema anterior se observa un decremento en la concentración del hexaclorobenceno disminuyendo con el paso del tiempo, mientras que las demás especies hacen su aparición de manera gradual y sistemática, nuevamente este comportamiento es generalizado tanto para los cambios de potencial, como para el medio de deshalogenación (orgánico y acuo-orgánico). Se observa además que la deshalogenación del hexaclorobenceno hasta los 180 minutos de análisis aún no ha alcanzado el equilibrio pareciendo que este será posible a tiempos superiores a los 250 minutos por tanto se considera que la aparición de las demás especies halogenadas podría continuar aumentando a tiempos mayores. Considerando el estudio cinético hasta este punto la reacción de deshalogenación de orden de reacción fraccionario de 1.5 con una constante de reacción (k) $3.76 \times 10^{-3} (\text{l/mg})^{0.5} \text{min}^{-1}$. El orden de reacción se preserva con una disminución de un orden de magnitud para el caso de la k , lo que nos lleva a establecer que el medio orgánico es la mejor opción para la deshalogenación de hexaclorobenceno, sin embargo la adición de agua al sistema no inhibe el proceso, solo tiende a retrasarlo, esta consideración ha de tomarse en cuenta al momento de elegir usar un medio u otro (orgánico o un acuo-orgánico) basándose no solo en los aspectos de eficiencia sino de contaminación excesiva, que es sabido es mayor con los compuestos orgánicos en cualquier sistema que se trabaje.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por la electrólisis muestran de manera general que a mayor potencial existe una transformación del HCB a una mayor de producción de especies menos halogenados, las rutas de deshalogenación son diversas y es posible que las especies con cinco y cuatro cloros en su estructura una vez formadas también son

reducidas, con lo cual se sigue diferentes rutas de reducción. La variación de parámetros como la composición de la fase móvil, flujo del mismo, temperatura y la longitud de onda del detector, permitieron encontrar las condiciones cromatográficas (HPLC-UV) más adecuadas para detectar la transformación del HCB, y los productos de conversión de manera simultánea. La cinética de deshalogenación demuestra la desaparición de la especie con 6 cloros (HCB) y la subsiguiente aparición de las demás especies halogenadas, se concluye que los sistemas estudiados obedecen a un orden de reacción de 1.5 con valores de constante de reacción de 1.165×10^{-2} y 3.76×10^{-3} $(l/mg)^{0.5} \text{min}^{-1}$ y que el medio orgánico favorece el proceso, sin embargo el uso de medio mixto no compromete la eficiencia del sistema, solo se ve afectado el tiempo en que se alcanza el equilibrio de la deshalogenación.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo al Instituto Tecnológico de Cd. Madero, y el apoyo del proyecto PROMEP 103.5/12/3413 (México) por los recursos brindados para el desarrollo de este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

- Janderka, & Brož, P. (1995). Electrochemical Degradation of Polychlorinated Biphenyls . *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 60, 917-927.
- Merica, N., Bunce, W., Jedral, J., & Lipkowski. (1998). Electroreduction of hexachlorobenzene in protic solvent at Hg cathodes . . *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 645-651.
- Mubarak. D, P. (1997). Electrochemical reduction of di-, tri-, and tetrahalobenzenes at carbon cathodes in dimethylformamide Evidence for a halogen dance during the electrolysis of 1,2,4,5-tetrabromobenzene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 435, 47-53.
- Oturan, N., Oturan, C., Lahitte, S., & Trevin. (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507, 96-102.

- Prasad, M. S. (2004). Electrochemical reductive cleavage of carbon tetrachloride in aqueous–nonaqueous binary solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569, 127-134.
- Rondinini, P., Mussini, M., Specchia, A., & Vertova. (2001). The Electrocatalytic Performance of Silver in the Reductive Dehalogenation of Bromophenols. *Journal Electrochemical Society*, 148, D102-D107.
- Rosseland, L., Lien, J., Massabuau, R., & Battarbee. (2001). Selective Trapping of Organochlorine Compounds in Mountain Lakes of Temperate Areas. . *Environmental Science & Technology*, 35, 2690–2697.
- Rusling, C., Shi, S., & Suib. (1988). Electrocatalytic reactions in organized assemblies: Part V. Dehalogenation of 4,4'-dibromobiphenyl in cationic micelles at bare and clay-modified carbon electrodes. . *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 245, 331-337.
- Szebényi-Győri, E., Gagy-Pálffy, G., Bajnóczy, E., & Prépósty. (1999). Dechlorination of Chlorinated Hydrocarbons in a Monopolar Packed Bed Electrochemical Reactor. . *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 43-2, 65-76.
- Tsyganok, K. O. (1998). Electrocatalytic reductive dehalogenation of 2,4-D in aqueous solution on carbon materials containing supported palladium . *Electrochimica Acta*, (págs. 43, 2589-2596.).

Q.20.O. Química verde y sostenibilidad en el ámbito educativo

Mercedes Llano Lomas, Judith Berenice Sánchez Corrales
Facultad de Química, UNAM.
llano@unam.mx judithbsc@hotmail.com

INTRODUCCION

La industria química produce muchos artículos que mejoran nuestras vidas y de los cuales dependemos; sin embargo el abuso y mal uso que se ha hecho de ellos ha provocado una producción cada vez más grande de residuos de origen industrial, lo que ha ocasionado una fuerte contaminación ambiental. Además la falta de cultura de reducción de riesgos en la industria, ha ocasionado accidentes que han afectado la vida de los ecosistemas y de miles de seres humanos.

Para tomar medidas preventivas y detener este impacto, se han realizado reuniones cumbre a nivel internacional, en las que se ha coincidido en la imperiosa necesidad de resguardar el medio ambiente y dirigir un esfuerzo común hacia el desarrollo de una civilización sostenible. El Protocolo de la Química Verde (Anastas & Warner, 1998) cumple estos objetivos y es una iniciativa que debe ser incorporada al ámbito educativo, escenario propicio para alcanzar la sociedad y sensibilizar a los ciudadanos, desde una edad temprana, sobre la problemática ambiental.

Es necesario entonces considerar la promoción y difusión de los conceptos de Sostenibilidad (Informe Brundtland, 1987) y Química Verde (QV) no sólo entre los estudiantes de las carreras universitarias de Química, sino también entre los estudiantes de secundaria y bachillerato, ya que ellos conforman la generación profesional futura del planeta Tierra. Deben reconocer la importancia de la química y concebirla como la ciencia que a lo largo del tiempo ha generado múltiples benefactores para la sociedad y que además puede contribuir al conocimiento, control y minimización de los problemas ambientales.

El marco de dos programas oficiales de la Facultad de Química (FQ) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el Programa de Estancias Cortas (EC) y el Programa de Servicio Social (SS), fueron útiles para el desarrollo de este Proyecto, a fin de cumplir los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Difundir entre los estudiantes de los niveles básico (secundaria), medio superior (bachillerato) y de licenciatura, los 12 Principios de la QV, a fin de lograr la práctica de una Química que cumpla con los requerimientos que permitan el desarrollo de una Civilización Sostenible.

Objetivos Particulares

Desarrollar estrategias de QV puedan aplicarse en la enseñanza de los cursos experimentales de Química.

Fomentar en los estudiantes, desde una etapa temprana, el Protocolo de la QV, evidenciando cómo pueden utilizarse productos y llevarse a cabo reacciones y procesos que reduzcan o eliminen en su origen el uso y la generación de sustancias peligrosas.

Inculcar en los alumnos el hábito del análisis y reflexión de las propuestas experimentales que se realizan en los laboratorios, con miras a hacerlos conscientes de su responsabilidad ante el Medio Ambiente.

METODO UTILIZADO

Los antecedentes de este trabajo son los proyectos: “Adecuación del Proyecto de Química Verde de la American Chemical Society (ACS, Sociedad Americana de Química) en el bachillerato de la UNAM” y “Química para una Civilización Sostenible”.

Fueron realizados en los años 2007 y 2008 durante la estancia sabática de la Q. Mercedes Llano Lomas (profesora de tiempo completo de la FQ) bajo la asesoría del Dr. René Miranda Ruvalcaba (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM, FESC-UNAM) y en colaboración con varios profesores del Instituto de QV de la ACS.

La experiencia adquirida permitió aprovechar las bondades de los programas académicos de la FQ, para difundir la filosofía de trabajo de la Química Verde o Química Sostenible, entre los estudiantes de química de los diversos niveles educativos. A continuación se mencionan de manera breve, las características de estos programas:

El programa de EC da a estudiantes la oportunidad de incorporarse en el periodo intersemestral al grupo de trabajo un profesor, colaborando con él por cuatro horas diarias durante un mes (FQ, 2013). Tiene como objetivo promover entre los alumnos de

licenciatura las diferentes áreas de investigación de la FQ y enriquecer sus conocimientos a través del intercambio de experiencias entre profesores y alumnos de los diferentes niveles de estudio. El producto que cada estudiante debe entregar al final de la Estancia es un Informe Técnico de las actividades desarrolladas.

El programa de SS (FQ, 2013) permite a los estudiantes vincular lo aprendido en la FQ con la realidad social, valorar su campo de trabajo y complementar su formación. Pretende extender los beneficios de la ciencia, técnica y cultura a la sociedad; así como fomentar una conciencia de solidaridad con la comunidad a la que el estudiante pertenece.

Durante el mes de enero de 2008, con el programa de EC “Química Verde. Propuesta de la ACS”, tuvo su inicio El proyecto **“Química verde y sostenibilidad en el ámbito educativo”**.

La filosofía de trabajo de la QV fue de interés para varios alumnos que continuaron trabajando con ella en EC posteriores y algunos la llevaron al cumplimiento de su SS. El punto de partida para la aplicación de esta filosofía de trabajo fueron los Laboratorios de Química General I y II (LQG I y II), asignaturas experimentales de los dos primeros semestres de todas la carreras que se imparten en la FQ-UNAM.

Entre los alumnos de primer y segundo semestre era esencial la difusión de los conceptos de QV y Sostenibilidad, en muchos casos desconocidos para ellos, para asegurar que durante su desempeño dentro de la FQ y posteriormente en el campo profesional, estuvieran en posibilidad de aplicar el Protocolo de la QV.

Al discutir el tema de la mala imagen que tiene la Química para la sociedad (Vázquez & Manassero, 2006) se decidió la implementación de estrategias para la difusión de los conceptos QV y Sostenibilidad también entre estudiantes de secundaria y bachillerato. Aunque la mayoría de ellos no dirigen su campo de acción profesional al campo de las Ciencias y menos aún de la Química, se consideró que la sociedad en general debía concebir a la Química como una herramienta útil para la vida, que además contribuye al conocimiento, control y minimización de los problemas ambientales. También se consideró que los conceptos básicos relacionados con el desarrollo sostenible debían estar presentes en el currículo educativo de los estudiantes (Gutiérrez & Mahmud, 2012).

Con todos los elementos mencionados, se desarrollaron durante cinco años, actividades que tuvieron los resultados que se presentan a continuación.

RESULTADOS

Estancias Cortas

Durante el desarrollo de este proyecto, tanto en el programa de EC como de SS, se han compilado y/o generado documentos, materiales, actividades experimentales, talleres, actividades de capacitación, etc. para la difusión e implementación de los conceptos de QV y Sostenibilidad. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos durante cinco periodos intersemestrales con alumnos del Programa EC.

Servicio Social

A partir del año 2009 se han incorporado, en diferentes semestres, 3 alumnos de la carrera de Química Farmacéutica Biológica (QFB), al programa de SS *“Química Verde y Sustentabilidad en los cursos experimentales de la Facultad de Química”*. Estos alumnos fueron participantes del programa de EC que continuaron trabajando con esta importante línea de Investigación. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Foros académicos

Las actividades y estrategias desarrolladas en este proyecto han tenido gran aceptación entre los profesores asistentes a foros académicos nacionales e internacionales en los que se han presentado, los cuales se mencionan en la Tabla 3.

Tabla 38 Resultados de EC. FQ-UNAM. (2008-2012). Línea de Investigación de la Q. Mercedes Llano.

Periodo	Nombre la Estancia	Alumnos participantes	Investigador adjunto
Enero 2008 (80 horas)	“Química Verde. Propuesta de la American Chemical Society.”	5	-
<i>Se realizó una investigación bibliográfica con base en la cual se elaboraron diversos documentos (glosario de conceptos, propuestas de trabajo, documentos teóricos) con los siguientes conceptos y temas: civilización sustentable, química verde, los doce principios de la QV, análisis de experimentos con base en los doce principios de la QV, desastres ecológicos, fenómenos climatológicos, legislación ambiental.</i>			
Enero 2010 (80 horas)	“Sustentabilidad y Química Verde en la enseñanza de la química básica”	7	-
<i>Se realizó una investigación en diferentes medios de comunicación y en bibliografía formal de química, para conocer el grado del conocimiento del Protocolo de la QV entre la sociedad en general. Como resultado de esta investigación, del análisis de los 12 Principios de la QV y de los requerimientos de una Civilización Sostenible, se consideró necesaria su difusión e implementación desde el nivel secundaria, mediante la ejecución y análisis de experimentos sencillos, a fin de crear conciencia de la importancia de la química entre los adolescentes y para mostrarles cómo se puede desarrollar esta ciencia sin hacer mal uso de los recursos del planeta.</i>			
Junio 2010 (80 horas)	“Difusión al público en general de los conceptos de Sustentabilidad y Química Verde”	8	-
<i>Se desarrollaron materiales didácticos para la divulgación de los conceptos de Sostenibilidad y QV en el ámbito educativo. Se realizó un análisis de los contenidos del curso de Ciencias 3 (énfasis en Química) de la Secretaría de Educación Pública (SEP), a fin de adaptar los materiales desarrollados para este nivel educativo.</i>			
Enero 2012 (80 horas). I	“Estrategias de Química Verde en la enseñanza de la Química”	7	Q.F.B. Margarita Mena Zepeda
<i>Se desarrollaron estrategias experimentales para fortalecer un enfoque verde de la enseñanza experimental de la Química en los diversos niveles educativos.</i>			
Enero 2012 (80 horas). II	“Curso de Química Básica con la filosofía de la Química Verde”	5	Q.F.B Fabiola González Olguín
<i>Se desarrollaron propuestas experimentales para los cursos básicos de Química, de acuerdo a la filosofía de QV, considerando el grado de dificultad requerido por los diversos niveles educativos.</i>			
Junio 2012 (80 horas)	“Fundamentos teóricos y experimentales de los fenómenos de óxido reducción y su relación con la Química Verde.”	3	Dra. María Antonia Dosal Gómez
			Q. Arcelia Hilda Ramírez Llamas
<i>Se trabajó una secuencia didáctica con un total de 10 experimentos, para explicar el tema de óxido reducción, de acuerdo con los contenidos del Plan de Estudios de la Escuela Nacional Preparatoria (ENP). Se concluyó que la electroquímica tiene gran aplicación para el desarrollo de procesos químicos verdes ya que se apega en gran medida a los Principios de la QV.</i>			

Tabla 39 Resultados del Programa de SS “Química Verde y Sustentabilidad en los cursos experimentales de la Facultad de Química”. Responsable: Q. Mercedes Llano.

Actividades realizadas con estudiantes y profesores.	
“Electrólisis: Reacciones de Óxido reducción.”	<i>Se diseñó e impartió un Curso-Taller para 20 profesores del Colegio de Ciencias y Humanidades (CCH), en el que se promovió la búsqueda de actividades experimentales con un enfoque de QV, acorde al programa de estudios y relacionadas con el tema de óxido reducción.</i>
“Óxido reducción. ¿Es realmente necesario enseñarla?”	<i>Se implementó un curso experimental para el Encuentro Académico de la ENP en el que se realizaron actividades prácticas con el tema de óxido reducción, resaltando su importancia y relación con la vida cotidiana. El curso se orientó hacia la búsqueda de la Sustentabilidad y QV.</i>
“Electrólisis del agua con un enfoque de Química Verde”	<i>Con el apoyo de los alumnos de las EC y del SS, se impartió este taller a los tres grupos de dos profesores que imparten la asignatura de Ciencias 3 de la SEP, en la Escuela Secundaria Técnica “Jesús Reyes Heróles”</i>
“Fundamentos teóricos y experimentales de los fenómenos de óxido reducción y su relación con la Química Verde.”	<i>Haciendo uso de los materiales elaborados en el programa de EC, se impartió un curso teórico-experimental para profesores de la ENP. Se contó con el apoyo de los alumnos de las EC y de dos profesoras especialistas en el campo de óxido reducción, en los niveles de bachillerato y maestría.</i>
“Química, Reacción química, reacciones químicas de óxido-reducción y ácido-base y... ¿y para qué?”	<i>La estudiante J.B. Sánchez Corrales, participante de los programas de EC y SS, apoyó la implementación e impartición de este Taller a 15 profesores de secundaria procedentes de diferentes estados de la República Mexicana, que asistieron al Congreso de la Asociación Mexicana de Profesores de Ciencias Naturales (AMPCN) que se llevó a cabo en la Ciudad de Toluca.</i>
“Estrategias de Química Verde en la enseñanza de la Química”	<i>La estudiante J.B. Sánchez Corrales, participante de EC y SS realizó la presentación de esta ponencia-cartel en el Congreso de la AMPCN. El cartel tuvo gran aceptación ya que el Formato fue diseñado para integrar los “12 Principios de QV”, la “Metodología de Acercamiento Verde para la elaboración de Diagramas Verdes”, “Rombos y Pictogramas de Seguridad de los reactivos químicos”, “Tratamiento de residuos” y el “Principio de las 3R”.</i>
“8º Seminario de Materiales Peligrosos y Administración de Emergencias Químicas”	<i>En el marco del 20 Aniversario de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y con el objetivo de lograr una mayor capacitación, la alumna J.B. Sánchez Corrales asistió a este Seminario organizado por la PROFEPA y la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE).</i>
Actividades realizadas en los cursos LQG I y II	
Mesa debate	<i>Investigación y discusión de conceptos básicos de contaminación ambiental y como afectan nuestro entorno: lluvia ácida, inversión térmica, smog, efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático.</i>
Los 12 principios de Química Verde: sus antecedentes y significado.	<i>Conferencia presentada a inicios de cada semestre. Se discute con los alumnos una investigación previamente realizada sobre QV, sus principios y aplicaciones industriales, con ejemplos del “Certamen Presidencial a los Retos de la Química Verde”, (EPA-USA, 2013) Este premio es otorgado a la Industria e Investigación por trabajo sobresaliente desarrollado sobre síntesis, condiciones de reacción y diseño de sustancias químicas verdes.</i>
Acercamiento Verde	<i>Con base en la propuesta metodológica “Acercamiento Verde” planteada por Miranda y colaboradores (Miranda et al, 2011) se enseñó a los alumnos a elaborar “Diagramas Verdes” para realizar un análisis crítico sobre los procedimientos experimentales trabajados en el laboratorio.</i>
Planteamiento de un estudio de caso: Emergencia Química (Fuga de amoníaco)	<i>Este ejercicio se solicita a los estudiantes como parte de la evaluación final del curso, para que apliquen lo aprendido en el LQG sobre la filosofía de QV y propiedades de las sustancias. Deben poner de manifiesto su capacidad de toma de decisiones en situaciones que requieren pensamiento crítico.</i>

Tabla 40 Foros académicos en los que se han presentado los resultados del Proyecto Química verde y sostenibilidad en el ámbito educativo.

Nacionales	
2008 Cuautitlán, Estado de México, México.	<i>Curso de Introducción a la Química Verde. FESC-UNAM.</i>
2008 Mérida, Yucatán. México.	<i>Primer Congreso Nacional de Química Sustentable y 2º Congreso Nacional de Química en Microescala. Universidades Iberoamericana (UIA) y Autónoma de Yucatán (UAY).</i>
2008 a 2012 Diferentes Estados de la República Mexicana,	<i>Congresos Nacionales de Educación de la Sociedad Química de México.</i>
2011 y 2013 Guadalajara, Jalisco. México	<i>Congreso Nacional de Química Analítica.</i>
Internacionales	
2010 San Francisco, California, USA.	<i>230 ACS Meeting and Exposition. Chemistry for a sustainable world.</i>
2010 Ottawa, Canadá.	<i>3rd Internacional IUPAC Conference On Green Chemistry. Road to Greener Industry.</i>
2010 y 2012. Campeche, Campeche, México. Toluca, Estado de México, México.	<i>Convención de Profesores de Ciencias Naturales. (AMPCN). IX Convención Nacional y II Internacional. X Convención Nacional y III Internacional.</i>
2011 Teresina, Brasil.	<i>VI Encuentro de enseñanza de la química. Dentro de las actividades de la Olimpiada Iberoamericana de Química.</i>
2012 Barcelona, España.	<i>4th International Conference on Education and New Learning Technologies. EDULEARN 12.</i>
2013 San Carlos, Costa Rica	<i>VII Congreso de la Red Latinoamericana de Ciencias Ambientales.</i>

DISCUSION DE RESULTADOS

Todos los participantes en este Proyecto trabajaron de manera activa y entusiasta. Los estudiantes de SS que previamente habían participado en las EC lograron vincular su práctica profesional con una filosofía de trabajo ambientalmente amigable, cumpliéndose así el objetivo de lograr un beneficio para la comunidad y la sociedad.

La experiencia vivida al compartir los conceptos de Sostenibilidad y QV con los estudiantes de primer semestre, alumnos y profesores de secundaria, profesores de la ENP, CCH y profesores asistentes a los cursos impartidos en eventos académicos, hizo ver la imperiosa necesidad de buscar e implementar estrategias para facilitar la difusión de los conceptos mencionados, a fin de mostrar la importancia de la práctica de una Química cuyos productos sigan mejorando el nivel de nuestra sociedad, reduciendo y/o eliminando el uso procesos y productos químicos peligrosos.

Al terminar los Talleres impartidos a profesores, siempre se discutió con ellos la filosofía de trabajo planteada por la QV y la relación entre los diferentes momentos de las propuestas experimentales, los 12 Principios de la QV y las características de los experimentos realizados: miniescala, generación mínima de residuos y su adecuado tratamiento, uso de materiales y reactivos de uso cotidiano, seguridad en los experimentos planteados a los alumnos.

Los profesores participantes en los Talleres aplicaron el análisis del “Acercamiento Verde” a los experimentos que utilizan en su práctica docente, calificando que “tan verdes o limpios” son los procedimientos utilizados. Mostraron gusto y aceptación para adoptar esta metodología en sus cursos.

Al aplicar este ejercicio en el LQG se encontró que los estudiantes tenían dificultades para su realización. Tal dificultad fue atribuida a la falta de herramientas que facilitaran dicho análisis por lo que se elaboró un Formato que las incluyera. Estas herramientas son: los “12 Principios de Química Verde”, la “Metodología de Acercamiento Verde para la elaboración de “Diagramas Verdes”, los “Rombos y Pictogramas de Seguridad de los reactivos químicos”, el “Tratamiento de residuos” y el “Principio de las 3Rs”. Todo lo anterior a favor de una búsqueda cotidiana de la sustentabilidad en el área de la Química.

Con los alumnos del LQG se hizo énfasis en el cumplimiento de las Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL) y de las medidas de Higiene y Seguridad, haciéndoles valorar su importancia a fin de garantizar su aplicación en todos sus cursos experimentales dentro de la FQ y posteriormente en sus actividades profesionales en el campo de la industria y la investigación.

Los ejemplos que ilustran claramente la aplicación de una QV en los Estados Unidos de Norteamérica son ganadores del “Certamen Presidencial a los Retos de Química Verde”, premio que promueve la investigación y generación de tecnologías para el desarrollo de procesos de síntesis, condiciones de reacción y diseño de sustancias químicas verdes.

Considerando que la mayoría de los alumnos de secundaria y bachillerato no elegirán carreras con una orientación química, se decidió buscar e implementar estrategias educativas especiales para que todos ellos conciban a la Química como una Ciencia multidisciplinaria que puede dar solución a los problemas ambientales y de gran importancia para la vida por los benefactores que genera.

El exitoso desarrollo de este proyecto fue posible gracias al esfuerzo y alto grado de compromiso de todos los participantes, que cada día tenían mayor interés en el tema y se comprometieron con su buen desarrollo. Esto favoreció las relaciones personales y el intercambio de experiencias entre alumnos, profesores directivos, especialistas y organizadores de las instituciones con las que se trabajó.

Consideramos que los resultados y productos de este proyecto han sido de gran aceptación al ser utilizados en encuentros académicos y foros nacionales e internacionales relacionados con QV y Sostenibilidad, debido a que contienen una

visión y un lenguaje práctico, fáciles de ser aplicados en cursos de química básica de los diferentes niveles educativos.

La alumna J. B. Sánchez Corrales (estudiante de la carrera de QFB en la FQ) ha elegido el tema “*Química Verde y Sostenibilidad en el ámbito educativo*” como línea de Investigación encaminada a la realización de su proyecto de titulación de licenciatura.

CONCLUSIONES

Se cumplieron los objetivos de este Proyecto en el marco de los programas EC y SS de la FQ de la UNAM.

Se logró la difusión de los 12 Principios de la QV entre estudiantes de los niveles básico (secundaria), medio superior y de licenciatura, con la finalidad de lograr la práctica de una Química que cumpla con los requerimientos que permitan el desarrollo de una Civilización Sostenible.

Se desarrollaron estrategias de QV que pueden aplicarse en la enseñanza de los cursos experimentales de Química General de la FQ y de Química Básica en el nivel básico (secundaria) y nivel medio superior (preparatoria).

Se fomentó en los estudiantes el Protocolo de la QV, evidenciando cómo pueden utilizarse productos y llevarse a cabo reacciones y procesos que reduzcan o eliminen, en su origen, el uso y la generación de sustancias peligrosas.

Se inculcó en los alumnos, el hábito del análisis y reflexión de las propuestas experimentales que se realizan en los laboratorios, con miras a hacerlos conscientes de su responsabilidad ante el Medio Ambiente.

BIBLIOGRAFIA

Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green Chemistry. Theory and Practice*. Gran Bretaña:: Oxford University Press.

EPA, E. P. (2013). *El Certamen Presidencial sobre Química Verde*. Recuperado el 20 de 08 de 2013, de <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P1004H5K.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000%20Thru%202005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQField>

- FQ. (2013). *Facultad de Química*. Recuperado el 04 de Septiembre de 2013, de Estancias Cortas: http://www.quimica.unam.mx/cont_espe2.php?id_rubrique=23&id_article=444&color=
- FQ. (2013). *Facultad de Química*. Recuperado el 04 de Septiembre de 2013, de Servicio Social: http://www.quimica.unam.mx/lista.php?id_rubrique=29&id_article=1285&color=E6AD04&rub2=29
- Gutiérrez, O., & Mahmud, M. (2012). Educación para el desarrollo sustentable y la enseñanza aprendizaje de la Química. *Revista Electrónica REDINE-UCLA*, 35-48.
- Informe Brundtland. (1987). *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*. Recuperado el 18 de 08 de 2013, de ONU: <http://www.un-documents.net/our-common-future.pdf>
- Lancaster, M. (2002). *Green Chemistry. An Introductory Text*. RSC Paperbacks.
- Llano, & Dosal, M. (2012). Proceedings de la 4th International Conference on Education and New Learning Technologies. Edulearn 12. Challenges in the teaching of analytical chemistry for the future development of a sustainable chemistry. *Proceeding.* , 6237-6241. España.
- Llano, M., & Dosal, M. (2011). Introducción a la Química Analítica Verde en: Química Verde Experimental. . México: Edición UNAM.
- Llano, M., & Miranda, R. (2011). Química para un desarrollo sustentable. Anuario Latinoamericano de Química. 25-28.
- Miranda, R., Morales, M., Martínez, J., Laura, R.-S., Hernández, O., Arroyo, G., y otros. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? *Educación Química*, 240-248.
- Vázquez, A., & Manassero, M. A. (2006). El interés de los estudiantes hacia la química. *Educación Química*, 388-401.

Q.21.O. Difusión del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex/UNAM

¹Claudia Angélica Escobar López

¹Estudiante de maestría en Pedagogía en la UNAM

Correo electrónico: clauescobarlopez@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo parte del interés de promover y dar a conocer al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex/UNAM (En adelante CCIQS). El CCIQS es pionero en el país en varios sentidos; es el primero en ser construido conjuntamente por dos universidades: la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y también el primero en México que ha sido específicamente creado con el fin de generar conocimientos de frontera que permitan utilizar la Química sin deteriorar el medio ambiente.

El objetivo principal del CCIQS es la investigación, el desarrollo, el impulso y el fomento de la Química Sustentable. Se quiere propiciar un gran impacto en la industria de procesos químicos y un sustancioso impulso en el uso de productos de bajo impacto ambiental. Entre las líneas de investigación que se siguen para cumplir estos fines se encuentran los siguientes ejes: síntesis orgánica, síntesis inorgánica, fotoquímica, química-física y química teórica. Este Centro ofrece cursos de formación en posgrado, así como diversos cursos y seminarios para favorecer la formación de especialistas en esta área.

Se quiere hablar del CCIQS en este Congreso, con el afán de dar a conocer un área que merece toda la atención, no sólo de especialistas en química, sino de profesionistas de distintas áreas, para llegar cada vez a soluciones más completas a la crisis que estamos viviendo. En este sentido, el aporte pedagógico de este trabajo es el de constituirse como puente entre los asistentes al Congreso y el CCIQS. Para que los cambios buscados en la creación del CCIQS puedan llevarse a cabo, es necesaria una fuerte labor de divulgación. El primer paso es que la población esté enterada de su existencia y el siguiente es fomentar la participación desde distintos sectores.

Palabras clave: Química sustentable, CCIQS, UNAM, UAEMex, estudios de posgrado, investigación en química sustentable.

El presente trabajo surge de una inquietud que data del desarrollo de la tesis de licenciatura en Pedagogía de la que aquí suscribe; en ésta, se hizo el compromiso de favorecer la difusión y divulgación del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex/UNAM (en adelante CCIQS), ubicado en el Estado de México. Si bien la autora de esta ponencia no labora al interior del CCIQS, ha asumido el compromiso de dar a conocer este Centro de Investigación para promover sus actividades y contribuir con el impacto que se espera que tenga no sólo en México, sino a nivel internacional.

El presente trabajo tiene dos finalidades primordiales: dar a conocer por una parte la química sustentable y por la otra al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex/UNAM (en adelante CCIQS). Se considera importante enfocar las miradas de los participantes en el Congreso hacia este Centro debido a que hay un gran potencial para propiciar cambios en la forma en la que se utiliza la química en México y en Latinoamérica en la actualidad.

El CCIQS es pionero en el país en varios sentidos; es el primero en ser construido conjuntamente por dos universidades: la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y también el primero en México que ha sido específicamente creado con el fin de generar conocimientos de frontera que permitan utilizar la Química sin deteriorar el medio ambiente.

Desde hace más de 3 décadas la UAEMex y la UNAM han tenido una importante relación en el área de Química, especialmente a través del Instituto de Química de la UNAM y la Facultad de Química de la UAEMex. Esta colaboración mutua propició la creación y el desarrollo del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. La idea primigenia de construir este Centro provino de la UNAM, pero es finalmente la UAEMex quien realiza el mayor aporte económico y académico y quien se encarga de su administración. Además, se estima que en un plazo de 10 años, cuando el CCIQS se encuentre consolidado, la UNAM se retirará y el Centro quedará íntegramente en manos de la UAEMex.

La creación del CCIQS adquirió un carácter oficial cuando se firmó un convenio de colaboración el 24 de mayo de 2007 por el Dr. Juan Ramón de la Fuente y el Dr. José Martínez Vilchis, entonces rectores de la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad Autónoma del Estado de México respectivamente. Se inauguró el martes 9 de septiembre de 2008 con el actual rector de la UNAM, el Dr. José Narro y el Dr. José Martínez Vilchis.

Es un ejemplo importante de la vinculación que puede existir entre las universidades de México. La UNAM demuestra, en acciones como ésta, que se puede convertir en un importante apoyo para el desarrollo de las universidades de los estados.

Se encuentra ubicado en la Carretera Toluca Atlacomulco, Kilómetro 14.5 Tlachaloya en Toluca, México. El CCIQS cuenta con 15 mil metros cuadrados de superficie, ocho mil de construcción. La estructura arquitectónica del Centro está compuesta por tres edificios de tres niveles cada uno en los que se han distribuido 17 laboratorios, 7 aulas,

23 cubículos para investigadores, 2 talleres y 3 almacenes, 6 áreas de apoyo académico, planta de emergencia, estacionamiento y cafetería.

Cada uno de estos laboratorios está equipado con la mejor tecnología en cromatografía, espectrometría de masas, difracción de Rayos X, resonancia magnética nuclear, etc. Esta tecnología le permite a los investigadores y estudiantes que lo conforman trabajar todas las áreas de la química: Química Analítica, Teórica, Orgánica, Inorgánica e Ingeniería Química.

El objetivo principal del CCIQS es la investigación, el desarrollo, el impulso y el fomento de la Química Sustentable. Se quiere propiciar un gran impacto en la Industria de procesos químicos y un sustancioso impulso en el uso de productos de bajo impacto ambiental. Entre las líneas de investigación que se seguirán para cumplir estos fines se encuentran los siguientes ejes: síntesis orgánica, síntesis inorgánica, fotoquímica, química-física y química teórica.

Es importante la ubicación geográfica del CCIQS, pues le permite atender a 1,800 empresas del ramo químico y 14,170 de la rama de alimentos y bebidas que se encuentran en el Estado de México. Se espera que el vínculo con estas empresas sea estrecho y que además se atienda también a la Industria nacional.

Se espera que tenga un fuerte impacto en la forma de llevar a cabo los procesos químicos en la industria mexicana, pues es el primer centro especializado en Química Sustentable en México. Esta rama del saber busca constituirse como una alternativa para generar procesos químicos amistosos con el medio ambiente, lo que implica llevar a cabo acciones responsables con el mundo y aminorar el impacto de los problemas ambientales que de una u otra manera la química ayudó a propiciar.

La creación de la Química Sustentable se encuentra enmarcada en el contexto de dos conceptos fundamentales: el desarrollo sustentable y la sustentabilidad. El desarrollo sustentable es aquel que eleva la calidad de vida de las personas, es equitativo y justo y no compromete la vida de generaciones futuras; y la sustentabilidad, es un nuevo paradigma, una postura ante la vida y la forma de vivir, en la que se tome en cuenta el equilibrio ecológico, la equidad de género, el equilibrio entre los ecosistemas y la demografía, la distribución equitativa de riquezas, entre muchas otras necesidades que mejorarían la vida tanto de los seres humanos como de los seres vivos en general.

Es bien sabido que la química tiene una enorme incidencia en nuestras vidas cotidianas y ha moldeado una parte importante de nuestra forma de vida y de organización. La mayoría de los objetos que utilizamos han tenido en alguna de sus etapas de producción un proceso químico. Gracias a la química y a la tecnología se ha aminorado el esfuerzo necesario para realizar actividades que antes resultaban prácticamente imposibles.

Estos beneficios han tenido cierto costo, tanto en los ecosistemas naturales como en los asentamientos humanos. Por ejemplo, existe contaminación química en el agua cuyas causas pueden encontrarse en las escasas medidas que se toman para evitar

que ésta llegue a los ríos, mares y lagos. Es cierto que la industria juega un importante papel en la degradación de la calidad del agua, pero no es un problema exclusivo de ésta, también las actividades cotidianas de las personas contribuyen en gran medida. Cerca del 50% del aceite vertido en las aguas del mundo proviene del desecho descuidado de aceite usado, en coladeras y en la tierra¹. También es cierto que “se utilizan más de 1 millón de sustancias químicas de uso común en todo el mundo combinadas en diferentes productos comerciales y sólo algunos pocos tienen un riguroso control sanitario. Cada año más de 1 millón de personas muere o queda discapacitada por exponerse a productos tóxicos y se sabe que tan sólo los plaguicidas ocasionan entre 1 y 4 millones de intoxicaciones por año” (Grana, Roberto C. *et. al.* 1997. p. 83). Este es, pues, un problema de toda la sociedad y no sólo de los industriales o de los especialistas en química.

A través de la química sustentable es posible reducir estos costos. Una de las funciones principales de este campo emergente de la química es utilizar procesos “amistosos con el medio ambiente”. Idealmente, la investigación en esta área permitirá realizar procesos que no produzcan desechos y que ahorren energía, que lleven al mínimo el uso de químicos tóxicos y peligrosos, así como que reduzcan el uso de materiales inflamables y altamente reactivos (Matlack, 2001).

La química sustentable, también conocida como química verde o química sostenible, es una alternativa para llegar a la sustentabilidad desde la ciencia, que debe ser complementada con otros esfuerzos desde distintos sectores; presenta la posibilidad de mejorar los ecosistemas naturales y los asentamientos humanos sin tener que cambiar completamente el estilo de vida que ahora tenemos.

Si bien las empresas tienen un papel fundamental en la puesta en marcha de acciones que nos acerquen a la sustentabilidad, las personas, en tanto consumidores, tenemos una gran responsabilidad también. Una educación para el consumidor, les permite a las personas darse cuenta del verdadero valor de los productos que compran. Es una práctica común de los consumidores elegir sus productos “porque pueden pagarlos” o basándose en la moda. Así, una persona puede comprar una camioneta sin preocuparse por la eficiencia del motor y del impacto que ésta tendrá en el medio ambiente, sólo porque está de moda o es cara y puede costearla.

Para el consumidor promedio, sobre todo en los países industrializados, la abundancia de bienes es un hecho. Por ejemplo, en los supermercados se fomenta esta ilusión cuando los consumidores se encuentran en pasillos llenos de toda clase de productos, y en los que no son asequibles “a simple vista” los verdaderos costos de esta ilusión de plenitud. Los procesos necesarios para llevar los productos al supermercado provocan un impacto tanto en el medio natural como el social, tal vez a miles de kilómetros de distancia, este impacto generalmente es desconocido por el consumidor.

¹ Este dato proviene de un estudio realizado en el *Lindsay Museum*, ubicado en Walnut Creek California y se refiere al aceite usado derramado por autos, fertilizantes de jardín y pesticidas.

Es también necesario que además de un control de los productos se dé a conocer información referente a las consecuencias de nuestras actividades cotidianas, y que las personas se acerquen a esta información. La participación de la sociedad es necesaria.

El consumidor tiene la última palabra. En este sentido la educación ambiental para la sustentabilidad también puede jugar un papel importantísimo. Para que esto se lleve a cabo, también se volverá necesario crear un sistema mediante el cual los consumidores puedan saber cuáles productos han sido elaborados de formas sustentables y cuáles no. El riesgo en este aspecto es que las instituciones dedicadas a informar al consumidor se dejen influenciar por las presiones de las empresas.

Los problemas ambientales son ahora bastante publicitados; sin embargo, hace falta que sectores clave tomen acciones responsables. Los temas de protección al medio ambiente son ahora mucho más conocidos que hace unos años. Cada vez hay más voces que denuncian que nuestra manera de vivir tiene un impacto negativo, tanto en nuestro entorno como en el medio ambiente natural. Esta es una enorme ventaja, pues puede empatarse con los intereses de las corporaciones: si los consumidores dejan de comprar productos dañinos para el medio ambiente, las empresas deberán adaptarse a las nuevas necesidades y emplear medios de producción sustentables.

Se ha hablado del CCIQS y de la química sustentable, con el afán de dar a conocer un área que merece toda la atención, no sólo de especialistas en química, sino de profesionistas de distintas áreas, para llegar cada vez a soluciones más completas a la crisis que estamos viviendo. En este sentido, el aporte pedagógico de este trabajo no va más allá de constituirse como puente entre los asistentes al Foro y la química sustentable y el CCIQS. Para que los cambios buscados en la creación del CCIQS puedan llevarse a cabo, es necesaria una fuerte labor de divulgación. El primer paso es que la población esté enterada de su existencia y el siguiente es fomentar la participación desde distintos sectores.

BIBLIOGRAFÍA

- Anastas, P., & Warner., J. (2000). Green Chemistry Theory and Practice. Estados Unidos de América:: Oxford Univ. .
- González Gaudiano, É. (2007). Educación ambiental: trayectorias, rasgos y escenarios. . (Plaza, & Valdéz., Edits.) México.
- González, É. (2007). La educación frente al desafío ambiental global. Una visión Latinoamericana. (Plaza, & Valdés., Edits.) México: CREFAL.
- Grana, R. C., & otros., y. (1997). Ecología y calidad de vida. Sociedad y naturaleza. Argentina: Espacio. .
- Kramer, F. E. (1994). Educación ambiental para el desarrollo sostenible. Madrid: Catarata. 2003.
- Matlack, A. (2001). Introduction to Green Chemistry. Estados Unidos de América: Marcel Dekker. .
- Rodríguez Hernández, F. (s.f.). Condiciones de vida en el Estado de México. Evolución en la década de los 80. . México: El Colegio Mexiquense. .
- Sireau Romain, A. (1989). Educación y medio ambiente. . *Conocimientos básicos*. . España: editorial popular: UNESCO, OEI. .

Q.22.O. Generación de materiales de alto valor agregado a partir de los residuos del cultivo e industrialización de la piña

¹Karla Ramírez Amador, ¹Marianelly Esquivel Alfaro, ¹Patricia Alvarado Aguilar,
¹Guillermo Jiménez Villalta, ¹Milton Vindas Vargas, ^{1,2}José Vega Baudrit

¹ *Laboratorio de Polímeros, Escuela de Química, Universidad Nacional, Costa Rica*

² *Laboratorio Nacional de Nanotecnología, LANOTEC, CONARE, Costa Rica*

* e-mail: kramirezamador@gmail.com

En Costa Rica el cultivo de la piña, en los últimos años, ha tenido gran auge y ha llegado a ser una importante fuente de divisas como fruta de exportación, representando en el 2012 más de 1,8 millones de toneladas de producto exportado. (PROCOMER, 2013). Durante su cultivo e industrialización se generan una serie de desechos dentro de los cuales se encuentran la corona, las cáscaras y el rastrojo (hojas y tallo).

Específicamente en el cultivo de la piña, se ha estimado que se generan al año aproximadamente 2 millones de toneladas de rastrojo, ocasionando grandes problemas ambientales debido a la proliferación de la mosca pañera y a la utilización de herbicidas tóxicos para desecarlo e incinerarlo. Respecto a su industrialización, a nivel nacional, la mayor parte de la producción de esta fruta es consumida como fruta fresca, sin embargo el comercio mundial constituye mayormente productos procesados ya sea enlatados, como jalea o como jugo, generando desechos que constituyen entre un 50% y un 65% de la fruta, de los cuales el 12% es la corona, 9% tallo y 32% cáscara.

En respuesta y como una alternativa a estos problemas ambientales, nace la iniciativa, de darle a estos residuos un uso integral, generando nuevos materiales con diversas aplicaciones. En específico, el rastrojo de piña presenta las ventajas de disponibilidad, diversidad y renovabilidad de las fibras, así como el bajo consumo energético en su fabricación, los costos competitivos y su baja densidad. Por estas razones se presenta como una buena opción para la elaboración de materiales compuestos, los cuales se forman a partir de la combinación de una matriz (termoplástica o termoestable) y un material sólido que funciona como refuerzo (que puede ser natural o sintético), además de una interfase entre ambos componentes.

Dentro de las fibras sintéticas utilizadas a nivel industrial, se encuentra la fibra de vidrio, sin embargo, presenta desventajas asociadas tales como la abrasión en equipos, altos costos energéticos y la dificultad para su reciclaje. Por su parte, en los últimos años, se ha investigado en la utilización de fibras naturales como refuerzo en matrices termoestables como por ejemplo el sisal, el abacá, henequén, coco y yute, obteniendo materiales con muy buenas propiedades y en la mayoría de los casos a un menor precio. (Arribas, Navarro, & Rial, 2001), (Kuruvilla, Sabu, Pavitharan, & Brahmakumar, 1993)

Las propiedades mecánicas de este tipo de materiales compuestos se pueden modificar de varias maneras: seleccionando el material matriz de mejor tenacidad, mejorando la interfase entre los componentes, orientando y mejorando la dispersión de las fibras, mejorando la relación de aspecto (relación longitud/diámetro) de las fibras de refuerzo, optimizando el tamaño de fibra y el porcentaje de composición de cada material (Rodríguez, 2000.).

En el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional de Costa Rica, se ha investigado el refuerzo de matrices poliméricas como el poliuretano, polipropileno, polietileno y poliestireno con fibras obtenidas del rastrojo de piña. Específicamente, se ha reforzado una resina poliéster insaturada comercial (Polyser 3000-1), el cual es un monómero de estireno a la cual se le evaluó variables como el porcentaje y longitud de las fibras, así como la caracterización de la interfase fibra/ matriz por medio de un análisis de superficie de fractura. Esto permitió relacionar propiedades mecánicas, físicas y morfológicas del material, de acuerdo al tipo de unión fibra - matriz existente para explicar el grado de reforzamiento del material. (Quesada & otros, 2005)

Se realizó la caracterización tanto de la matriz polimérica sin reforzar como reforzada con porcentajes en masa de fibra de 5, 10, 15 y 20%, manteniendo una longitud de fibra constante, se evaluaron los efectos del contenido de fibra sobre la densidad y la resistencia a la flexión en tres puntos, la longitud y contenido de fibra sobre la resistencia a la ruptura, además de la adhesión fibra/ matriz por análisis de la superficie de fractura. (Quesada & otros, 2005)

A bajos porcentajes de fibra se observa que no existe una variación considerable en la densidad. A partir de un contenido del 20% de fibra en masa se observa una mayor variación. El grado de reforzamiento obtenido con la introducción de fibras de rastrojo de piña en la matriz de resina poliéster puede ser analizado por la fuerza de resistencia a la ruptura por tensión presentada por el material compuesto. (Quesada & otros, 2005)

Se puede observar que la resistencia a la ruptura pasa por un máximo a tamaños cercanos a 1 mm y luego disminuye; siendo la longitud promedio de fibra de 1 mm la que le da al material mejores propiedades. A longitudes de fibra menores a la longitud óptima de refuerzo, la transferencia de esfuerzo de la matriz a las fibras es mucho menor; y en el caso de longitudes mayores, la transferencia de esfuerzo es insuficiente debido a las mayores interacciones fibra con fibra. (Quesada & otros, 2005)

La resistencia a la ruptura por tensión de muestras obtenidas, es también dependiente del contenido de fibra, para los materiales analizados con una longitud de fibra constante de 1 mm, esta propiedad tiene un leve incremento con un contenido de 10% pero a mayores porcentajes disminuyen las propiedades de tensión del material compuesto. Lo anterior puede explicarse debido que a concentraciones de fibra superiores al 10%, se pueden presentar problemas en la dispersión de las fibras e interacciones fibra con fibra. (Quesada & otros, 2005)

Además, Pothan y colaboradores mencionan que los extremos de las fibras actúan como generadores de concentración de esfuerzos, los cuales podrían generar micro

grietas que rompen el material al ser sometidos a un esfuerzo (Pothan, Thomas, & Neelakantan, 1997).

En cuanto al comportamiento de los materiales compuestos de piña-poliéster bajo fuerzas de flexión y diferentes contenidos de fibra, se observa una disminución en la tensión máxima de flexión que presentan estos materiales con respecto a la matriz de poliéster ($122,4 \pm 0,3$ MPa). Sin embargo, la capacidad del mismo para resistir una carga en términos de deformación antes de romperse va en aumento conforme aumenta el contenido de fibra, lo cual puede ser una propiedad importante en la aplicación final de un producto de este tipo. (Quesada & otros, 2005)

En la figura 1 se muestran gráficamente los resultados, anteriormente mencionados:

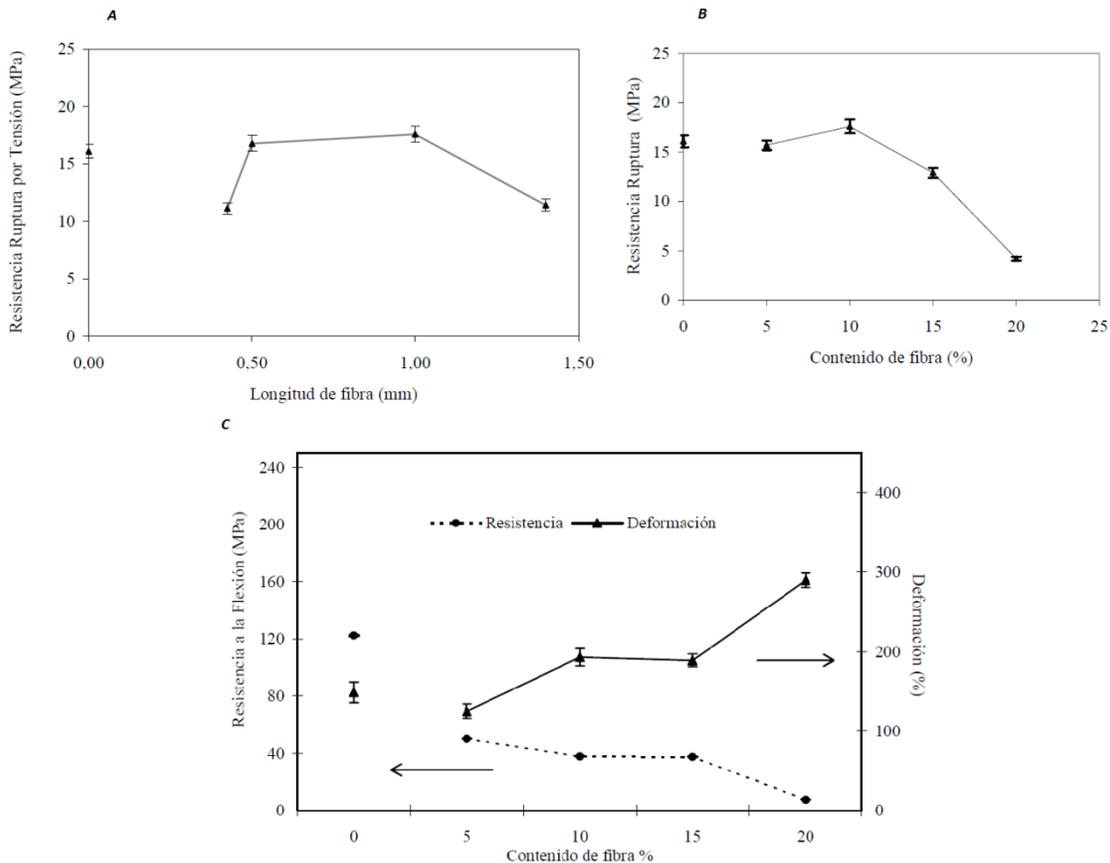


Figura 61. Relación de la resistencia a la ruptura con la longitud de fibra para poliésteres con contenido de 10% de fibra. B. Relación de la resistencia a la ruptura con el porcentaje de fibra para poliésteres con longitud de fibra de 1 mm. C. Relación de la resistencia a la flexión y porcentaje de deformación con el porcentaje de fibra para poliésteres con longitud de fibra de 1 mm. (Quesada & otros, 2005)

Por su parte, las cáscaras de piña se han utilizado para producir azúcares de alto valor agregado como la xilosa a partir de la fracción hemicelulósica del desecho, la cual mediante fermentación se utiliza para producir xilitol, un polisacárido usado como sustituto de la sacarosa.

En la actualidad, el xilitol es obtenido a gran escala únicamente por procesos químicos, que constan de la hidrogenación de la xilosa obtenida a partir de hidrólisis ácida del xilano presente en los materiales lignocelulósicos. La xilosa es también conocida como el azúcar de la madera, su fórmula molecular es $C_5H_{10}O_5$ y está ampliamente distribuida en la naturaleza. (Merck & Co. , 1996)

La principal desventaja que presentan estos procesos químicos es su alto costo debido a que requiere de muchas separaciones y pasos de purificación consecutivos para remover los otros azúcares y productos de reacción; de una forma comparativa la producción de xilitol es diez veces más cara, que la producción de sacarosa o sorbitol. (Mussatto & Conceição, 2002)

Una alternativa menos costosa y que puede ser utilizada a escala industrial, aprovechando residuos agrícolas y forestales es la producción biotecnológica de xilitol, la cual consiste en la utilización de la xilosa producida de la fracción hemicelulósica de dichos desechos. Este proceso se realiza principalmente con especies *Candida genus*, que pueden convertir la D-xilosa a xilitol debido a que tienen la enzima xilosa-reductasa. (Ooi, Le, & Markuszewski, 2002)

La hidrólisis de la fracción hemicelulósica de las cáscaras de piña se realizó con H_2SO_4 al 2, 4 y 6% a 98 °C, tomando muestras entre los 0 y 350 minutos, obteniendo además de xilosa, glucosa, furfural y ácido acético, los cuales son inhibidores potenciales de la posterior fermentación para la obtención de xilitol.

El furfural, formado a partir de la degradación de las pentosas, ejerce un efecto tóxico debido a que al ser un aldehído, es un compuesto químicamente reactivo que puede formar compuestos con moléculas biológicas como lípidos, proteínas y ácidos nucleicos, produciendo una disminución en la eficiencia de los microorganismos de fermentación. (Oliva, 2003).

La presencia de ácido acético, procedente de la hidrólisis de los restos acetilos de la hemicelulosa, a relativas altas concentraciones inhibe el crecimiento del microorganismo que produce el xilitol y por lo tanto podría impedir o prevenir un siguiente paso de fermentación porque se puede introducir en las membranas celulares y disminuir el pH intracelular afectando el metabolismo de los microorganismos. (Aguilar, Ramírez, Garrote, & Vázquez, 2002)

Por otra parte, la producción de xilitol, se puede ver afectada por la presencia de altas concentraciones de glucosa, producto del rompimiento de las hexosas hemicelulósicas y de las moléculas de celulosa, porque ésta provoca una represión catabólica sobre las enzimas xilosa reductasa y xilitol deshidrogenada que son de vital importancia en la bioconversión xilosa-xilitol. (Martínez, Villarreal, Almeida, Solenzal, Canilha, & Mussato, 2002)

Por el contrario, si la concentración de glucosa presente en el medio es baja y también hay presencia de ácido acético, la glucosa contribuye a minimizar el efecto tóxico causado por el ácido durante el metabolismo de la xilosa. (Martínez, Villarreal, Almeida, Solenzal, Canilha, & Mussato, 2002)

En el cuadro 1 se presenta la mayor concentración obtenida bajo las condiciones mencionadas de hidrólisis, con una menor cantidad de productos secundarios como el furfural y la glucosa y una mayor proporción de xilosa.

Cuadro 3. Composición del hidrolizado hemicelulósico obtenido de cáscara de piña variedad MD2. (Ramírez, 2007)

Materia Prima	Ácido	T ° C	[H⁺] (%)	X (g/L)	G (g/L)	AA (g/L)	F (g/L)
Cáscara piña			2	24,27	2,57	7,91	0,36
	H ₂ SO ₄	98	4	25,31	3,59	8,95	0,84
			6	24,97	4,75	11,05	1,18

Dónde: T = temperatura; [H⁺] = concentración de H₂SO₄; X = concentración de xilosa; G= concentración de glucosa; AA= concentración de ácido acético y F = concentración de furfural.

Por su parte, del jugo de cáscara de piña, se pueden obtener dextranos, que son productos de la fermentación mediante cepas bacterianas ácidos lácticos y que tiene varias aplicaciones específicas desde las industrias de alimentos, cosméticos, productos farmacéuticos hasta las industrias de perforación petrolera.

Muchas bacterias ácido lácticas emplean grandes enzimas glucosiltransferasa (GTF) extracelulares para la síntesis de α -glucanos de alto peso molecular a partir de sacarosa (Kralj, Van Geel-Schutten, Dondorff, Kirsanovs, Van Der Maarel, & Dijkhuizen, 2004). *Leuconostoc mesenteroides* es una de estas especies bacterianas cuya presencia es natural en alimentos fermentados y que es conocida por producir dextrano. (Shamala & Prasad, 1995).

El dextrano es un homopolisacárido extracelular bacteriano (Monsan & otros, 2001), compuesto de una cadena linear de residuos glucosilo, todos ellos unidos a través de enlaces glucosídicos $\alpha(1\rightarrow6)$ y por varios enlaces ramificados $\alpha(1\rightarrow2)$, $\alpha(1\rightarrow3)$ y $\alpha(1\rightarrow4)$ (Seymour & Knapp, 1980). Este es sintetizado por la enzima dextransacarasa, la cual es una glucosiltransferasa que cataliza la transferencia de los residuos de glucosilo de la sacarosa al polímero de dextrano y libera fructuosa. (Hehre, 1951).

La estructura exacta de cada tipo de dextrano depende del grado de ramificación, que implica a los enlaces $\alpha(1,2)$, $\alpha(1,3)$ y $\alpha(1,4)$ y esto a su vez depende de la cepa microbiana específica y, por tanto, de la especificidad de la dextransacarasa implicada (Jeanes, 1954).

En esta investigación, se utilizó el jugo de piña proveniente de cáscaras residuales de industrias frutales como sustrato en fermentaciones, para estudiar el crecimiento de una cepa de *L. mesenteroides* para la producción de dextrano, y además se analizó el crecimiento de esta bacteria en medios de sacarosa sintético realizando fermentaciones bajo tres tratamientos de temperatura (25°C, 30°C y 35°C) con el objetivo de determinar la cinética y el rendimiento de la cepa en la producción de dextrano en cada tratamiento y el rango de peso molecular del dextrano sintetizado.

La cepa mutada fue suministrada por la Universidad de la República Oriental del Uruguay. La fermentación en los biorreactores se llevó a cabo a tres diferentes temperaturas (25°C, 30°C y 35°C) a un volumen de 3 L con medio sintético (sacarosa 20 g/L). El inóculo se adicionó de forma estéril a cada biorreactor con agitación de 150 rpm y pH de 5,5 para favorecer la actividad enzimática. Para cada fermentación, se establecieron tiempos de muestreo a las 0, 4, 8 y 24 h, se determinó la densidad óptica por espectrofotometría, el perfil de azúcares (sacarosa, fructosa, glucosa) y el contenido de etanol por HPLC para cada muestra. El medio de jugo de cáscara de piña consistió en una dilución de 10^{-1} de jugo aséptico extraído de la cáscara (3,56° brix, pH 6,21), realizada con agua destilada estéril, y se le adicionó 7 g/l de extracto de levadura al medio y se ajustó su pH a 5,5. El medio fue inoculado en un biorreactor de 3 L de volumen con un inóculo al 10%, y la corrida fue a 30°C, 150 rpm, controlando el pH con NaOH.

El dextrano obtenido, fue centrifugado y extraído mediante precipitación con etanol frío, para un posterior proceso de secado. Al material seco, se le determinó su peso molecular promedio por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Las fermentaciones bajo diferentes regímenes de temperatura en medio sintético tomaron aproximadamente 24 h para consumir la sacarosa presente. Se determinó el perfil de azúcares a diferentes tiempos de fermentación y la concentración de etanol para evaluar el comportamiento del microorganismo en medio sintético; los resultados se muestra en la figura 2.

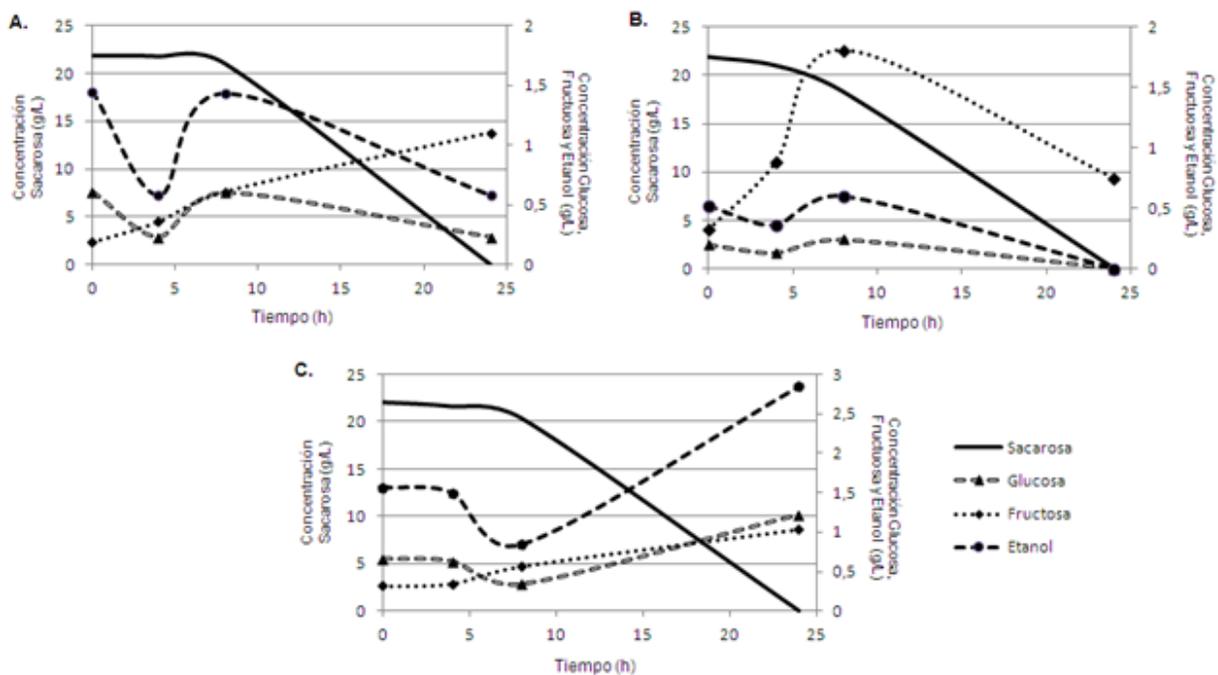


Figura 62. Cinética de fermentación de la bacteria *L. mesenteroides* en biorreactor de 7 L con medio sintético (20 g/L de sacarosa y 7 g/L de extracto de levadura) a diferentes temperaturas. A. Cinética a 25°C; B. Cinética a 30°C; C. Cinética a 35°C.

A las 8 h de la fermentación, se observa que a 30°C se consumió una mayor cantidad de sacarosa en comparación con las fermentaciones corridas a 25 y 35°C, además se observa una mayor producción de fructuosa por parte de la bacteria, y menores concentraciones de glucosa y etanol. Esto indica que a la temperatura de 30°C, se da una mayor actividad enzimática puesto a que hay una mayor liberación de glucosa producto del rompimiento enzimático de la sacarosa; la concentración de glucosa es menor a la de fructuosa porque la dextransacarasa emplea monómeros de glucosa en la polimerización del dextrano. El metabolismo de la glucosa producida por el microorganismo produce ácido láctico, CO₂ y etanol, por lo que el menor volumen de etanol a 30°C señala que la glucosa se está utilizando en menor proporción a esa temperatura para el metabolismo y la disponibilidad de glucosa para la síntesis de dextrano podría ser mayor en esas condiciones. A las 24 horas de fermentación, en las tres condiciones de temperatura, no se observa una alta concentración de glucosa y fructuosa, debido a que el microorganismo no cuenta con una fuente de carbono para mantener su crecimiento, puesto que la sacarosa se ha agotado, y procede a utilizar estos azúcares.

Con respecto a los resultados de peso seco de dextrano, se obtuvo una mayor producción en las fermentaciones a 25°C (1,71 g/L) y a 30°C (1,95 g/L) comparado a una temperatura de 35°C (0,09 g/L), demostrando también que variaciones en el rango de temperatura de fermentaciones con esta cepa bacteriana afectan directamente la síntesis del producto de interés. El dextrano producido a 30°C mostró un pico más pronunciado en los análisis por GPC, y en todos los casos el rango de peso molecular fue mayor a los 80 kDa, considerado un dextrano de un alto peso molecular.

CONCLUSIONES

Las fibras de rastrojo de piña sin tratamiento químico extraídas por técnicas mecánicas han demostrado cierta potencialidad para ser utilizadas como refuerzo. Dada la resistencia a la tensión presentada por el material compuesto elaborado y su apariencia, podría ser utilizado en la elaboración de mesas o escritorios, en donde la resistencia para su desempeño no es tan elevada, mientras que el bajo peso y costo pueden ser una ventaja.

Debido al alto contenido de xilano, los desechos de cáscara de piña, son residuos potenciales para la obtención de xilosa bajo condiciones sencillas de hidrólisis, proporcionando un mayor valor agregado a este tipo de materiales lignocelulósicos producto del procesamiento industrial de la piña.

Mediante la fermentación a 30°C del jugo obtenido de desechos de cáscara de piña, se obtienen las condiciones ideales para la producción de dextranos por la cepa de *L. mesenteroides*. Además, el jugo de cáscara de piña, la cual es un residuo agroindustrial, demostró ser un medio factible como sustrato para las fermentaciones porque la cinética de crecimiento bacteriano mostró ser similar a la del medio sintético de sacarosa.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar, R., Ramírez, J., Garrote, G., & Vázquez, M. (2002). Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Food Engineering.*, 55, 309-318.
- Arribas, J., Navarro, J., & Rial, C. (2001). "Compuestos de polipropileno reforzado con fibras vegetales. Una alternativa ecológica para la industria del automóvil". *Revista de Plásticos Modernos*, 81, 467.
- Hehre, E. J. (1951). Enzymatic synthesis of polysaccharides: a biological type of polymerization. *Adv. Enzymol.*, 11, 297.
- Jeanes, A. (1954). Preparation of dextrans from growing *Leuconostoc* cultures. *Methods Carbohydrate Chemistry*, 5, 118–126.
- Kralj, S., Van Geel-Schutten, G. H., Dondorff, M. M., Kirsanovs, S., Van Der Maarel, M. J., & Dijkhuizen, L. (2004). Glucan synthesis in the genus *Lactobacillus*: isolation and characterization of glucansucrase genes, enzymes and glucan products from six different strains. *Microbiology*, 150, 3681–3690.
- Kuruvilla, J., Sabu, T., Pavitharan, C., & Brahmakumar, M. (1993). "Tensile Properties of Short Sisal Fiber-Reinforced Polyethylene Composites". *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1731 .
- Martínez, E., Villarreal, M., Almeida, J., Solenzal, A., Canilha, L., & Mussato, S. (2002). Uso de diferentes materias primas para la producción biotecnológica de xilitol. *Ciencia y Tecnología de Alimentos.*, 3, 295-301.
- Merck & Co. . (1996). The merck index. Estados Unidos: Chapman and Hall.
- Monsan, & otros, y. (2001).
- Mussatto, S., & Conceição, I. (2002). Produção biotecnológica de xilitol a partir de palha de arroz. *Biotecnología Ciencia & Desenvolvimento*, 28, 34-39. .
- Oliva, J. (2003). Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre *kluveromyces marxianus*. Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas, Departamento de Microbiología de la Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- Ooi, B., Le, T., & Markuszewski, B. (2002). The effects of glucosa on the yeast conversión of xylose into xylitol by *C. Guilliermondii* and *C. Tropicalis*. *Electronic Journal of Environmental. Agricultural and Food Chemistry*.

Pothan, L., Thomas, S., & Neelakantan, N. (1997). "Short Banana Fiber Reinforced Polyester Composites: mechanical, Failure and Aging Characteristics". *J. Reinforced Plastics & Composites*, 16, 756. .

PROCOMER. (2013). *Exportaciones de piña del año 2009 al primer semestre del 2013*. . Recuperado el 17 de 09 de 2013, de <http://procomer.com>.

Quesada, & otros, y. (2005).

Quesada, K. (2003). Utilización de rastrojo de piña (ananas comosus) como refuerzo de una resina poliéster comercial. *Tesis de Licenciatura en Química Industrial*, 1- 2. Heredia, Costa Rica.: Escuela de Química de la Universidad Nacional.

Ramírez, K. (2006). Determinación de los valores de los parámetros cinéticos de la producción de xilosa a partir de hidrólisis ácida de cáscaras de piña (Ananas comosus). *Tesis de Licenciatura e Química*. Heredia, Costa Rica: Escuela de Química de la Universidad Nacional.

Rodríguez, C. (2000.). Estudios de Compatibilidad de Plásticos Reforzados con Fibras Lignocelulósicas. 1-7 . Universidad de los Andes. Departamento de Ingeniería Mecánica.

Seymour, F. R., & Knapp, R. D. (1980). Structural analysis of dextrans from strains of *Leuconostoc* and related genera, that contain 3-O-a-D-glucosylated-D-glucopyranosyl residues at the branched points or in consecutive, linear position. . *Carbohydr Res*, 81, 105–129.

Shamala, T. R., & Prasad, M. S. (1995). Preliminary studies on the production of high and low viscosity dextran by *Leuconostoc* spp. *Process Biochemistry*, 30, 237–241.

**Q.23.P. Optimización de los desechos municipales
estableciendo las condiciones óptimas *in situ* de remoción
química de nitrógeno amoniacal en los lixiviados
Optimization of municipal waste by establishing the optimal
in situ conditions for chemical removal of ammoniacal
nitrogen in leachates**

Aguilar López, J.A.; Fernández Naranjo, A.G.
Jaén Jiménez, J.C.; Soto Fallas, R.M.

Laboratorio de Productos Naturales y Ensayos Biológicos (LAPRONEB), Escuela de
Química, Universidad Nacional de Costa Rica
fdz_naranjo@hotmail.com

RESUMEN

En Costa Rica se utilizan los rellenos sanitarios y los botaderos a cielo abierto para la disposición de los Residuos Sólidos Municipales (RSM), siendo las provincias de Limón, Puntarenas y Guanacaste las que menos utilizan los rellenos sanitarios. En esos lugares, dichos residuos producen líquidos de percolación, producto de la descomposición de los desechos y de su combinación con otras fuentes de agua, para formar lixiviados que poseen una alta carga de materia orgánica, nitratos-amonio y metales, convirtiéndolos en una importante fuente de contaminación.

Se conocen diversos métodos para la remoción de nitrógeno amoniacal de los lixiviados, eligiéndose el método de precipitación, que se basa en la formación de un precipitado de sales compuestas por $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$, a pH alcalino, los cuales logran rendimientos mayores al 90% en la remoción de amonio (Kim, Ryu, Kim, Kim, & Lee., 2006); es factible, útil, y el sedimento puede emplearse como fertilizante multinutriente. (Li & Zhao., 2003).

El tratamiento que se utilizó es la adición de los agentes precipitantes en alícuotas del lixiviado (por quintuplicado), a valores de pH de 10.0, 7.0 y 3.8, utilizando NaOH para regular el pH; **con** y **sin** agitación. Luego se cuantificó $\text{NH}_4^+\text{-N}$ presente en el lixiviado para calcular la cantidad estequiométrica de MgCl_2 y Na_2HPO_4 . Después, las muestras se filtraron al vacío, el sólido obtenido se secó en la estufa a 105°C y el líquido obtenido se llevó a pH ácido con HCl concentrado (pH=2.5 aproximadamente). La cuantificación del ion amonio en todos los casos se llevó a cabo por medio del método espectrofotométrico del fenato.

La concentración inicial de amonio fue de 497 ± 14 mg/L NH_4^+ -N, para las muestras tratadas con agitación, y de 354 ± 12 mg/L NH_4^+ -N para los tratamientos sin agitación. Los tratamientos más efectivos fueron aquellos realizados con agitación y a pH=10, donde se obtiene un 97% de remoción de amonio.

Palabras clave: Lixiviados, Amonio, Remoción.

ABSTRACT

In Costa Rica are used landfills and open dumps for disposal of Municipal Solid Waste (MSW), the provinces of Limón, Puntarenas and Guanacaste are those which least use landfills. In those places, the waste produce percolation fluids, product of waste decomposition; and its combination with other water sources creates toxic leachate that have a high load of organic matter, ammonium-nitrate and metals, converting them into an important source of contamination.

Various methods are known for removal of ammoniacal nitrogen of leachate being chosen precipitation method, which is based on the formation of a precipitate of salts composed by $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$, at alkaline pH, which achieve yields higher than 90% in ammonium removal (Kim, Ryu, Kim, Kim, & Lee., 2006), it is feasible, useful, and sediment can be employed as a multnutrient fertilizer. (Li & Zhao., 2003)

The treatment that was used is the addition of the precipitating agents into aliquots of the leachate (in quintuplicate), at pH values of 10.0, 7.0 and 3.8 using NaOH to adjust the pH, with and without agitation. Then was quantified NH_4^+ -N present in the leachate to calculate the stoichiometric amount of MgCl_2 and Na_2HPO_4 . The samples were vacuum filtered, the solid obtained was dried in oven at 105°C and the liquid obtained was brought to acidic pH with concentrated HCl (pH = 2.5 approx.) Quantification of ammonium ion in each case was carried out through the spectrophotometric method of phenate.

Initial ammonium concentration was 497 ± 14 mg/L NH_4^+ -N, for the samples treated with agitation, and 354 ± 12 mg/L NH_4^+ -N for treatment without agitation. The most effective treatments were those performed with stirring and at pH=10, where you get a 97% of ammonium removal.

Keywords: Leachates, Ammonia, Removal.

INTRODUCCION

En Costa Rica se utilizan los rellenos sanitarios y los botaderos y vertederos a cielo abierto para el tratamiento de los Residuos Sólidos Municipales (RSM), siendo las provincias de Limón, Puntarenas y Guanacaste las que menos utilizan los rellenos sanitarios.

Los RSM cuando son depositados en rellenos sanitarios o en botaderos producen líquidos de percolación, producto de la descomposición de los desechos. Estos líquidos se mezclan con el agua de lluvia y forman los lixiviados que poseen una alta carga de materia orgánica, nitratos-amonio y metales, convirtiéndolos en una de las principales fuentes de contaminación producto de la degradación de los desechos sólidos.

Se le ha encomendado la tarea a la Universidad Nacional, como parte de este proyecto de investigación interuniversitario, el establecimiento de un método en el tratamiento de los lixiviados, que asegure el mayor porcentaje de remoción del nitrógeno, además de producir un subproducto de preferencia utilizable.

Producto de una investigación bibliográfica, se conocen diversos métodos por los cuales se puede cumplir este objetivo, ya sea ultrasonido o por precipitación, siendo este último el elegido. Según Kim (2006), este se basa en la formación de un precipitado de sales compuestas por $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ en la siguiente relación molar 1:1,2:1,2 respectivamente, y que cuando la concentración de los tres componentes combinados supera los límites de solubilidad, la sal precipita.

Se da la utilización de NaOH para el control del pH, logrando así un rendimiento mayor al 90% en remoción de amonio.

La pureza del precipitado se asegura al reducir al mínimo el potencial de reacciones inesperadas (es decir, la reacción entre los cationes de magnesio II y calcio II con los iones HO^- y PO_4^{3-}). Estudios de trabajos realizados por este medio han demostrado que se da un aumento en la pureza del precipitado mediante la adición del magnesio y el *orto*-fosfato antes del control de pH.

Estudios realizados en Hong Kong, han demostrado que el método de precipitación para la remoción de nitrógeno en el tratamiento de lixiviados es factible y útil, ya que el sedimento es empleado como fertilizante multinutriente en productos agrícolas como la col y la espinaca de agua. (Li & Zhao., 2003).

PROCEDIMIENTO

Tratamientos

Para obtener resultados estadísticamente confiables se estableció la cantidad de repeticiones, según la cantidad de tratamientos planteados para la remoción mediante el software estadístico *InfoStat*.

El tratamiento que se utilizó es la adición de los agentes precipitantes, en tres medios a diferentes valores de pH (pH= 10.0, pH=7.0 y el pH original del lixiviado=3.8), poniéndolos a reaccionar **con** y **sin** agitación para determinar si existe diferencia estadística en cuanto al porcentaje de precipitación, obteniendo un total de 6 tratamientos diferentes para realizar un análisis de varianza con el programa *InfoStat*.

Posteriormente se procedió a la cuantificación de NH_4^+ -N presente en el lixiviado, para calcular la cantidad de cloruro de magnesio (MgCl_2) y fosfato dibásico de sodio (Na_2HPO_4) en exceso que se debía agregar, para promover la precipitación de la sal insoluble.

Determinación colorimétrica de amonio en lixiviado original

Para la cuantificación de la concentración de amonio presente antes y después del tratamiento en el lixiviado (Anderson & Ingram, 1993). El primero se utilizó para la cuantificación de la concentración de amonio antes del tratamiento, mientras que el del segundo para cuantificarlo después del tratamiento, esto debido a que se observó que el primero presenta como interferente el Mg, el cual queda remanente en la disolución después de realizar el tratamiento.

Tratamiento de las muestras

Se vertieron alícuotas de 50 mL del lixiviado (por quintuplicado para cada tratamiento) en erlenmeyers de 100 mL. Se reguló al pH indicado para cada tratamiento, y se adicionaron 0.4 g de cloruro de magnesio y 0.6 g de fosfato dibásico de sodio, llevando a cabo la reacción **con** y **sin** agitación.

Para regular el pH se utilizó una disolución saturada de NaOH vertiéndolo desde una bureta, y midiendo el pH después de cada adición con un pHmetro Oakton PC510.

Después de 30 min., las muestras se filtraron en embudos Büchner al vacío, utilizando papel Whatman #54 y una bomba de vacío marca KNF Laboport, modelo UN820.3FTP.

El sólido obtenido se secó en la estufa a 105°C y el líquido obtenido se llevó pH ácido con HCl concentrado (pH=2.5 aproximadamente).

Cuantificación

La generación de las muestras se llevó a cabo en dos fases, en la primera solamente se generaron muestras aplicando el tratamiento con agitación. La cuantificación de inicial del ion amonio en la muestra de lixiviado se llevó a cabo por medio del método de salicilato, pero a la hora de realizar la cuantificación en la muestras tratadas se detectaron interferencias en este método debido al exceso de iones magnesio y salicilatos formando un complejo que aumentaba la absorbancia de las muestra. Para solucionar este problema, se corrigió siguiendo el método del fenato.

La segunda fase que consto de la aplicación del tratamiento donde no se aplica agitación. Para la cuantificación del ion amonio se siguió el método del fenato, tanto para la muestra inicial como para las muestras ya tratadas.

RESULTADOS

Muestra de lixiviado inicial

La concentración de amonio medida en la muestra inicial fue de 497 mg/L NH_4^+ -N. Esto para los métodos donde se realizó la reacción con agitación. Por otro lado, para los tratamientos sin agitación se obtuvo una concentración inicial de 354 mg/L NH_4^+ -N. Se decidió cuantificar la concentración de amonio en el lixiviado antes de cada tipo de tratamiento, pues como estos se realizaron en diferentes períodos de tiempo, se quiso verificar la magnitud de esta medida antes de cada tipo de tratamiento para evitar que el efecto del tiempo sobre este parámetro fuera a afectar las mediciones obtenidas de cada tratamiento para garantizar este valor, ya que se pueden dar pérdidas a través del tiempo.

Muestras de lixiviados tratadas

Cuadro 4. Determinación de amonio y porcentajes de remoción en muestras de lixiviado tratado.

Tratamientos	Método	Repetición	Concentración final (mg/L)	Concentración Inicial (mg/L)	Porcentaje de remoción de amonio
pH 10	Con Agitación	1	40±4	497±14	91,88
		2	2±4		99.69
		3	17±4		96.56
		4	42±4		91.58
		5			
	Sin Agitación	1	298±10	354±12	15.69
		2	310±10		12.34
		3	297±10		16.13
		4	303±10		14.40
		5	305±10		13.98
pH 7	Con Agitación	1	222±7	497±14	55.31
		2	166±7		66.53
		3	188±7		62.13
		4	173±7		65.24
		5	169±7		95.92
	Sin Agitación	1	285±12	354±12	19.52
		2	258±12		27.16
		3	327±12		7.53
		4	306±12		13.53
		5	323±12		8.62
pH 3,8 (pH lixiviado)	Con Agitación	1	404±8	497±14	18.77
		2	313±8		37.02
		3	278±8		44.09
		4	290±8		41.72
		5	266±8		46.44
	Sin Agitación	1	256±14	354±12	27.69
		2	309±14		12.70
		3	313±14		11.46
		4	341±14		3.70
		5	362±14		

Modelo Estadístico

La implementación de modelos estadísticos en investigaciones ayuda a la validación de los datos medidos, ya que se cuenta con el respaldo matemático para su aceptación, rechazo o para la construcción de conclusiones a partir de ellos. A continuación se muestran las hipótesis nula y alternativa planeadas para este estudio.

Análisis de Varianza (ANOVA)

H_0 = No hay interacción pH y agitación.

H_1 = Si hay interacción pH y agitación.

H_0 =La remoción de amonio en los pH es la misma. ($\mu_{pH=10} = \mu_{pH=7} = \mu_{pH=3.8}$)

H_1 =Al menos uno de los valores de pH presenta una remoción de amonio diferente.

($\mu_{pH=10} \neq \mu_{pH=7} \neq \mu_{pH=3.8}$)

A_1 =Con Agitación

A_2 =Sin Agitación

H_0 = La remoción de amonio con agitación es igual a la que no presenta agitación. ($\mu_{A1} = \mu_{A2}$)

H_1 = Al menos una de las muestras agitadas es diferente. ($\mu_{A1} \neq \mu_{A2}$)

El modelo lineal para este diseño estadístico viene dado por la siguiente ecuación:

$$R_{ijk} = \mu + pH_i + A_j + pH_iA_j + \epsilon_{ijk}$$

Donde μ corresponde a la media general, pH_i al efecto de la variación del pH, A_j el efecto de la agitación en las muestras, pH_iA_j a la interacción presente y ϵ_{ij} es el error aleatorio asociado a la observación.

Cuadro 2. Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
Porcentaje Remoción	28	0,92	0,91	24,45

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	25343,05	5	5068,61	53,23	<0,0001
pH	3753,55	2	1876,77	19,71	<0,0001
Método	19177,32	1	19177,32	201,41	<0,0001
Tratamiento*Método	3576,51	2	1788,26	18,78	<0,0001
Error	2094,73	22	95,21		
Total	27437,78	27			

DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La aplicación de un análisis de varianza a los datos obtenidos, la cual se muestra en el Cuadro 2, indica que la remoción de amonio en los lixiviados depende del pH, la agitación y de la interacción que se presente entre ambos; en nuestro caso, todos los parámetros se encuentran dentro de la zona de rechazo, esto quiere decir que se aceptan las hipótesis alternativas ($p < 0,001$), las cuales indican que el rendimiento en la remoción del amonio depende de al menos uno de los parámetros de reacción.

Bajo ciertas condiciones, según se observa en el Cuadro 1, la aplicación del método para el tratamiento de lixiviados logró altos porcentajes de remoción de amonio. De la información contenida en el mismo, se puede inferir que los tratamientos realizados con agitación fueron más efectivos que aquellos que no la tuvieron, y que con el tratamiento a $\text{pH}=10$ se obtiene un 97% de remoción de amonio y una importante formación de precipitado.

Al realizar una inferencia basada en dos muestras de una prueba T se nos permite probar la hipótesis sobre la esperanza de la variable aleatoria definida como una diferencia de medias muestrales. Mediante esta, se logró obtener la comparación estadística de todos los tratamientos mostrados en pares. El valor $p < 0,001$ indica que hay diferencia estadística importante entre ambos tratamientos implementados (con o sin agitación y a diferentes pH (3.8, 7.0 y 10.0)) (Balzarini, González, Tablada, Casanoves, Di Rienzo, & Robledo, 2008). Los resultados obtenidos de todas las comparaciones se muestran en el Anexo 4, en el cual se logra determinar que para los tratamientos a diferentes valores de pH, sin ningún tipo de agitación, no se obtiene un porcentaje de remoción de amonio significativo, por lo que se concluye que la aplicación de este método para futuros tratamientos no es recomendable.

En la precipitación del amonio, los reactivos fueron añadidos posterior a la regulación del pH del lixiviado, al hacerlo de esta manera, se observó una disminución considerable en el pH de la muestra. Mediante el análisis estadístico empleando el programa *InfoStat*, se ve claramente que al aumentar el pH en las condiciones de reacción aumenta el rendimiento del tratamiento. Conociendo además que el sólido formado (MgNH_4PO_4) es insoluble en medio básico, y que se disuelve muy fácil en medio ácido (Pastor, 2006), se recomienda una regulación del pH posterior a la adición de las sales en sistema de reacción, para estudiar si existe o no alguna mejora en cuanto al rendimiento de producción del precipitado.

La comparación gráfica de todos los tratamientos se representa en la Gráfica 1, donde claramente se muestra que el tratamiento que presenta la mayor remoción de amonio en el lixiviado es aquel que se aplica con agitación y a un $\text{pH}=10$.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, J., & Ingram, J. (1993). A handbook of Methods. En T. S. Fertility.. Wallingford, Reino Unido,: CAB International.
- Balzarini, M., González, L., Tablada, M., Casanoves, F., Di Rienzo, J., & Robledo, C. (2008). Infostat. . *Manual del Usuario*. Córdoba, Argentina.: Editorial Brujas.
- Di Rienzo, J., Casanoves, F., Balzarini, M., González, L., Tablada, M., & C.W., R. (2011.). *InfoStat versión, Grupo InfoStat, FCA*. Obtenido de Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.: <http://www.infostat.com.ar>
- Kim, D., Ryu, H.-D., Kim, M.-S., Kim, J., & Lee., S.-I. (2006). Enhancing struvite precipitation potential for ammonia-nitrogen removal in municipal landfill leachate. Corea del Sur.: Departamento de Ingenieria en Medio Ambiente, Universidad Nacional de Chungbuk,.
- Li, X., & Zhao., Q. (2003). Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. China.: Departamento de Civil e Ingeniería Estructural, Universidad Politécnica de Hong Kong.
- Pastor, L. (2006). Investigation on the recovery of phosphorum from wastewater by crystallizacion. Florida, USA.

Q.24.P. Gestión para el aprovechamiento de residuos de ñame y cebolla en la extracción de nuevos materiales

Alejandro Aguilar Solano¹, Marianelly Esquivel Alfaro¹, María Sibaja Ballesterero¹, José Vega Baudrit¹, Aura Ledezma Espinoza², Luis Chaves², Mario Araya²

mesquive@una.acr

¹ *Laboratorio de Polímeros, Escuela de Química, Universidad Nacional, Costa Rica.*

² *Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica*

RESUMEN

Las actividades agroindustriales en Costa Rica generan gran cantidad de residuos orgánicos, ya sea por tratarse de productos de rechazo o a partir del excedente en su producción, lo que constituye un problema ambiental y económico en las regiones dedicadas a estos cultivos. Se considera que el porcentaje de rechazo de la producción nacional de ñame va de 25 a 30% y en la cebolla es cercano al 20% (Promotora de Comercio Exterior de Costa Rica.), por lo tanto se encuentra una gran cantidad de biomasa que posee un potencial para la búsqueda de nuevos materiales de mayor valor agregado, tal como las fructanas.

Fructanas es el nombre genérico que se da a los compuestos constituidos por largas cadenas de moléculas de fructosa, unidas químicamente y que forman parte del reservorio energético de una amplia variedad de plantas. Los polímeros de fructosa ocupan un papel importante en la nutrición debido a sus múltiples utilidades, entre ellas como estimuladores del sistema inmunológico, fibra soluble y prebiótico, en cuyo caso, benefician la microflora intestinal, así como sustituto de grasas, texturizador y edulcorante de bajo aporte calórico, entre otros. (García, I, De la Cuerda, & Cambor, 2002), (Buddington, Donahoo, & Buddington, 2002), (Cummings, Macfarlane, & Englyst, 2001), (Leenen, 2007), (Roberfroid, 2005.)

En el presente trabajo se propuso el aprovechamiento como materia prima de los residuos de ñame (*Dioscorea alata*) en la región Huetar Norte y de cebolla (*Allium cepa*) en la zona de Cartago, como forma de disminuir su impacto ambiental y de utilizar su potencial para generar productos no tradicionales como las fructanas, en el mercado nacional. Para ello se evaluaron las variedades de cebolla 515 y Predator, ambas en 4 niveles de altura sobre el nivel del mar, mientras que en el caso del ñame se evaluaron dos sitios de siembra. Se estableció el mejor proceso de extracción en medio acuoso a 50°C, con una posterior filtración, tratamiento con carbón activado y concentración para obtener un jarabe (miel) con un valor promedio de 34°Brix. Se determinó el contenido de fructanas mediante el método de degradación enzimática con Inulasa de *Aspergillus niger* y utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), con

detector de índice de refracción y una columna LC-NH₂. Finalmente se desarrolló una formulación de salchicha sustituyendo en un 15% la grasa por el jarabe de fructanas, con un resultado positivo en consistencia y sabor, lo que evidencia su posible aplicación en la industria alimentaria.

Palabras clave: ñame, cebolla, residuos agrícolas, fructanas

INTRODUCCION

Las actividades agroindustriales generan gran cantidad de residuos, aquellos que son biodegradables, corresponden principalmente a las hojas y los productos de rechazo, además generan otros residuos del tipo ordinario que en su mayoría son perjudiciales para el medio ambiente.

La actividad agrícola costarricense posee el segundo lugar en lo que respecta a las exportaciones totales del país, durante los últimos años, en el período 2007 al 2010, ocurre un incremento en el porcentaje de esta actividad, debido principalmente al cultivo de productos no tradicionales como los tubérculos y las raíces, transformándose en pilares del desarrollo económico y social del país (Promotora de Comercio Exterior de Costa Rica.), (García, I, De la Cuerda, & Cambior, 2002), (Sandí, 2008).

En nuestro país el ñame (*Dioscorea alata*), se produce principalmente en la región Huetar Norte (La Fortuna, Pital, Agua Zarcas, Los Chiles), con una gran experiencia acumulada por más de 25 años en el establecimiento, producción y comercialización, lo que ha contribuido con fuentes de trabajo en pequeñas y medianas empresas y generado muchas divisas para la región (Sandí, 2008).

En Costa Rica, no existe un dato exacto de la cantidad de ñame de rechazo generado, no obstante, según el estudio realizado por Sandí en el 2008, se reporta que el porcentaje de producto de rechazo se encuentra alrededor del 30% total de la producción, lo que corresponde a alrededor 34.486 toneladas métricas anuales. (Sandí, 2008)

Por tal motivo existe un interés en la búsqueda de nuevas alternativas que permitan obtener productos de mayor valor agregado, extraídos a partir de residuos de la actividad agrícola, específicamente del material de rechazo generado en la exportación del ñame. (Sandí, 2008)

Respecto de la cebolla, los cultivos se encuentran predominantemente distribuidos en cinco provincias, donde Cartago presentó en el 2007, más de 700 ha dedicadas a este cultivo. Durante ese mismo año Costa Rica exportó 1980 tm (96%) de cebolla amarilla, 16 tm de cebolla blanca y 4 tm de cebolla roja (García, I, De la Cuerda, & Cambior, 2002). El ciclo de vida de la planta es bianual, pero normalmente se cosecha durante la primera etapa (de forma anual). Se clasifican de acuerdo al color del bulbo en blancas, amarillas, rojas; también las hay dulces y picantes; su forma de almacenamiento es a granel o en trespado (Olvera, Castillo, & López-Munguía, 2007).

El nivel de consumo de cebolla fresca en el año 2007 llegó a 2200 tm (Promotora de Comercio Exterior de Costa Rica.), (Mandal, 1993), sin embargo, en algunos meses se presenta sobre-abastecimiento, a lo que se le suma el porcentaje de rechazo que alcanza el 20% (Promotora de Comercio Exterior de Costa Rica.). Por esta situación, es prioritaria la búsqueda de nuevos nichos comerciales para su utilización agroindustrial, con la consecuente versatilización del producto, de los comerciantes y del impacto ambiental de los residuos biodegradables.

El avance de la ciencia ha puesto en evidencia nuevos escenarios, en los que la fructosa juega un papel destacado, prueba de ello lo constituyen las fructanas, nombre genérico que se da a los compuestos conformados de moléculas de fructosa unidas químicamente formando largas cadenas (polifruetosilfructosas) y que son parte del reservorio energético de una amplia variedad de plantas (Bender, 2006). Si bien el almidón es la forma más común en la que los cereales como el maíz, el trigo y algunos tubérculos como la papa y la yuca, almacena glucosa como fuente de energía, un amplio número de plantas (12 % de las plantas superiores), como la cebolla (*Liliaceae*), el ajo (*Compositae*), la achicoria (*Cichorium intybus L.*), los agaves, los tubérculos y raíces de plantas como *Amaryllidaceae*, *Agayaceae*, *Haemadoraceae*, *Iridaceae*, *Liliaceae*, y *Xanthorrhoeaceae*, lo hacen mediante la síntesis de inulina o de levana, las cuales son los dos tipos de fructanas más abundantes en la naturaleza (Mandal, 1993), (Olvera, Castillo, & López-Munguía, 2007).

El número y naturaleza de los enlaces presentes en las fructanas establece importantes diferencias en sus propiedades. Si la estructura química posee entre 2 y 10 moléculas de fructosa se habla de fructo-oligosacáridos (FOS), mientras que las fructanas, propiamente dichas, son polisacáridos formados con más de 10 moléculas de fructosa en la cadena. En lo que al tipo de unión se refiere, se habla de levanas cuando las fructosas se unen mediante enlaces β -2,6; mientras que las inulinas son polímeros con enlaces β -2,1 entre las fructosas, teniendo un número importante de ramificaciones β -2,6. Dependiendo del contenido de mono y disacáridos, los FOS conservan un sabor más o menos dulce, contrario a las inulinas y las levanas que poseen un sabor neutro (Olvera, Castillo, & López-Munguía, 2007).

Existen diversas aplicaciones asociadas directamente a las fructanas y a compuestos con moléculas modificadas con fructosa, como lo son los fructósidos; dentro de estas aplicaciones destacan la industria tequilera y los beneficios para la salud, tales como: tratamiento de la diabetes, efecto benéfico en la afección del cáncer de colon, favorecimiento de la absorción de minerales como el calcio y el magnesio para ser fijado en los huesos, fibra soluble y prebiótico, para mantener una microflora intestinal saludable. (Buddington, Donahoo, & Buddington, 2002) (Cummings, Macfarlane, & Englyst, 2001) (Leenen, 2007) (Roberfroid, 2005.) (Olvera, Castillo, & López-Munguía, 2007)

METODOLOGIA

Identificación de grupos, zonas y vinculación

Se realizaron reuniones tipo taller con los principales grupos productores de los cultivos de interés: ñame y cebolla, por ejemplo, en el caso de la cebolla se contactó con la Asociación de Horticultores del Irazú (ASHORI).

Muestreo

Se empleó un modelo factorial, utilizando como variable de respuesta el mayor rendimiento de fructanas y factores con al menos dos niveles cada uno, incluyendo por ejemplo la especie y altura de la siembra.

Para el sustrato de ñame, se estudiaron dos puntos en la zona Huetar Norte de Costa Rica: Los Chiles (10°47'44.40"N, 84°35'30.51"O) y Upala (11° 1'54.50"N, 85° 8'58.00"O), ambos localizados en la provincia de Alajuela.

Respecto del sustrato de cebolla se estudiaron 8 puntos de siembra, con altitudes entre los 1986 y 2394 msnm, para las variedades principales de cebolla 515 y Predator.

Caracterización de sustratos muestreados

Para la caracterización de los sustratos se realizó el análisis proximal de las muestras, así se evaluó el contenido de humedad (2.0 ASTA, Analytical Methods 1985 y ASTM D4442 - 07), las cenizas (940.26 AOAC 2005 y ASTM E1755-01) y el contenido de carbohidratos totales iniciales por HPLC (con base a Nielsen 2010 y al ASTM E1758-01).

Se cuantificó el contenido de proteína mediante el Método 4500-N_{org} según el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Además, se obtuvo el contenido de grasas en las muestra según el método 920.39C descrito en la AOAC.

Obtención de fructanas

Las fructanas se extrajeron con base a la metodología de Vargas. 2009 y Zúñiga V, 1998 (Vargas, 2009), (Zuñiga, Camacho, & Martinez, 1998.). Los tubérculos de cada sustrato se lavaron y cortaron en piezas pequeñas de 1 cm aproximadamente, se trituraron y homogenizaron.

Para el caso del ñame las muestras homogenizadas se mezclaron con agua desionizada en una proporción de 1:1 y se extrajeron en un reactor con agitación durante una hora a una temperatura constante de 60 °C.

Los extractos fueron filtrados en tres etapas, la primera mediante una abertura de malla de nylon de 1 mm, la segunda con una filtración al vacío utilizando crisoles de vidrio fritado de porosidad #2 y tamaño de poro de 40-60 µm. Por último se utilizó un filtro de nylon con una abertura de 0,45 µm.

Para el caso de la cebolla, los bulbos procesados y homogenizados se mezclaron en una proporción de 400 mL de agua por cada kilogramo de tubérculo, luego se extrajeron en un reactor con agitación durante una hora a una temperatura constante de 50 °C.

Los extractos fueron clarificados con celite, filtrados a un nivel de porosidad de 0,45 µm y mezclados con carbón activado para disminuir el olor y sabor de la cebolla, filtrando nuevamente a 0,2 µm.

Para obtener el jarabe, el filtrado anterior se concentró a 60°C hasta alcanzar un contenido de aproximadamente 34-36° Brix.

Caracterización de fructanas

Se determinó el contenido de fructanas en los extractos obtenidos mediante cromatografía de alta resolución (HPLC) con un cromatógrafo líquido de alta eficiencia Dionex Ultimate 3000, detector de índice de refracción modelo Shodex RI-101 y una columna Supelcosil LC-NH₂, (5 µm, 25 cm x 4,6 mm).

Para cada sustrato se aplicaron distintas condiciones:

Ñame: se utilizó como base la metodología de Nielsen, 2010. (Nielsen, 2010). Se empleó agua tipo I como fase móvil con un flujo de 1,0 mL/min, con un volumen de inyección de 10 µL. La temperatura se fijó a 30 °C tanto para la separación como la

detección. La cuantificación de la concentración se basó en los estándares preparados con un patrón de Inulina comercial (Sigma).

Cebolla: se aplicó el método de hidrólisis enzimática con base a Wang. H. 2010, utilizando como enzima la Inulasa de *Aspergillus niger* y patrones para la curva de calibración de Fructosa, glucosa y sacarosa, marca Sigma. Como Fase Móvil se utilizó ACN/H₂O en proporción 75/25 a una temperatura de 35°C para todo el sistema, un volumen de inyección de 10 µL y un flujo de 1 ml/min.

Aplicación de las fructanas en una formulación alimenticia

Con el jarabe de las cebollas se preparó una formulación de salchicha, con miras a la inclusión de las fructanas en la industria cárnica. Se logró sustituir contenido graso de la salchicha por el jarabe con FOS con lo que aun así se mantuvo un sabor y consistencia semejantes a los de una formulación tradicional, finalmente el embutido se sometió a un grupo de 15 personas para su análisis organoléptico, resultando en una aceptación del mismo.

RESULTADOS Y DISCUSION

En el cuadro 1 se presentan los datos para la caracterización de las muestras de ñame (*Dioscorea alata*) recolectadas, identificadas como Muestra 1 (Los Chiles) y Muestra 2 (Upala). Mientras que en el cuadro dos se presentan los resultados del análisis proximal para la variedad de cebolla 515 en dos sitios distintos de cultivos.

Cuadro 5. Caracterización del ñame (*Dioscorea alata*) de la zona Huetar Norte de Costa Rica.

Ensayo	Muestra 1 (Los Chiles)	Muestra 2 (Upala)
% Humedad (ASTM D4442)	70,61 ± 0,01	77,21 ± 0,01
% Cenizas (ASTM E1755)	2,51 ± 0,02	4,56 ± 0,03
% Proteína (Método 4500-N _{org})	1,49 ± 0,02	1,90 ± 0,02
% Grasas (AOAC, Método 920.39C)	0,574 ± 0,004	0,410 ± 0,004
% Carbohidratos Totales (Nielsen, 2010)	24,82 ± 0,03	15,92 ± 0,04

Cuadro 6. Caracterización de la cebolla (*Allium cepa*) de la zona de Cartago de Costa Rica.

Ensayo	Cebolla 515 2106 msnm La Esperanza	Cebolla 515 20142 msnm Rodeo
% Humedad (2.1 ASTA, 1985)	91,8 ± 0,1	88,6 ± 0,1
% Cenizas (940.26 AOAC, 2005)	0,27 ± 0,01	0,89 ± 0,01
% Proteína (920.152 AOAC, 2005)	0,70 ± 0,01	0,40 ± 0,01
% Grasas (AOAC, Método 920.39C)	No detectada	0,10 ± 0,01
% Carbohidratos Totales (Por diferencia de H,C,P y G)	7,20 ± 0,01	9,90 ± 0,01

En los cuadros anteriores se evidencia la presencia de carbohidratos en las muestras, así como bajos contenidos de ceniza, proteína y grasa. Este contenido total de carbohidratos engloba el contenido de fructanas y otros azúcares presentes en este tipo de tubérculos. Para el caso de la cebolla, se muestran los resultados de dos muestras a distintas altitudes pero para la misma variedad, cebolla 515 de la cosecha de verano, de forma que se pueda apreciar la influencia de la altura en su contenido de azúcares, grasa y humedad entre otros.

Según el índice de polimerización de los carbohidratos totales, para el ñame se logró determinar la presencia de fructanas como inulina, mientras que para la cebolla se logró determinar la presencia de fructanas como FOS (fosfooligosacáridos).

En los cuadro 3 y 4 se muestran las concentraciones de fructanas presente en cada una de las muestras analizadas de ñame y cebolla respectivamente, según las condiciones establecidas en la metodología. Para el ñame se construyó una curva de calibración de inulina con cinco puntos, resultando un coeficiente de correlación de 99,9969%; mientras que para la cebolla se construyó una curva de tres puntos con los patrones en forma conjunta de glucosa, fructosa y sacarosa, en concentraciones de 1,3 y 5 %m/V.

Cuadro 7. Cuantificación de las muestras de ñame extraídas mediante la técnica de HPLC.

	Muestra 1 (Los Chiles)	Muestra 2 (Upala)
Concentración de Inulina	0,4170 g/100mL	0,3489 g/100mL

Cuadro 8. Cuantificación de las muestras de cebolla extraídas mediante la técnica de HPLC.

	Muestra 1 (515 Esperanza)	Muestra 2 (515 Rodeo)
Concentración de FOS	0,5786 g/100mL	0,4127 g/100mL

Se puede apreciar que en ambos casos se obtienen resultados que demuestran la presencia de fructanas en los extractos diluidos, lo que indica que el proceso de recuperación de los azúcares así como el de eliminación de sólidos insolubles son exitosos. A partir de este punto se puede utilizar la disolución en diversas aplicaciones, sea en su presentación de extracto diluido o concentrado, pero siempre en forma líquida, ya que al probar las técnicas de secado por aspersión o liofilización, se encontró que las fructanas no mantienen su consistencia sólida y tienden a hidratarse fácilmente.

Con los extractos de cebolla se logró obtener un producto concentrado, al que llamamos jarabe, con un valor promedio de 34°Brix, según se muestra en la Figura 1 y se pudo emplear posteriormente en la formulación de las salchichas de cerdo como sustituto de grasa en un 15% (Benavides, 2013.), resultando en un producto de sabor y consistencia aceptables según se muestra en la figura 2.

**Figura 63.** Extracto concentrado (café) y diluido (claro) producto del sustrato de cebolla.



Figura 64. Salchichas elaboradas con miel de cebolla como sustituto de la grasa en un 15%.

CONCLUSIONES

Según la experiencia realizada con este proyecto es posible utilizar los residuos de ñame y cebolla para obtener extractos diluidos o concentrados con un contenido de fructanas cercano a los 0,4-0,5 g/100mL. Así mismo, partiendo de un extracto concentrado de cebolla con 34°Brix, es posible elaborar una formulación de salchicha donde se sustituye un 15% de grasa por la miel, esto demuestra el potencial de los residuos biomásicos estudiados para obtener productos no tradicionales y de mayor valor en el mercado nacional.

Con base a estos resultados es posible considerar que la extracción de fructanas de los residuos biomásicos provenientes de los cultivos de cebolla y ñame podría contribuir a la reducción del impacto ambiental de estos desechos, al incorporarlos como materia prima en algunos productos de la industria alimenticia, especialmente la cárnica.

Finalmente con este proyecto se demostró una opción de manejo integral de los residuos generados por dos de los cultivos más importantes en Costa Rica, la cebolla y el llame, exponiendo el diagnóstico de la problemática de cantidades de cultivo residual, caracterización y posibles aplicaciones para contribuir con la disminución de su impacto ambiental y la mejora de los grupos sociales relacionados.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue realizada en el marco del proyecto “Extracción de fructanas a partir de biomasa residual excedente de la producción agrícola nacional para aplicaciones alimenticias”, el cual cuenta con el financiamiento del fondo FEES de CONARE. Se agradece por su ejecución al personal tanto profesores como estudiantes de la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica y de la Universidad Nacional de Costa Rica.

BIBLIOGRAFIA

- Benavides, D. (2013.). Elaboración de salchichas utilizando inulina y miel de cebolla como sustitutos de la grasa. TEC, Escuela de Agronegocios.
- Bender, D. (2006). Bender's dictionary of nutrition and food technology. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- Buddington, K., Donahoo, J., & Buddington, R. (2002). Dietary Oligofructose and Inulin Protect Mice from Enteric and Systemic Pathogens and Tumor Inducers. . En *Nutritional Immunology* (Vol. volume 132, pág. 472).
- Cummings, J., Macfarlane, G., & Englyst, H. (2001). Prebiotic digestion and fermentation. . *American Journal Clinical Nutrition*(Número 73), 415S.
- García, P., I, B., De la Cuerda, C., & Cambior, M. (2002). Nutrición Hospitalaria XVII. 11-16. .
- Leenen, C. D. (2007). Inulin and Oligofructose in Chronic Inflammatory Bowel Disease. . *The Journal of Nutrition*, volume 137, 2572S.
- Mandal, R. (1993). Tropical Root and Tuber Crops. India: Agrobotanical Publishers.
- Nielsen, S. (2010). Food Analysis. IN, USA: Springer Science Bussines Media.
- Olvera, C., Castillo, E., & López-Munguía, A. (2007). Fructosiltransferasas, fructanas y fructosa. En *Biotecnología* (Vol. volumen 14, págs. 327-346).
- Promotora de Comercio Exterior de Costa Rica. (s.f.). *PROCOMER*. Recuperado el 25 de 01 de 2012, de <http://www.procomer.com>
- Roberfroid, M. (2005.). Inulin-Type Fructans Functional Food Ingredients. 60-63. CRC Press.
- Sandí, A. (2008). Utilización del ñame (*Dioscorea alata*) y el tiquisque (*Xanthosoma sagittifolium*) de rechazo para la obtención de adhesivos naturales en base acuosa. Heredia, Costa Rica: Universidad Nacional.
- Vargas, G. (2009). Obtención de insumos de interés industrial a partir de las fructanas del agave mezcalero potosino (*Agave samiana*). Jiquilpan, México: Instituto Politécnico Nacional,.
- Zuñiga, V., Camacho, A., & Martinez, A. (1998.). Method of producing fructosa syrup from agave plants. .

Q.25.P. Producción de biodiesel promovida por nanotubos de haloisita ácidos

Roxana Acevedo Nicolás¹, Adolfo Obaya Valdivia¹, G. Iveth Vargas Rodríguez¹, Giovanni Villavicencio González¹, Sofía González Gallardo², Antonio Gómez-Cortés³, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez^{1,*}

¹Departamento de Ciencias Químicas, ²Departamento de Ciencias Biológicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C. P. 54740.

rox_alb@hotmail.com; obaya@unam.mx ficodos_1304@hotmail.com; adangevivo@hotmail.com; gongallardo@hotmail.com; ymvargas@unam.mx.

³Departamento de Física Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, CP. 04510. México, D.F. México. gomez@fisica.unam.mx

RESUMEN

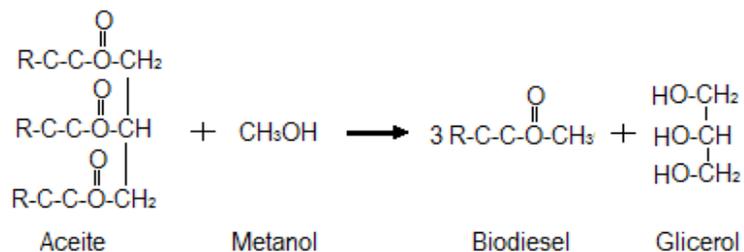
El biodiesel es un combustible alternativo, el cual se obtiene de ácidos grasos y metanol, generalmente mediante una catálisis homogénea básica. En este trabajo, se presenta la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea (pilar fundamental de la química verde). La preparación del catalizador se realizó con nanotubos de haloisita. Los nanotubos de haloisita fueron tratados con ácido clorhídrico. El catalizador fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), en polvo, adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB). Por DRX se determina que el tratamiento ácido no destruye la estructura de los nanotubos, pero reduce el tamaño de partícula de 18.98 a 14.9 nm. Por adsorción-desorción de nitrógeno, se observa un incremento en el área superficial específica A_{BET} de 34.49 a 67.56 m²/g. La producción de biodiesel fue realizada con aceite de canola y metanol a presión ambiente. Se observó experimentalmente que la conversión de triglicéridos fue máxima a la temperatura de 60°C.

Palabras Clave: Biodiesel, haloisita, catálisis heterogénea, canola, DRX

INTRODUCCION

El término biocombustible se refiere a combustibles orgánicos formados por alcoholes, éteres, ésteres y otros compuestos, predominantemente producidos por biomasa (Demirbas, 2008). El biodiesel es un biocombustible, que se define como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos (FAME's), de cadena larga obtenidos de lípidos renovables tales como aceites vegetales, grasa animal o restos de aceite de cocina por medio de una reacción de transesterificación (Fukuda, Kondo, & Noda, 2001). En el proceso de transesterificación de grasas por alcoholes (alcoholisis) además de los FAME's también se produce glicerol (esquema 1). Recientemente, se ha demostrado que la presencia de biodiesel de aceite de canola, sólo o mezclado con diesel reduce la cantidad de emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos a la atmósfera (Roy, Wilson, & Bujold, 2013).

La transesterificación es una reacción de equilibrio y aunque se ve desplazada hacia la derecha por un exceso de alcohol y por la inmiscibilidad del glicerol con los FAME's, la presencia de un catalizador mejora la rapidez de reacción, acelerando considerablemente el ajuste del equilibrio y mejorando el rendimiento.



Esquema 2. Reacción de transesterificación entre un aceite y metanol

Uno de los métodos para llevar a cabo la transesterificación de ácidos grasos es por medio de una catálisis homogénea ya sea básica o ácida y se realiza utilizando reactivos en cantidades superiores a las estequiométricas. En la catálisis homogénea básica, se utiliza principalmente NaOH o KOH (Felizardo, y otros, 2006) por ejemplo metanol: hidróxido de potasio (1:7). En la catálisis homogénea ácida, se utilizan catalizadores como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico con relaciones altas de metanol/aceite (Lam, Lee, & Mohamed, 2010) Actualmente, se han desarrollado una gran variedad de catalizadores heterogéneos tanto ácidos como básicos, tales como óxidos metálicos (Kouzo, y otros, 2008) y las zeolitas así como filosilicatos (Rashtizadeh, Farzaneh, & Ghandi, 2010).

La haloisita es un filosilicato que forma parte del grupo del caolín, con fórmula molecular $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ siendo $n=0$ para la haloisita deshidratada y $n=2$ para la haloisita hidratada, a la cual se referirá únicamente como haloisita (Yah, 2012). La metahaloisita es otra especie de haloisita que se encuentra parcialmente hidratada, donde $n= 0.25$ -

0.75 (Hendricks, 1938). La haloisita deshidratada presenta un espacio interlaminar de 7.2 Å aproximadamente. En tanto que el espacio interlaminar de la haloisita hidratada se encuentra en el intervalo de 10.1 Å-10.25 Å, (Bates, 1950). La estructura cristalina de la haloisita está conformada por una capa octaédrica de AlO_6 y una capa tetraédrica de SiO_4 , entre estas dos capas se encuentra una monocapa de moléculas de agua, esta capa intermedia genera tensión entre las capas de AlO_6 y SiO_4 , provocando el encurvamiento de las láminas, dando por resultado la formación de nanotubos de haloisita (NTH's). Las propiedades de la superficie externa de NTH's son similares a las propiedades de SiO_2 mientras que las propiedades del cilindro interior podrían estar asociadas con Al_2O_3 (Shchukin, 2005). En este trabajo se estudia la producción de biodiesel utilizando nanotubos de haloisita ácidos como catalizador heterogéneo.

MATERIALES Y METODOS

Preparación del catalizador

Los NTH's y el ácido clorhídrico (Sigma-Aldrich) fueron utilizados sin tratamiento previo. La preparación del catalizador se realizó poniendo en contacto una muestra de NHT's (50 g) con una disolución de ácido clorhídrico 1 M (500 mL) preparada con agua desionizada, a 70°C durante 12 h. Después de la activación química, el sólido fue filtrado y lavado repetidamente con agua desionizada para remover el ácido remanente. Los NTH's activados fueron secados a 110°C por dos horas. La muestra fue denominada H2.

Caracterización del catalizador

El catalizador fue caracterizado por difracción de rayos X en un equipo Diffractometer D5000 Siemens con radiación de Cu_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con una corriente de operación de 40 kV y 25 mA. Los datos fueron colectados en un intervalo 2θ de 2.5-70, con una anchura de paso de 0.04° (2θ). El tamaño promedio de las partículas de los NTH's fue determinada mediante la ecuación de Scherrer (Vargas-Rodríguez, y otros, in press). Las propiedades texturales de la muestra del catalizador, se determinaron por la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, en un equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, las muestras fueron primero desgasadas con vacío a 623 K durante 12 h. Se calcularon las áreas superficiales específicas por el método de BET (Brunauer, Emmet y Teller), los volúmenes y distribuciones de tamaño de poro se determinaron a partir de los datos de desorción de la correspondiente isoterma de nitrógeno utilizando el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Los microanálisis de elementos fueron realizados utilizando un Espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X (EDXS), con un voltaje de aceleración de 20 kV, con un tiempo de adquisición de 30 s y corriente de sonda de 1.5×10^{-8} (A). Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) fueron obtenidas en un equipo JEOL JEM-1005, utilizando rejillas de cobre de 0.5 cm con membrana de parlodión.

Producción de biodiesel

Aceite de canola (Aceites, Grasas y Derivados, S. A. de C.V.), metanol y acetona (Sigma-Aldrich) fueron utilizados sin tratamiento previo. Aceite (1 mL), metanol (1 mL) y el catalizador H₂ (10, 25, 50, 100, 250 y 500 mg) fueron mezclados en un tubo con tapón de rosca de 15 mL. El tubo se sumergió en un baño de temperatura constante (60°C) y se mantuvo en agitación a 1000 rpm. El avance de reacción se realizó por cromatografía en capa fina (ccf) utilizando placas de cromatofolios y cromatografía de gases (CG) en un equipo SRI 8610C con detector de ignición de flama y una columna MET-Biodiesel (Sigma-Aldrich). Al terminar el tiempo de reacción, se dejó enfriar y se separó el catalizador de la mezcla de reacción. El glicerol se separó del biodiesel por centrifugación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización del catalizador

Los NHT's son un polvo fino de color blanco (figura 1A), con el tratamiento ácido se obtuvo un polvo ligeramente beige (figura 1B).



Figura 65. A) Nanotubos de haloista; B) Nanutubos de haloista modificados

La estructura cristalina de la muestra de los NHT's naturales y la muestra tratada con ácido fueron estudiadas por difracción de rayos X. Como se muestra en la Fig 2, el patrón de difracción para los NHT's presenta un pico pequeño en 2θ igual 12.21° ($d_{001}=7.24 \text{ \AA}$) y las reflexiones: $d_{110}(4.42 \text{ \AA})$, $d_{002}(3.62 \text{ \AA})$, $d_{203}(2.37 \text{ \AA})$, $d_{243}(1.681 \text{ \AA})$, $d_{330}(1.483 \text{ \AA})$ características de haloisita 7 \AA (Joussein, y otros, 2005). Adicionalmente se identificó silicato de aluminio. Después del tratamiento ácido y térmico, los picos característicos de la haloisita permanecen prácticamente iguales, sin embargo los correspondientes al silicato de aluminio se ven incrementados, resultado que indica que en las condiciones del experimento, se extrae parte del aluminio y del silicio, pero se mantiene la estructura de la haloisita, resultados similares se han obtenido con el tratamiento ácido (clorhídrico) y térmico de montmorillonita (Vargas-Rodríguez, Beltrán, Vázquez-Labastida, Linares-López, & Salmón, 2007).

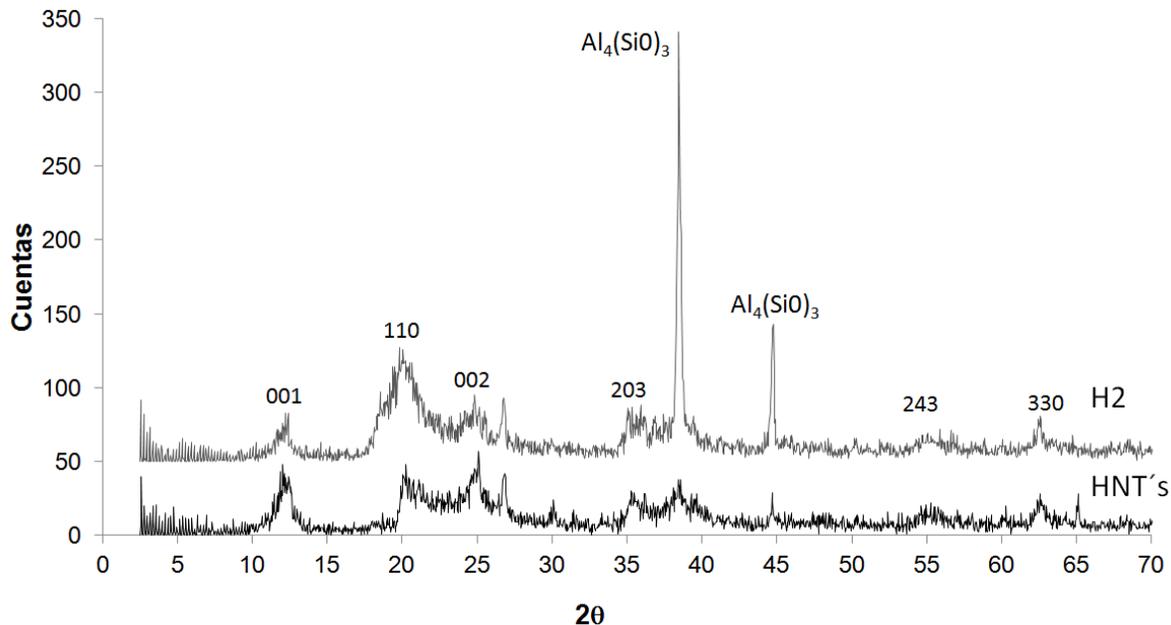


Figura 66. Patrones de DRX de las muestra de nanotubos de haloista (HNT's) y de la muestra de después del tratamiento ácido y térmico (H2).

Utilizando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño promedio del cristal de los NHT's naturales y modificados que se presentan en la tabla 1. Se observa que el tamaño promedio del cristal se reduce por el tratamiento ácido y térmico.

Tabla 41. Tamaño promedio de la partícula de los NTH's originales y modificados

	HN	H002
D (tamaño promedio de la partícula) (nm)	18.9867	14.9401

Por medio del estudio textural de la muestras de los NTH's y H2, realizado mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, se determinó la distribución estadística de tamaño de poro por el método BJH, las isothermas de adsorción-desorción y las áreas superficiales específicas utilizando la isoterma de BET, en la tabla 2 se resumen los resultados. En la figura 3, se muestra el grafico de la distribución de tamaño de poro, se puede observar que la muestra de NHT's exhibe material mesoporoso con un máximo en 38 nm y que la muestra H2, presenta tanto material mesoporoso como microporoso, este último como producto del tratamiento ácido y térmico.

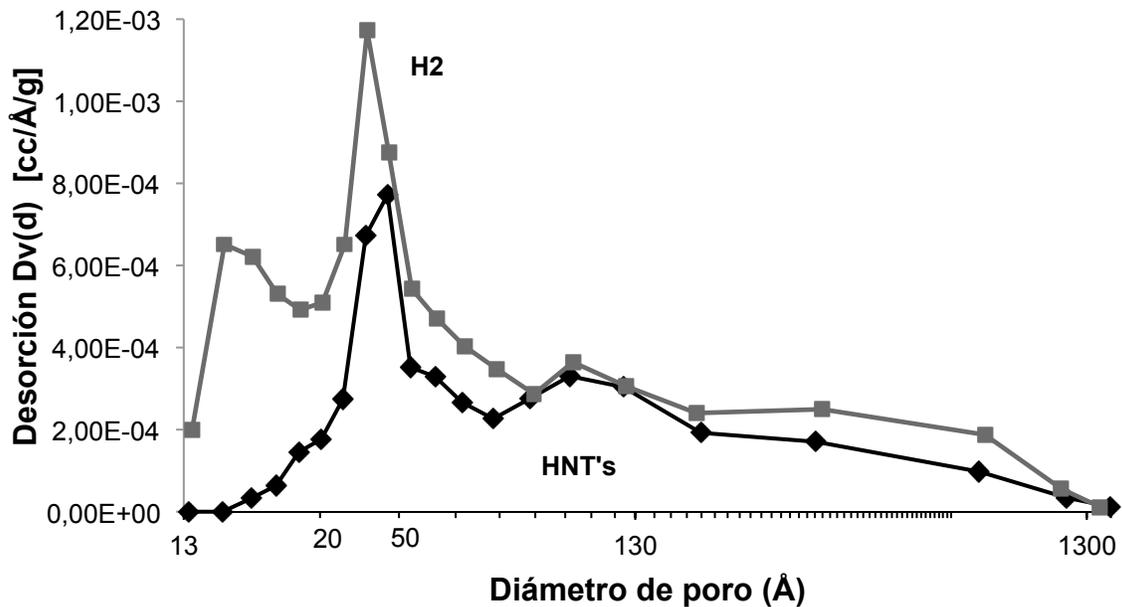


Figura 67 Distribución de tamaño de poro para la muestras de nanotubos de halosita naturales (NTH's) y con tratamiento ácido y térmico (H2)

Tabla 42 Propiedades superficiales y tamaño de poro de las muestras antes (NTH's) y después de tratamiento ácido y térmico (H2)

	NTH's	H2
Volumen máximo (nm)	38	17 y 32
Volumen total de poro (cc/g)	0.1646	0.266
Diámetro promedio de poro (nm)	19.09	15.75
Tipo de material	Mesoporoso.	Micro/mesoporoso.
Área superficial específica (m ² /g).	34.49	67.56

En la figura 4 se presentan las isotermas de adsorción-desorción del material mesoporoso de las muestras NTH's y H2, estas isotermas forman ciclos de histéresis tipo H3, los cuales son característicos de materiales mesoporosos con poros en forma de rendija y tamaño no uniforme (Leofanti, Padovan, Tozzola, & Venturelli, 1998). El área superficial específica de las muestras de NTH's y H2, en el cual se observa un incremento en el área superficial de halosita H2 casi del doble del área superficial de la halosita natural, resultados similares han sido encontrados para aluminosilicatos tratados con ácidos (Jozefaciuk & Bowanko, 2002).

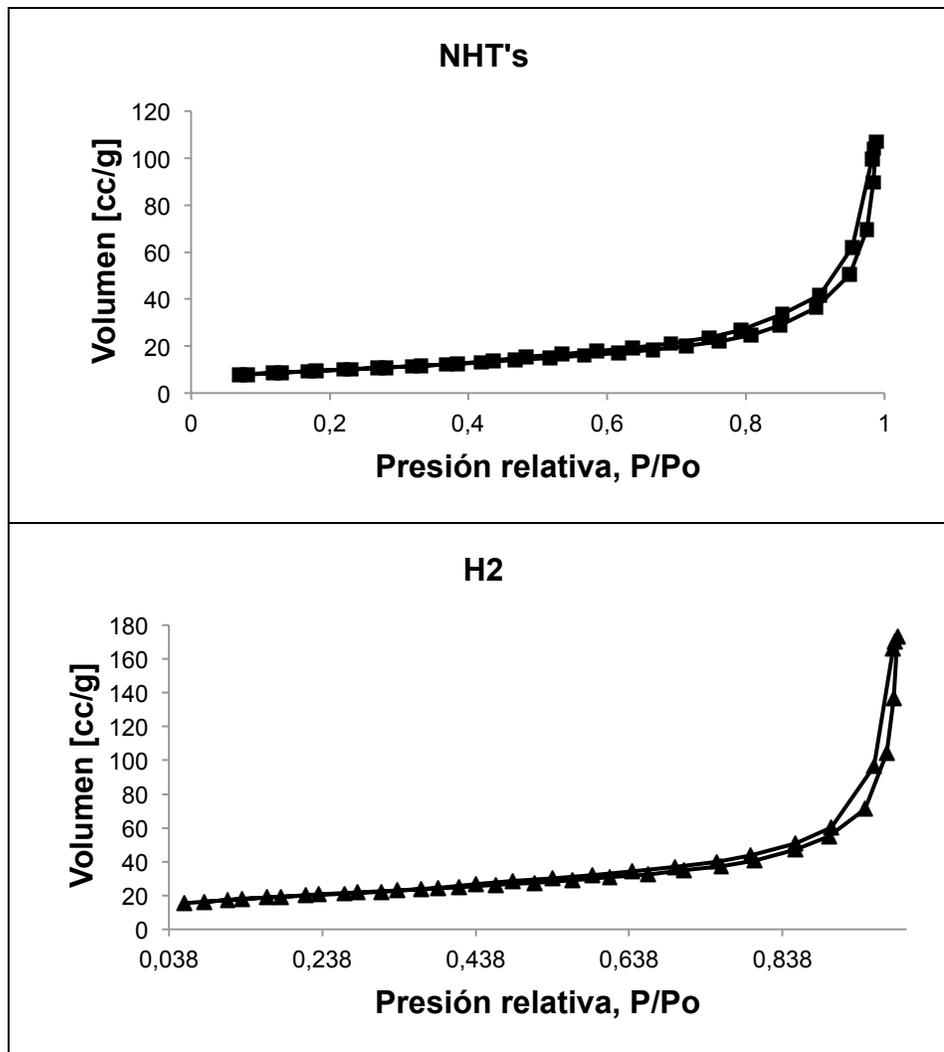


Figura 68. Ciclos de Histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno, de la muestra de nanotubos de haloista (NHT's) y de la muestra después del tratamiento ácido y térmico (H2).

El análisis de la composición química de los NTH's de partida y el catalizador y H2, obtenidas por EDXS, se enlistan en la tabla 3. Se observa un reducción en la cantidad de aluminio presente en la muestra modificada, incrementándose la relación Si/Al, debido a la desaluminación de la capa octaédrica de los NTH's producida por el tratamiento ácido al que se sometieron.

Tabla 43. Composición química de las muestras de los NTH's y H2

Muestras	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)	S (%)	Cl (%)	Si/Al
NTH's	0.0501	28.508	62.805	2.185	0.851	2.71	0.063	0.04	0	2.203
H2	0.91	25.247	65.26	1.494	1.83	5.285	1.363	0	8.611	2.58

La microscopia electrónica de transmisión (MET) mostrada en la figura 5, permite observar y comparar las imágenes de los NTH's originales y modificados, la muestra

original, presenta básicamente nanotubos, después del tratamiento ácido y térmico algunos de los nanotubos se han fragmentado, reduciendo el tamaño de partícula. Cabe hacer mención que tratamientos térmicos y ácidos más drásticos destruyen completamente la estructura de las haloisitas (Zhang, y otros, 2012) (Belkassa, y otros, 2013).

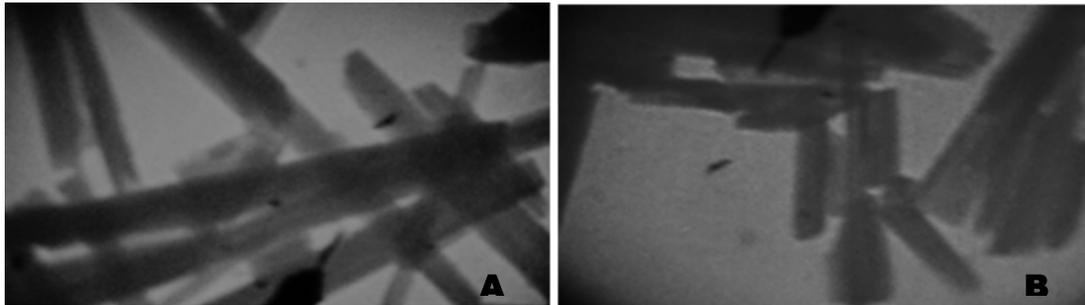


Figura 69. Imágenes obtenidas por MET: A) NTH's; B) H2; imágenes tomadas desde la pantalla de visualización (magnificación 15000)

Evaluación catalítica

Cantidad de catalizador

En la figura 6, se presentan los resultados de la conversión de los triglicéridos en función de la cantidad de catalizador, obtenida por cromatografía de gases, en condiciones constantes de temperatura, agitación, tiempo de reacción y relación 1:1 aceite/metanol (60°C, 1 h en agitación constante, 1 ml de metanol y 1 ml de aceite). Se observa que utilizando cantidades menores de 100 mg de catalizador, el rendimiento es proporcional a la cantidad de catalizador, a partir de 100 mg y hasta 500 mg, el rendimiento es prácticamente constante, obteniéndose un máximo de 97.5 % de rendimiento.

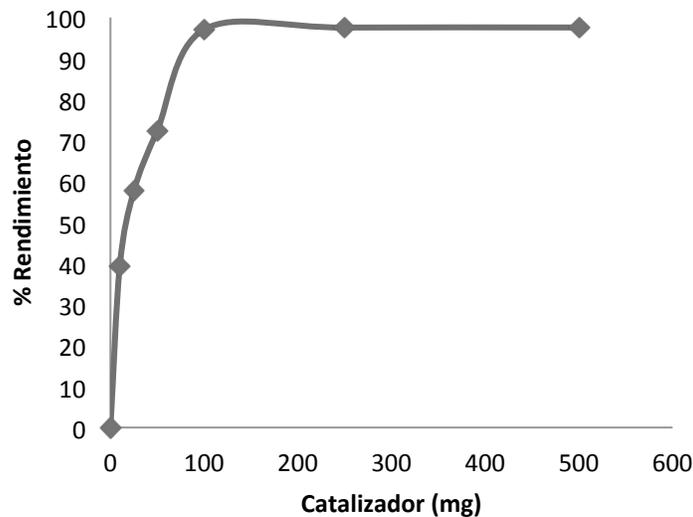


Figura 70. Productos de la reacción de transesterificación del aceite de canola.

Perfil de reacción

De acuerdo a los resultados obtenidos de la variación de cantidad de catalizador, para determinar el perfil de reacción, se utilizó el mismo sistema descrito anteriormente pero utilizando únicamente 100 mg de catalizador. El avance de reacción se determinó cada 10 minutos y los resultados se presentan en el figura 6. Se observa que la conversión es proporcional al tiempo de reacción, hasta alcanzar la conversión máxima (60 minutos, 97.5 %). Las condiciones de reacción son muy suaves, comparadas con otros procesos de catálisis heterogénea, que trabajan con temperaturas entre 200°C a 465°C (Brito, Borges, & Otero, 2007) (Jacobson, Gopinath, Meher, & Dalai, 2008) y/o tiempos de reacción muy largos, con rendimientos similares a los obtenidos en este trabajo (Park, Lee, Kim, & Lee, 2008). El catalizador recuperado, se reutilizó tres veces, sin perder su actividad.

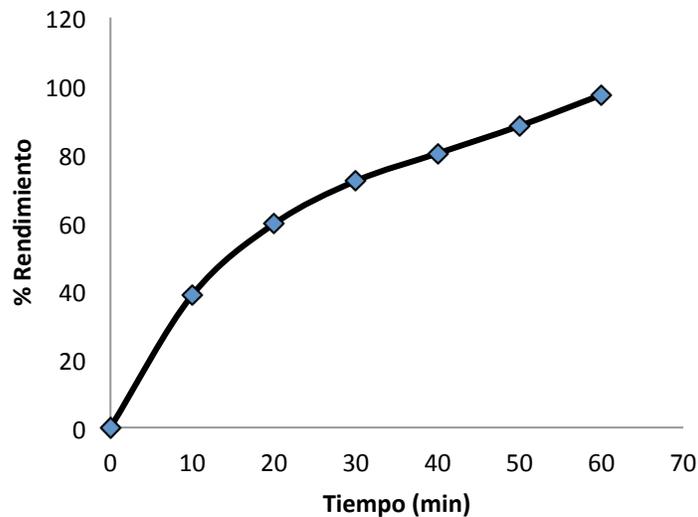


Figura 71. Perfil de reacción de transesterificación de aceite de canola catalizado con la haloisita natural, con tratamiento con ácido y térmico.

CONCLUSIONES

El tratamiento ácido y térmico sobre los nanotubos de haloisita, fragmentó parte de los nanotubos, produciendo un material con mayor área superficial específica y menor tamaño de partícula pero sin destruir la estructura de los nanotubos. Asimismo los nanotubos se desaluminaron de forma parcial, generando actividad catalítica hacia la obtención de biodiesel. El proceso de obtención de biodiesel promovida por los nanotubos modificados, a través de catálisis heterogénea, se llevó a cabo en condiciones suaves de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue realizada con fondos del proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT IT 103912-3.

Agradecemos la asistencia técnica del Jaime Pérez-Huerta y de Raymundo Garduño Monroy.

BIBLIOGRAFIA

- Bates, T. H. (1950). Morphology and structure of andellite and halloysite. *American Mineralogist*, 464-484.
- Belkassa, K., Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Comparot, J.-D., & Khelifa, A. (2013). Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 26-33.
- Brito, A., Borges, M., & Otero, N. (2007). Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. *Energy Fuels*, 3280-3283.
- Demirbas, A. (2008). Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*, 2106-2116.
- Felizardo, P., Correia, N., Raposo, I., Mendes, F., Berkemeier, R., & Bordado, M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage*, 487-494.
- Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Review Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 405-416.
- Hendricks, S. a. (1938). Structure of kaolin and talc-piropillite hydrates and their bearing on water sorption of clays. *American Mineralogist*, 863-875.
- Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C., & Dalai, A. K. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B*, 86-91.
- Joussein, E., Petir, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals-a review. *Clay Minerals*, 383-426.
- Jozefaciuk, G., & Bowanko, G. (2002). Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected materials. *Clays and Clays Minerals*, 771-779.
- Kouzo, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., & Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, 2798-2806.
- Lam, M., Lee, K., & Mohamed, A. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 500-518.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalyst. *Catalysis Today*, 207-219.

Luo, P., Zaho, Y., Zhan, B., Liu, J., Yang, Y., & Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 1489-1497.

Park, Y., Lee, D., Kim, D. K., & Lee, Y. (2008). The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oil for the production of biodiesel. *Catalysis Today*, 238-243.

Rashtizadeh, E., Farzaneh, F., & Ghandi, M. (2010). A comparative study KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil. *Fuel*, 3393-3398.

Roy, M., Wilson, W., & Bujold, J. (2013). Biodiesel production and comparison of emissions of a DI diesel engine fueled by biodiesel, diesel and canola oil-diesel blends at high idling operations. *Applied Energy*, 198-208.

Shchukin, D. G. (2005). Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors. *Small*, 510-513.

Vargas-Rodríguez, Y. M., Beltrán, H. I., Vázquez-Labastida, E., Linares-López, C., & Salmón, M. (2007). Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity with acids and superacids. *Journal Materials Research*, 788-800.

Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya, A., Vargas, G. I., Gómez-Vidales, V., Chávez, J., Ríos, H. G.-B., y otros. (in press). *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. México: FES Cuautitlán Universidad Nacional Autónoma de México.

Yah, W. O. (2012). Biomimetic Dopamine for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen. *Journal of the American Chemical Society*, 12134-12137.

Zhang, A.-B., Pan, L., Zhang, H.-Y., Liu, S.-T., Ye, Y., Xia, M.-S., y otros. (2012). Effect of acid treatment on the physicochemical and pore characteristics of halloysite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 182-188.

Q.26.P. Remoción de colorantes aniónicos y catiónicos sobre corteza de coco a partir del punto de carga cero

Fredy Amaringo Villa¹, Angelina Hormaza.²

^{1,2}Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Calle 59A No. 63-20.

Núcleo El Volador, Medellín-Colombia.

Tel 574-4309888 ext. 46363

faamaringov@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCION

Diversos residuos agroindustriales han sido evaluados como adsorbentes para el tratamiento de diferentes contaminantes orgánicos disueltos, tales como metales y colorantes. Tradicionalmente se evalúa su capacidad de remoción explorando un amplio intervalo en el valor de pH, desconociendo que dicha capacidad está determinada en gran medida por su composición química particular y por la distribución de cargas sobre su superficie (Menendez, Illan-Gomez, Leon y Leon, & Radovic, 1995), (Babic, Milonjic, Polovina, & Kaludierovic, 1999). El punto de carga cero permite establecer dicha distribución de cargas sobre su superficie y con ello su capacidad particular para retener contaminantes tanto aniónicos como catiónicos. En el presente estudio se determinó el punto de carga cero (PZC) del residuo agrícola corteza de coco, con el fin de establecer el tipo de carga predominante sobre su superficie y posteriormente evaluar su capacidad de remoción de colorantes aniónicos y catiónicos disueltos (Martin, 2008).

Los residuos de coco se acumulan por montones en bodegas agroindustriales, no tiene usos industriales y comerciales importantes, pero se convierte en un problema ambiental con graves consecuencias. Por lo que es más deseable, la utilización de estos residuos sólidos en el tratamiento de aguas residuales. El costo de este tipo de residuos como un adsorbente de colorantes implica únicamente con los gastos de transporte y de proceso que son aproximadamente US\$ 50 por tonelada, mientras que el precio promedio de carbón activado se utiliza en Malasia es US\$ 1000 por tonelada. Por lo tanto, este adsorbente es más de 20 veces más barato que el carbón activado. Aunque la capacidad de adsorción puede ser inferior al carbón activado comercial, este material es renovable, disponible y de bajo costo (Hameed, 2008). Por lo que sería una alternativa económica para el activo disponible en el mercado de carbono en la eliminación de colorantes en soluciones acuosas.

MATERIALES Y METODOS

La corteza de coco (CC) se recolectó en una plaza de mercado de la ciudad y se sometió a un pre-tratamiento que incluyó molienda, tamizado, lavado y secado. La reducción del tamaño del adsorbente se efectuó en un molino de aspas, seleccionando mediante tamizado un tamaño de partícula entre 0.3 y 0.5 mm.

El lavado se realizó repetidamente con agua destilada y con solución de peróxido de hidrógeno (0.5%), finalmente el material fue secado en un horno de convección forzada a una temperatura de 80 °C por un tiempo de 48 horas y almacenado herméticamente para la realización de las pruebas.

Para hallar el punto de carga cero, se utilizó el método de la deriva del pH manteniendo constantes las variables dosificación, tamaño de partícula, concentración inicial del colorante, tiempo de contacto, temperatura y velocidad de agitación.

Para esto, se tomaron 50 mL de agua destilada en erlenmeyers de 100 mL, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M.

A estas soluciones se añadió 0.5 g de corteza de coco y transcurridas 48 horas bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final. El PZC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal.

La medición del PZC se realizó en un titulador automático Titrino plus 848 de marca Metrohm utilizando el electrodo de pH.

Los ensayos de adsorción para los dos colorantes fueron realizados por triplicado y bajo sistema discontinuo, midiendo la absorbancia final del contaminante en un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, marca Perkin Elmer Lambda – 35.

Las variables, dosificación, tamaño de partícula, tiempo de contacto, velocidad de agitación, temperatura y concentración inicial de colorante fueron mantenidas constantes para el colorante aniónico y catiónico evaluado.

Colorante aniónico Rojo 40 (R40)

Se realizó una curva de calibración del colorante R40 entre 0.0 mg/L y 60 mg/L. En erlenmeyers de 100 mL con 1.0 g de cascarilla de arroz, cuyo tamaño de partícula osciló entre 0.3 - 0.5 mm, se adicionó solución acuosa con colorante R40 de 30 mg/L, y se ajustó el pH de cada solución en un intervalo de 2.0 - 6.0 con adiciones sucesivas de NaOH y HCl 0.1 M y se sometió a agitación durante 24 horas a 160 rpm a temperatura ambiente.

Al cabo de este tiempo se midió la concentración de la solución en equilibrio para determinar el porcentaje de remoción del colorante, mediante la ecuación 1.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C_o : Concentración inicial (mg/L)

C_{eq} : Concentración en equilibrio (mg/L)

Colorante catiónico Rojo básico 46 (RB46)

Para el RB46 se efectuó una curva de calibración entre 0.0 mg/L y 60 mg/L. En erlenmeyers de 100 mL con 1.0 g de cascarilla de arroz con tamaño de partícula entre 0.3 - 0.5 mm, se adicionó solución acuosa con RB46 de 30 mg/L, ajustando el pH de cada erlenmeyer en un intervalo de 2.0 - 10.0 con adiciones sucesivas de NaOH y HCl 0.1 M y se sometió a agitación durante 24 horas a 160 rpm a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo se procedió a medir la concentración de la solución en equilibrio para determinar el porcentaje de remoción del colorante, mediante la ecuación 1.

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Se registró un PZC de 4.61 para la corteza de coco CC (Figura 1), señalando una distribución de cargas predominantemente positiva sobre la superficie de este material. La posterior evaluación de esta característica permitió comprobar su afinidad para la remoción de colorantes iónicos.

Tabla 44. pH inicial vs. pH final

pH inicial	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
pH final	4.5	4.2	4.5	4.5	4.5	4.6	5.3	6.8	9.0

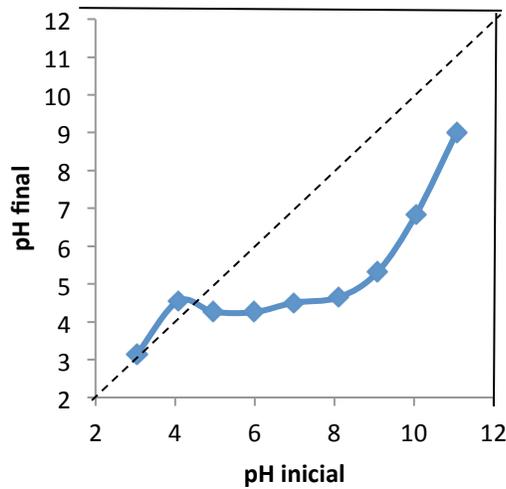


Figura 72. PZC de la CC

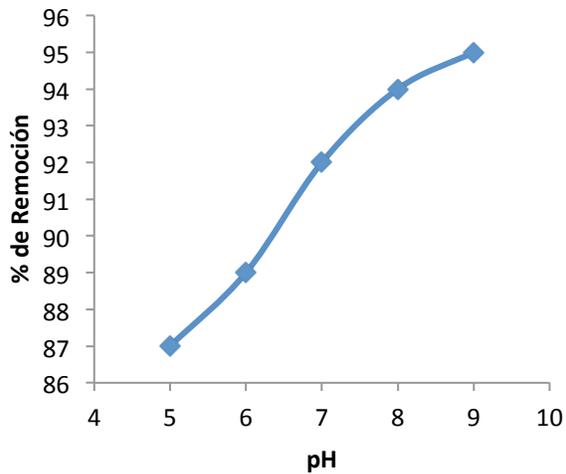


Figura 73 Adsorción de colorante catiónico RB46. Ci RB46: 30 mg/L; Tamaño de partícula: 0.3-0.5 mm; dosificación de CC: 1.0 g; Tiempo de contacto: 24 h; Velocidad de agitación: 160 rpm; Temperatura: 25 ± 2°C.

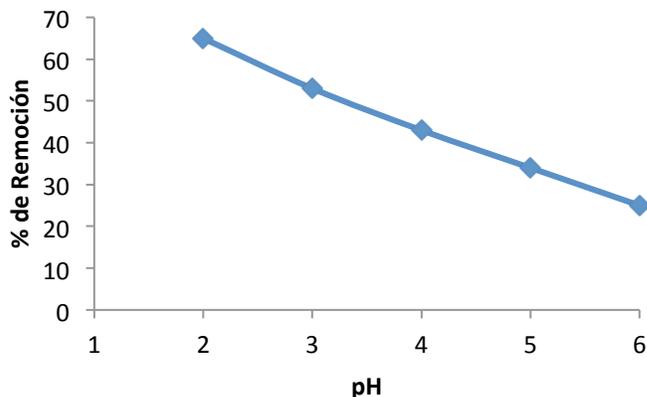


Figura 74 Adsorción de colorante catiónico R40. Ci R40: 30 mg/L; Tamaño de partícula : 0.3-0.5 mm ; Dosificación de CC: 1.0 g; Tiempo de contacto: 24 h; Velocidad de agitación : 160 rpm; Temperatura: $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

En particular, se alcanzó un porcentaje de adsorción del 87% del colorante catiónico rojo básico 46 a un pH mayor a 5.0 (Figura 2) y una retención del 65% del colorante aniónico rojo 40 a un pH = 2.0.

CONCLUSIONES

En particular, La determinación del PZC del adsorbente posibilita el establecimiento de las mejores condiciones para la adsorción de colorantes iónicos en solución.

BIBLIOGRAFIA

- Babic, B. M., Milonjic, S. K., Polovina, M., & Kaludierovic, B. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37 , 477–481.
- Hameed, B. H. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 65-72.
- Martin, M. A. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada.
- Menendez, J., Illan-Gomez, J., Leon y Leon, C. A., & Radovic, L. (1995). On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, 33, 11,, 1655-1659.

Q.28.P. Efecto de las variables en la adsorción en continuo del colorante azul de metileno sobre cascarilla de arroz

Juan Fernando Calle¹, Yurany Villada², Angelina Hormaza³.

^{1,2,3} Grupo de investigación en Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos, SIRYTCOR. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Carrera 59 63-20. Bloque 16-316, Medellín, Colombia

jfcalleh@unal.edu.co, yavillad@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la influencia del pH de la solución, en la remoción del colorante azul de metileno (AM) sobre el residuo agrícola cascarilla de arroz (CA). Para este estudio se utilizó un intervalo de pH de solución entre 2.0–9.0. La concentración inicial de colorante, la temperatura y el flujo de entrada se mantuvieron constantes. La concentración del colorante en la solución fue cuantificada por medio de espectroscopia UV-Vis y se utilizó el modelo de Thomas para predecir las curvas de ruptura y determinar los parámetros característicos, que describen el comportamiento dinámico del sistema usado para el diseño del proceso. Se encontró que el proceso se favorece a un pH básico (pH = 9.0). En definitiva, una remoción eficiente de AM sobre CA puede ser alcanzada con el manejo adecuado de la alcalinidad del medio.

Palabras claves: Azul de metileno, curva de ruptura, sistemas continuos, pH de la solución.

INTRODUCCION

Los colorantes sintéticos son empleados en gran escala en industrias como la textil y alimentaria, generando grandes volúmenes de efluentes coloreados, los cuales usualmente son vertidos sin tratamiento previo, impactando negativamente al entorno circundante. Sus principales efectos se hacen manifiestos en la disminución del proceso fotosintético, que a la vez conlleva a una severa perturbación de la vida acuática, así como a la presencia de efectos carcinogénicos reportados para algunos colorantes.

La adsorción ha sido catalogada como una de las técnicas más adecuadas y eficientes para el tratamiento de colorantes disueltos. La evaluación de los parámetros de este proceso bajo sistema continuo es esencial como criterio inicial para su posible

escalado. Dicha evaluación de la influencia del pH en el sistema de adsorción en continuo Azul de Metileno sobre cascarilla de arroz se hace mediante curvas de rupturas sujeta al modelo de Thomas. Mediante una regresión no lineal se determinaron los parámetros adecuados del modelo de Thomas q_0 y k_{Th} de acuerdo con la ecuación (Zhang, y otros, 2011).

La expresión del modelo para la adsorción en columna está dada por:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th}q_0x/v - k_{Th}C_0t)} \quad (1)$$

- C_0 : concentración inicial del afluente de AB (mgL^{-1}).
- C_t : concentración del efluente en el tiempo t (mgL^{-1}).
- C_t/C_0 : Proporción entre las concentraciones del AM del afluente y el efluente.
- K_{Th} : constante de Thomas ($\text{ml min}^{-1} \text{mg}^{-1}$).
- q_0 : Es la cantidad de AM absorbido en el equilibrio por g de adsorbente
- x : cantidad de adsorbente en la columna (g).
- v : flujo de entrada (ml min^{-1}).
- t : tiempo (min).

Error estadístico

Los valores para el error estadístico (SS) se obtienen a partir de la siguiente ecuación:

$$SS = \sqrt{\frac{[(C_t/C_0)_{cat} - (C_t/C_0)_{exp}]^2}{n}} \quad (2)$$

Adicionalmente se analizó el valor del coeficiente de ajuste R^2 , con el SS.

MATERIALES Y METODOS

Preparación del adsorbente

La cascarilla de arroz se sometió a un proceso de molienda hasta obtener los tamaños de partícula deseados para el estudio entre 0.3 mm - 5mm, tamaño apropiado realizado en investigaciones previas, donde los resultados arrojan mayores porcentajes de Remoción. Posteriormente fue lavada con agua destilada, tratada con peróxido de hidrógeno y sometida a secado a 105°C durante 24 horas.

Solución de azul de Metileno

La solución de Azul de Metileno se preparó a una concentración de 100 ppm en una proporción de la masa del colorante de 1:100 de sal (como un acercamiento a factores

reales de operación a nivel industrial), diluidos en agua destilada ajustando cada pH a evaluar (2.0, 6.0 y 9.0) con alícuotas de una solución de HCl 0.1M y NaOH 0.1M.

Métodos de adsorción en continuo

Los experimentos fueron realizados en una columna de vidrio (2,4 cm de diámetro interno y 47.5 cm de altura) donde el flujo del efluente fue controlado con una bomba peristáltica marca VWR Flujo medio-alto, de manera continua. Las muestras se tomaron a la salida de la columna en intervalos regulares de tiempo hasta alcanzar la saturación del lecho, siendo cuantificadas por medio de espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda máxima de 665 nm.

El efecto del pH de la solución en la adsorción de AB sobre tuza de maíz fue evaluado con una altura de lecho de 10 cm, a un flujo de 20 ml min^{-1} y una concentración inicial de colorante de 100 mgL^{-1} .

RESULTADOS Y DISCUSION

Efecto del pH de la solución en la Curva de Ruptura

En la figura 1. Se puede observar que las curvas de ruptura se ven desplazadas de izquierda a derecha, lo cual indica que menos AB fue removido; bajo un aumento de la alcalinidad del medio para lograr un mayor tiempo de saturación, siendo el pH 9.0 el potencial que presenta, en un intervalo mayor de tiempo una relación de concentración del efluente (C_t/C_0) pequeña comparada con otros pH de la solución.

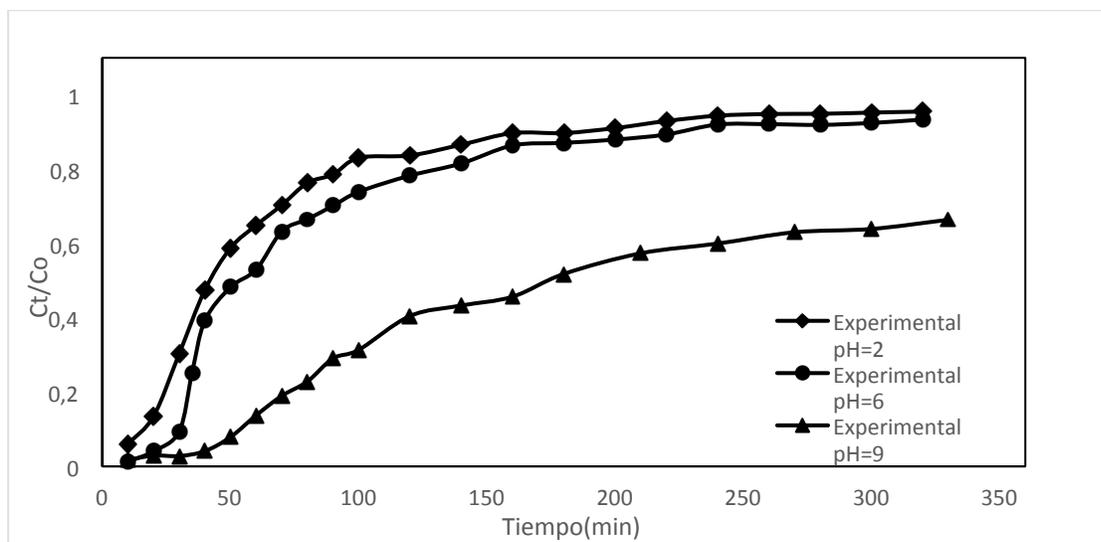


Figura 75. Curvas de ruptura obtenidas a diferentes valores de pH en la adsorción de Azul de Metileno sobre cascarilla de arroz.

Estimación de las Curvas de Ruptura: Modelo de Thomas

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados en sistema continuo, fueron ajustados usando el modelo de Thomas, a través de un análisis de regresión no lineal para obtener los parámetros característicos y determinar las mejores condiciones de la variable estudiada, logrando así describir el comportamiento del proceso.

C_0 (mg l ⁻¹)	V (ml min ⁻¹)	Z (cm)	K_{TH} (ml min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_0 (mg g ⁻¹)	R^2	SS
100	20	10	0,1195	25,340	0,8759	0,0805
100	20	10	0,3223	8,653	0,9128	0,0872
100	20	10	0,3705	6,685	0,9323	0,0671

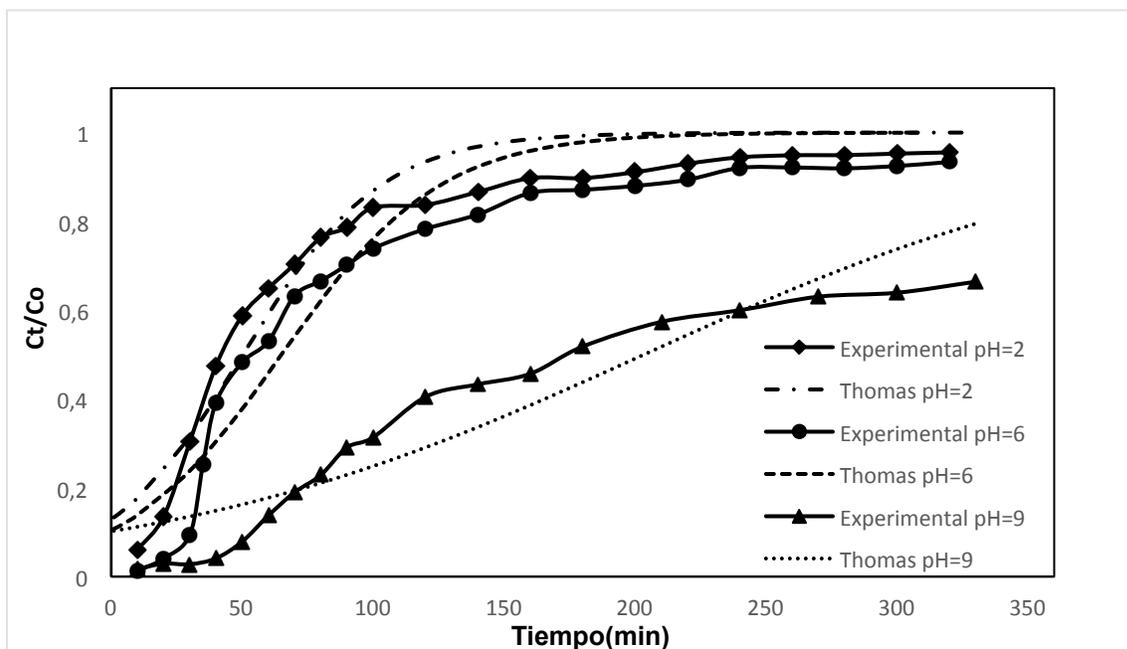


Figura 76. Modelo de Thomas, Efecto de pH en la curva de Ruptura.

CONCLUSIONES

Al analizar los errores estadísticos SS y R^2 usados en el modelo de Thomas se muestra que presentan un buen ajuste a los datos experimentales y que pueden ser implementados como una medida para el análisis del proceso de adsorción en continuo del colorante azul de Metileno sobre cascarilla de arroz.

BIBLIOGRAFIA

- Han, R., Ding, D., Xu, Y., W, Z., Wang, Y., Li, Y., & Zou, L. (2007). Use of risk husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. . *Bioresource Technology*. 99, 2938-2946.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., & Tang, M. (s.f.). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments an prediction of breakthrough curves. . *Desalination*. 245 , 284-297.
- Han, R., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y., & Shi, J. (2007). Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of hazardous materials* 145, 331-335.
- Zhang, W., Dong, L., Yan, H., Li, L., Jiang, Z., Kan, K., . . . Cheng, R. (2011). Chemical Engineering Journal 173. *Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column.*, 429-436 .

Q.29.P. Estudio teórico conformacional del colorante anaranjado ácido orange II Theoretical study conformational acid orange II dye

Yendi Cisneros-Zavala¹, Ángeles Cuán¹, Elba Ortiz¹, Hugo Solís¹ y Carlos M. Cortés-Romero², Marina Violeta Gómez¹

¹Área de Química y Fisicoquímica Ambiental, Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, México D.F. 02200, México

²Ingeniería en Nanotecnología, Universidad Politécnica del Valle de México. Av. Mexiquense s/n, esquina Av. Universidad Politécnica, Col. Villa Esmeralda. 54910. Tultitlán Edo. de México. México

RESUMEN

En este trabajo, se presenta un estudio teórico de las diferentes conformaciones estables para la molécula de 4-((2-Hidroxi-1-naftalfenil) azo) bencenosulfónico ácido sal monosódica, también conocida como "anaranjado ácido orange II", así como algunas propiedades estructurales y electrónicas utilizando métodos de la química cuántica. En particular, se realizó un estudio conformacional, se identificaron las estructuras de equilibrio y se calcularon: la distribución de carga atómica, el momento dipolar y la distribución espacial de los orbitales frontera (HOMO y LUMO). Además, se calculan los espectros teóricos de IR y UV, analizando las frecuencias vibracionales y las bandas de absorción de esta molécula.

Palabras clave: química cuántica, anaranjado ácido orange II, conformaciones.

ABSTRACT

In this work, a theoretical study of the structural and electronic properties of the 4-[(2E)-2-(2-oxonaphthalen-1-ylidene)hydrazinyl] benzenesulfonate molecule is presented, using quantum mechanics methods. This molecule is also known like orange II. The different conformational structures in the equilibrium for this molecule were calculated and the electronic structure based on charge distribution and angular moment was obtained. The spatial distributions of the frontier orbitals (HOMO and LUMO) are described. In addition, the IR and UV spectra have been calculated and analyzing according to the vibrational frequencies and absorption bands, respectively.

Keywords: quantum chemistry, acid orange II, conformations.

INTRODUCCION

En química, se llama colorante a la sustancia capaz de absorber determinadas longitudes de onda de espectro visible. Los colorantes son sustancias que se fijan en otras sustancias y las dotan de color de manera estable ante factores físicos/químicos como por ejemplo: luz, lavados, agentes oxidantes, etc. La mayoría de los colorantes textiles utilizados son de origen sintético, es decir, poseen una solubilidad alta en el agua, además de ser altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables.

Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, aunque la fuerte coloración que ofrecen a los medios de descarga puede llegar a eliminar los procesos fotosintéticos en el agua, por lo que su manejo debe ser controlado.

Durante los procesos de producción y de coloración, de 10 a 15 por ciento de los colorantes utilizados, son vertidos en los efluentes como desechos contaminantes, los cuales tienen gran persistencia y por tanto deben ser degradados o al menos totalmente neutralizados antes de ir al ambiente. La fabricación de los diferentes productos textiles se lleva a cabo a partir de varios procesos, los cuales generan un gran número de sustancias contaminantes en sus aguas residuales.

Según su estructura química, los tintes se agrupan en las siguientes familias químicas, en orden aproximadamente creciente de importancia: azo ($-N=N-$), carbonilo ($C=O$) (incluyendo antraquinonas), ftalocianina, ion arilcarbonio (incluyendo trifenilmetinos), sulfuro, polimetino y nitro (Kissinger & Heineman, 1983).

Los colorantes azoicos son colorantes sintéticos o artificiales que contienen un grupo "azo" como parte de su estructura (htt1). Ofrecen colores fuertes y vivos.

Los tintes azo constituyen la familia más importante entre los colorantes industriales (Adler, 1977). Se caracterizan por tener un grupo funcional azo, consistente en un enlace doble $-N=N-$, unido a átomos de carbono con hibridación sp (htt1). Generalmente el grupo azo se une a dos anillos aromáticos. En cuanto a sus propiedades de color, los tintes azo aportan un rango de matices prácticamente completo y una alta intensidad de color. A escala industrial estos tintes tienen un elevado rendimiento económico, debido a la naturaleza de los procesos utilizados en su fabricación (Aitken, Venkatadri, & Irvine, 1989). De aquí que los tintes azo aparezcan como las 2/3 de los colorantes orgánicos citados en el "Colour Index" (Arslan-Alaton, Cokgor, Ongunsu, Akakinci, & Sahin, 2004) y un porcentaje similar de los tintes empleados en aplicaciones textiles. Por esta razón frecuentemente se emplean tintes azo como modelo en el estudio del tratamiento de efluentes coloreados.

Se ha comprobado que algunos tintes de naturaleza azoica presentan un carácter cancerígeno potencial, y al menos 3 mil colorantes azo comerciales han sido catalogados como cancerígenos. Su toxicidad radica en que pueden dar lugar a procesos de oxidación o bien mediante la hidrólisis o reducción del enlace azo produciendo aminas aromáticas. Más aún, estas aminas aromáticas se emplean en la fabricación de tintes a pesar de que se sabe que son carcinógenos reconocidas. (Asada, Watanabe, Irie, Nakayama, & Kuwahara, 1995)

Dentro de los colorantes azo y con las características antes mencionadas tenemos al anaranjado ácido o “orange II”, la cual se presenta en la Figura 1.

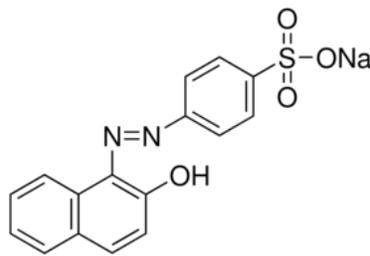


Figura 77. Figura esquemática del anaranjado ácido

Este tipo de colorantes textiles, incluyendo el orange II, poseen gran persistencia en el ambiente, por lo cual los métodos de degradación clásicos no son útiles; esto se debe a las oxidaciones o reducciones parciales que pueden provocar los productos secundarios altamente tóxicos contenidos en los colorantes textiles (Banat, Nigam, Singh, & Marchant, 1996).

La mayoría de los colorantes utilizados en la industria textil no son biodegradables, y por lo tanto, el tratamiento de sus residuos líquidos no se resuelve de manera sencilla. Han sido estudiados y desarrollados tratamientos físicos, químicos y biológicos para la remoción de colorantes de las aguas residuales; los más conocidos son los tratamientos biológicos aerobios y anaerobios, la precipitación química, la adsorción sobre carbón activado, la fotocatalisis, ozonación, reacciones Fenton y ósmosis inversa (Bandara, Nadtochenko, Kiwi, & Pulgarin, 1997). En muchos de estos procesos se generan compuestos de degradación que son más tóxicos que los mismos colorantes, mientras que otros procesos pueden ser demasiado costosos o inadecuados (Basheer, Kut, Prenosil, & Bourne, 1993). Para poder mejorar estos procesos es imprescindible entender los fenómenos que ocurren a nivel de estructura molecular. En este sentido, la química cuántica computacional representa una herramienta útil en el modelado de procesos químicos y en la predicción de la reactividad química, mediante descriptores químicos. A nivel fundamental las propiedades de la materia son determinadas por sus propiedades electrónicas y éstas se pueden obtener mediante cálculos mecánico-cuánticos detallados. La información teórica no solo es un complemento a los datos experimentales, sino que también es una fuente independiente de información acerca

de estructuras moleculares, información vibracional y propiedades del estado basal electrónico y de los estados excitados.

En este trabajo, se presenta un estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas de la molécula de anaranjado ácido. En particular, se realiza un estudio conformacional, se identificaron las estructuras de equilibrio y el momento dipolar, la distribución espacial de los orbitales frontera (HOMO y LUMO). Además, se calculan los espectros teóricos IR y UV analizando las bandas de absorción de esta molécula. También se presenta el análisis relacionado con la reactividad intrínseca de la molécula mediante los índices de reactividad global y local, tales como dureza, blandura, potencial químico, electrofilicidad y las funciones de Fukui, evaluando sitios específicos de reducción u oxidación de ésta.

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Las optimizaciones geométricas y los cálculos de frecuencia se llevaron a cabo utilizando el funcional M05-2X⁴ y el conjunto de funciones de bases 6-311++g(d,p), excepto para la búsqueda de los diferentes conformeros, para los cuales se utilizó el conjunto de funciones de bases 6-31G, y el estudio fue realizado solo en fase gas. El efecto de disolvente se incluyó utilizando el modelo SMD⁵ y modelando al agua como disolvente. Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09.⁶ Se realizaron las correcciones a la energía de punto cero (ZPE) y las termodinámicas a 298.15 K mediante el cálculo de frecuencia, obteniendo también el espectro de IR; así como la caracterización de las estructuras como mínimos energéticos locales, mediante el análisis de la frecuencia vibracional, en donde se verificó que todas fueran positivas. Para calcular las cargas atómicas, se usó el análisis de población utilizando el esquema ESP⁷, el cual se obtiene a través de la proyección del potencial electrostático en la molécula. El espectro UV-Vis de las estructuras optimizadas se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)⁸ empleando la base 6-31+g(d,p).

RESULTADOS Y DISCUSION

La estructura optimizada y de menor energía calculada en fase gas de la 4-((2-Hidroxi-1-naftalfenil) azo) bencenosulfónico ácido sal monosódica, que en los sucesivos le llamaremos orange II, se muestra en la Figura 2. En esta Figura 2, también se indica la numeración de los átomos en la molécula, como puede verse la geometría es totalmente plana excepto por el grupo sulfonato (-SO₃), presente en la estructura (geometría 1). Para el estudio de la geometría de la molécula se realizó un sondeo ("scan"), ya que existen varios ángulos de rotación en ésta. Presenta un ángulo de 10.2

grados entre el ángulo de enlace -C-N-N-C-, etiquetados como -10C-11N-12N-13C-; y la distancia entre el carbono 13C y el hidrógeno 34H es de 2.14 Å, como se muestra en la Figura 2. Aquí se puede ver que el grupo 2-Hidroxi-1-naftalfenil se encuentra fuera del plano de la molécula, mostrando una ligera interacción con el carbono etiquetado como dos.

La otra geometría encontrada del sondeo de la variación del ángulo diedro -C-N-N-C-, es la totalmente plana, mostrada en la Figura 2, como ya se había comentado. Esta conformación de la molécula resulto ser la geometría de menor energía, estabilizada por 18.8 Kcal mol⁻¹ con respecto a la geometría 1. Una vez encontrado las geometrías de mínima energía, se realizó el estudio de las propiedades electrónicas, para el caso de la geometría plana, que resultó ser la de menor energía. Cuando esta estructura geométrica se le incluye el efecto de disolvente, se encuentra que aunque la conformación geométrica de la molécula no cambia por la inclusión del efecto del disolvente, sí se obtiene una mayor estabilización desde el punto de vista energético. Así como también, se obtiene un ligero cambio en la distancia intramolecular entre el nitrógeno 12N y el hidrógeno 34H ya que disminuye de 1.67 a 1.68 Å, por efecto de éste.

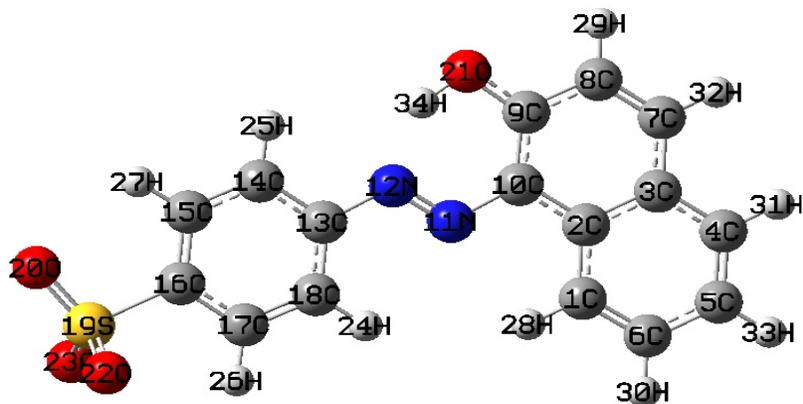


Figura 78. Geometría de menor energía de la molécula de orange II.

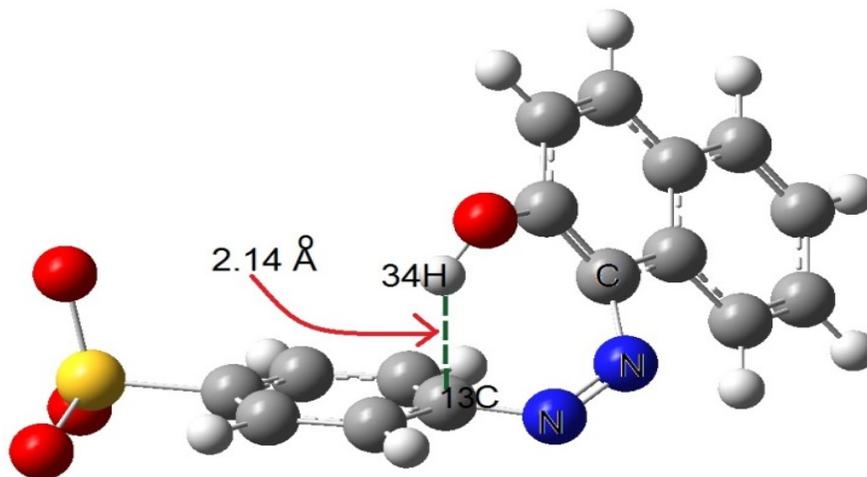


Figura 79. Geometría 1, encontrada en el sondeo de la rotación de -C-N-N-C-. La geometría muestra al grupo 2-Hidroxi-1-naftal Fenil fuera del plano, el ángulo diedro entre -C-N-N-C- es de 10.2 grados.

La distribución de cargas atómicas sobre los átomos de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y carbono, calculadas en el vacío ($C_{vacío}$) y en medio acuoso (C_{agua}) se muestra en la Tabla I. Las cargas atómicas se calcularon bajo el esquema ESP, el cual se obtiene a través de la proyección del potencial electrostático en la molécula⁷.

En la Tabla I se puede ver que el impacto sobre la molécula originado por el disolvente es la redistribución de la carga, los centros atómicos más afectados resultaron ser los carbonos etiquetados como 7C, 13C y 16C, así como el grupo $-SO_3$. Los oxígenos etiquetados como 13O y 16O incrementan su densidad de carga electrónica. Mientras el 7C disminuye en su densidad de carga electrónica. Otro efecto que se ve cuando se incluye el efecto de disolvente es una mayor polarización de la molécula ya en el vacío su momento dipolar es de 8.77 Debyes y cuando el disolvente es tomado en cuenta su momento dipolar aumenta a 32.21 Debyes.

La estabilización de la orange II por efecto del disolvente se ve favorecida por 69.14 Kcal/mol, y se obtuvo mediante la ecuación (1):

$$\Delta E_{stv} = E_{disolvente} - E_{vacío} \quad (1)$$

Átomo	$C_{vacío}$	C_{agua}	ΔC $=C_{disolvente}-C_{vacío}$
1C	-0.2079	-0.2311	-0.0232
2C	0.0499	-0.0059	-0.0558
3C	0.1879	0.1079	-0.0800
4C	-0.2422	-0.2123	0.0299
5C	-0.1744	-0.2243	-0.0499
6C	-0.1290	-0.1329	-0.0038
7C	-0.3088	-0.2111	0.0976
8C	-0.3085	-0.3701	-0.0615
9C	0.4672	0.4575	-0.0098
10C	-0.0382	0.0255	0.0637
11N	-0.1165	-0.1309	-0.0145
12N	-0.2084	-0.1384	0.0699
13C	0.3512	0.2263	-0.1250
14C	-0.3705	-0.2892	0.0813
15C	0.0246	-0.0469	-0.0714
16C	-0.1303	-0.2372	-0.1069
17C	-0.0205	-0.1016	-0.0811
18C	-0.2834	-0.1996	0.0838
19S	0.9816	1.4296	0.4480
20O	-0.6361	-0.7994	-0.1632
21O	-0.6279	-0.6483	-0.0205
22O	-0.6348	-0.7994	-0.1646

23O	-0.6339	-0.7902	-0.1563
24H	0.1493	0.1733	0.0241
25H	0.1755	0.2065	0.0310
26H	0.1573	0.1830	0.0257
27H	0.1468	0.1801	0.0334
28H	0.1450	0.1625	0.0175
29H	0.2101	0.2454	0.0353
30H	0.1447	0.1790	0.0342
31H	0.1474	0.1861	0.0387
32H	0.1947	0.2175	0.0229
33H	0.1457	0.1918	0.0461
34H	0.3924	0.3967	0.0043

Tabla 45. Distribución de cargas atómicas en la molécula de 1,2,4-trihidroxiantraquinona, calculadas bajo el esquema ESP

En la Figura 4 se muestra la isosuperficie de los orbitales frontera, en (a) HOMO (orbital más alto ocupado) y en (b) LUMO (orbital más bajo desocupado) para la molécula. Los colores rojo y verde representan las fases positiva y negativa del orbital, respectivamente. Se puede observar que los orbitales frontera muestran la distribución en ese orbital, en donde se obtiene para el HOMO el carácter enlazante de $-N=N-$, así como para los carbonos aromáticos y se ve que existe resonancia entre ellos ($-C6-C1-C2-C3-C7-C8-$), ($-C13-C18-C14-$), ($-C15-C16-C17-$). En el caso del LUMO (Figura 3b), éste presenta el carácter antienlazante entre el enlace $-N=N-$, además de no presentar un carácter resonante entre una cadena de carbonos como en el caso del HOMO, ver Figura 3 (b) y (a). en la Figura 4 (c) se muestra la distribución para el HOMO-3 en donde éste corresponde a la formación del puente de enlace entre el hidrógeno 34 y nitrógeno 12 ($-12N---34H-21O-$), esto se puede asociar con la mayor estabilidad de la molécula con respecto a cuándo el hidrógeno (34H) se encuentra fuera del plano molecular, ver Figuras 1 y 2.

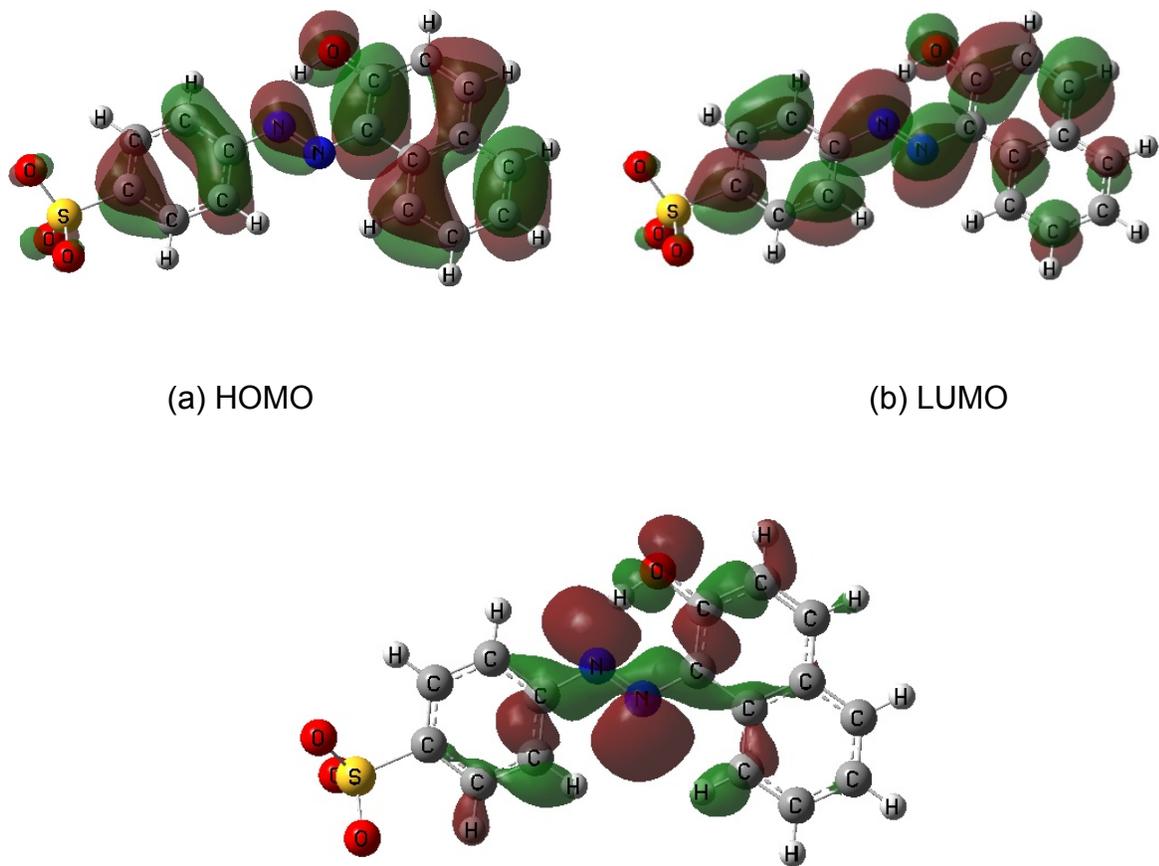


Figura 80. En a) y b) se muestran los orbitales frontera para la orange II y en c) el HOMO-3, en todos se ha tomado en cuenta el efecto de disolvente. Valor de la isosuperficie 0.02.

En la Figura 5 se muestra el espectro de IR teórico calculado, sin tomar en cuenta el efecto de disolvente. En la figura se puede ver que el espectro se ha dividido en tres regiones, la primera corresponde a la huella dactilar de la molécula con un rango de frecuencias entre el cero y 1800 cm^{-1} , estas frecuencias corresponden a vibraciones acopladas en toda la molécula, la banda 3074.13 cm^{-1} corresponde a la vibración específica del hidrógeno ligado al grupo $-\text{OH}$, con etiquetas (21O-34H), apuntando su vector de desplazamiento hacia uno de nitrógenos (12N). En el caso de la banda que aparece a 3230 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los hidrógenos ligados a los anillos aromáticos, tanto del grupo hidroxil-1-naftaleno como del benzenosulfónico con la etiquetas (24H, 25H, 26H, 27H y 28H, 29H, 30H, 31H, 32H y 33H), para estos átomos los vectores de desplazamiento refieren al alargamiento y acortamiento del enlace C-H, respectivamente. Estas vibraciones se pueden asociar con las zonas más susceptibles de ser atacadas por agentes externos, resultando en la reducción del grupo azo referida a la vibración a 3074 cm^{-1} , por ejemplo o bien a la sustitución en el grupo fenil por desplazamiento de algún hidrógeno en vibración 3230 cm^{-1} . También del cálculo de la frecuencia se obtuvo que la geometría encontrada corresponde a un mínimo energético; esto mediante el análisis de los valores obtenidos de las frecuencias vibracionales, los cuales resultaron ser todas positivas.

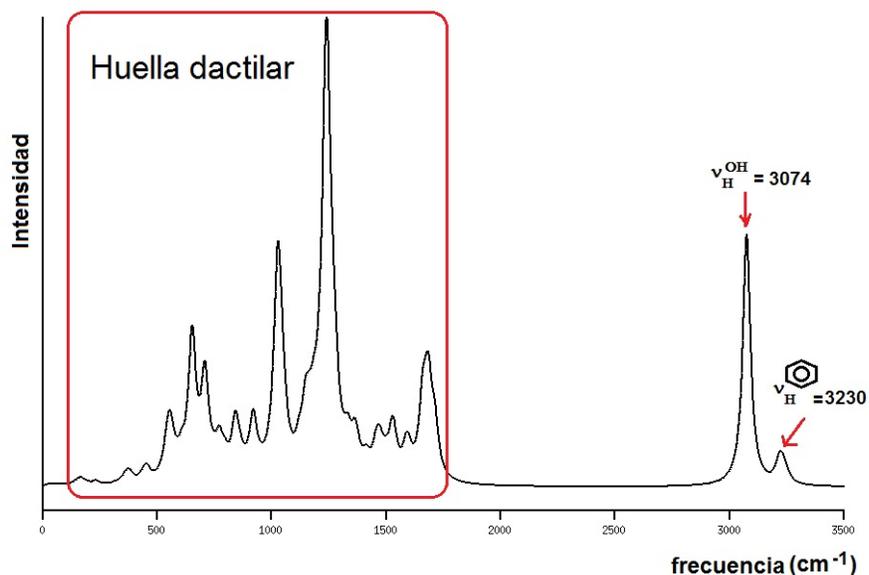


Figura 81. Espectro de IR teórico calculado para la molécula de orange-II, sin tomar en cuenta el efecto de disolvente.

El espectro de UV teórico calculado para ésta molécula se muestra en la Figura 6, éste corresponde al estudio con efecto de disolvente, pues normalmente éstos se toman disolviendo el componente en agua, por lo que el disolvente tomado en cuenta para este estudio fue agua. La molécula muestra dos bandas intensas de absorción, en 218 y la otra en 392 nm. El valor obtenido a 392 nm, que corresponde a la región de UV-Vis es referido a la transición del electrón ubicado en el HOMO al LUMO principalmente, con una contribución de un 70% con una fuerza de oscilador de $f=0.74$. El espectro teórico muestra un corrimiento hacia valores de longitudes de onda (λ) menores a las reportadas experimentalmente, en donde el valor experimental reportado en Aldrich¹⁰ es de 483 nm. Esto es debido al funcional y la base empleada y a que no hay que perder de vista que aquí solo nos referimos a una molécula, mientras que en un sistema real, otras interacciones pueden estar presentes y que pueden resultar ser significativas.

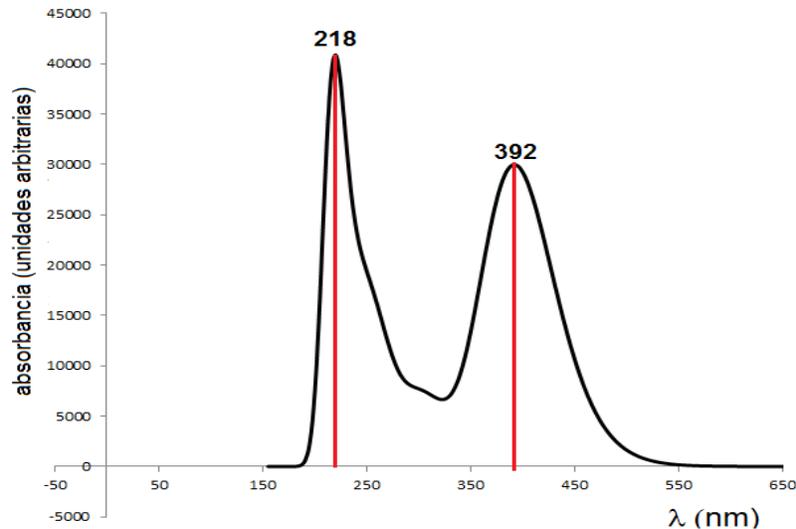


Figura 82. Espectro de absorción UV teórico calculado para la molécula de orange-II, tomando en cuenta el efecto de disolvente (agua)

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron las propiedades moleculares de la molécula de 4-((2-Hidroxi-1-naftalenoil) azo) bencenosulfónico ácido sal monosódica, también conocida como "anaranjado ácido orange II", la geometría que presenta es totalmente plana. Se presentó la distribución de densidad de carga atómica en donde se obtuvo que el disolvente tiene un efecto importante en la redistribución de la carga polarizando a la molécula e impactando en los grupos aromáticos principalmente y en el sulfonato. Se encontró que existe la formación de un puente de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo 2-Hidroxi-1-naftalenoil con uno de los nitrógenos que forman el puente azo, ($-\text{OH} \cdots \text{N}=\text{N}$) y que estabiliza a la molécula resultando en una conformación plana la de menor energía. Se calcularon los espectros teóricos de IR y UV, en donde se obtiene para el espectro teórico del IR que a altas frecuencias arriba de 3000 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del hidrógeno (3074 cm^{-1}), nuevamente del grupo 2-Hidroxi-1-naftalenoil, apuntando su vector de desplazamiento hacia el nitrógeno del grupo azo y a 3230 cm^{-1} al desplazamiento de los hidrógenos que solo refieren al alargamiento y acortamiento del enlace C-H, estas vibraciones podrían referirse a las zonas más susceptibles de ser atacadas por agentes externos. Mientras el espectro de UV-Vis se obtiene que las transiciones de mayor contribución están referidas a las HOMO-LUMO con un 70% de contribución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto n° 153663 CB-2010-01, así como al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la UAM-Iztapalapa.

BIBLIOGRAFIA

(s.f.). Obtenido de http://prezi.com/rqxr5tbbyi_g/copy-of-colorantes-azoicos/

Adler, E. (1977). Lignin chemistry: past, present and future. . *Wood Science and Technology* 11,, 169-218. .

Aitken, M. D., Venkatadri, R., & Irvine, R. L. (1989). Oxidation of phenolic pollutants by a lignin degrading enzyme from the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. . *Water Research* 23(4), , 443-450. .

Arslan-Alaton, I., Cokgor, E. U., Ongunsu, I., Akakinci, A., & Sahin, A. (2004). Decolourization and detoxification of reactive dye-bath effluents by ozonation. . *Fresenius Environmental Bulletin* 13(10) , 1049-1052. .

Asada, Y., Watanabe, A., Irie, T., Nakayama, T., & Kuwahara, M. (1995). Structures of genomic and complementary DNAs coding for *Pleurotus ostreatus* manganese(II) peroxidase. . *Biochimica et Biophysica Acta* 1251(2), 205-209.

Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolourisation of textile-dye-containing effluents: a review. . *Bioresource Technology* 58, 217-227. .

Bandara, J., Nadtochenko, J., Kiwi, J., & Pulgarin, C. (1997). Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modeling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies. . *Water Science and Technology* 35,, 87-93. .

Basheer, S., Kut, Ö. M., Prenosil, J. E., & Bourne, J. R. (1993). Development of an enzyme membrane reactor for treatment of cyanide-containing wastewaters from the food industry. . *Biotechnology and Bioengineering* 41(4), 465-473.

Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* 60(9), 702-706.

Sigma-Aldrich Co. . (s.f.).

Q.30.P. Reacción de Diels-Alder promovida por un organocatalizador derivado de haloisita
Diels-Alder reaction, promoted by organocatalyst derivative halloysite

Karla Citlalli Hernández Cruz¹, José Luis Arias Téllez¹, G. Iveth Vargas Rodríguez¹, Raquel Gómez Pliego², Miguel Ángel Venegas de la Cerda³, Sofía González Gallardo², Yolanda Marina Vargas-Rodríguez^{1,*}

¹Departamento de Ciencias Químicas, ²Departamento de Ciencias Biológicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. karcith@gmail.com; jartell@unam.mx; ficodos_1304hotmail.com; ragopli@yahoo.com.mx; gongallardo@hotmail.com; ymvargas@unam.mx

³Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, CP 07360. Col. San Pedro Zacatenco. México, D.F. México. mvenegas@fis.cinvestav.mx

RESUMEN

Nanotubos de haloisita son tratados con ácido (*1R*) (-) alcanforsulfónico, para generar un organocatalizador quiral, el cual fue analizado por difracción de rayos X (DRX) en polvo, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (MFA) y adsorción-desorción de nitrógeno. Por DRX se determina que la distancia basal de la haloisita no se ve modificada, pero el tamaño de partícula se reduce de 18.98 nm a 13.71 nm por el tratamiento ácido. Se observa un incremento en el área superficial específica, obtenida por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), A_{BET} de 34.49 a 45.27 m²/g. Por microscopía se observa una ligera ruptura de la superficie en los extremos de los nanotubos. El catalizador fue evaluado en la reacción de Diels-Alder, entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno, para generar el triciclo [6.2.2.0^{2,7}]4,9-dienododeca-3,6-diona, un intermediario derivado de tetrahidronaftaleno puenteado de interés farmacológico. La identificación del producto se realizó por RMN-H¹. El estudio cinético realizado por cromatografía de gases, indica una reacción de segundo orden. El estudio cinético se efectuó por cromatografía de gases, obteniéndose un orden igual a dos, adicionalmente se determinaron los parámetros de activación ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger .

Palabras Clave: Diels-Alder, haloisita, catálisis heterogénea, 1,4- benzoquinona, parámetros de activación, química verde.

INTRODUCCION

La reacción de Diels-Alder es muy utilizada en síntesis orgánica para la formación de anillos de seis miembros, debido a su gran versatilidad, por la preferencia de grupos funcionales presentes en el dieno y el dienófilo, es también uno de los procedimientos más empleados en la síntesis de moléculas con interés biológico. (Corma, 1997) En condiciones normales de reacción, las combinaciones de dienos y dienófilos con orbitales de similar energía, el dieno y el dienófilo se convierten en los aductos de Diels-Alder correspondientes, bajo temperatura se efectúa entre 200-290 °C y tiempo prolongado, condición que puede considerarse drástica por lo que existe la posibilidad de generar productos secundarios e incluso reacciones tipo retro Diels-Alder (Otto, 1998). Por lo que se ha hecho necesario que se promueva la formación de aductos bajo condiciones suaves, sin excluir la importancia de incrementar la rapidez de esta reacción. Recientemente la reacción de Diels-Alder ha sido promovida por catálisis homogénea, mediante el uso de organocatalizadores tales como organofosfatos, organotungstenos y complejos de tierras raras (Furuno, 2003) (Corma, 1997) (Benaglia, 2003) sin embargo estos organocatalizadores presentan la desventaja de que no son recuperables, por lo que se han generado procesos más eficientes y prácticos utilizando organocatalizadores soportados por unión covalente sobre matrices insolubles, cuya principal característica es que son fácilmente recuperables y reutilizables (Benaglia, 2003) (Satsuma A., 2004). Sin embargo, a pesar de lo anterior estos catalizadores sólidos presentan las siguientes desventajas: incluyen múltiples pasos preparativos y sufren una desactivación hacia la catálisis inherente debido a las modificaciones que padecen en el anclaje de los organocatalizadores a los soportes sólidos.

Para resolver el problema anterior, se presenta una estrategia que involucra la inmovilización de organocatalizadores soportados sobre sólidos utilizando el método de intercambio iónico. Este método permite una preparación simple, una fácil separación de la mezcla de reacción, lo cual permite la reutilización y recuperación del catalizador sólido. En ésta metodología se han utilizado como soportes sólidos, sílica, MCM-48, montmorillonita, zeolita, y MCM-41 entre otros (Mitsudome, 2008); (Kaper, 2008); (Cunningham, 2009).

Un mineral arcilloso de interés para ser utilizado como soporte sólido es la haloisita, que es extraído de depósitos minerales, químicamente similar al caolín, con fórmula general $Al_2(OH)_4(Si_2O_5)$, tiene una estructura tubular hueca (Singh B., 1992) El tamaño de las partículas de haloisita varían entre 1-15 μm de largo y tiene un diámetro interior de 10 - 150 nm en función de los depósitos de extracción. Las propiedades de la superficie externa de los nanotubos de haloisita (NTH's) son similares a las propiedades de SiO_2 mientras que las propiedades del cilindro interior podrían estar asociada con Al_2O_3). Los NTH's son capaces de atrapar una gama de agentes activos en la superficie interior o en sus espacios vacíos en el aluminosilicato de capas múltiples. (Shchukin, 2005) En

este trabajo se investiga la inmovilización del ácido (*R*) (-) alcanforsulfónico (RCSA) sobre NTH's y la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno.

METODOS

Preparación y caracterización del catalizador

RCSA, *p*-benzoquinona, 1,3-ciclohexadieno y cloruro de metileno grado analítico (Sigma-Aldrich), NTH's (Sigma Aldrich) y agua desionizada de alta calidad (conductividad < 0.055 S cm⁻¹) fueron utilizados en este experimento. La preparación del catalizador se llevó a cabo de la forma siguiente: NTH's (50 g) fueron suspendidos en agua desionizada (300 ml), la suspensión fue agitada por 72 h; subsecuentemente se adicionó una disolución de RCSA /agua desionizada (0.099mol/50 mL). La mezcla fue agitada por 2 h a 75°C, posteriormente fue filtrada. El catalizador se lavó con agua desionizada y fue denominado HR(-)CSA.

Caracterización del catalizador

La caracterización del catalizador preparado, se realizó por difracción de rayos X de polvo en un equipo Diffraktometer D500, de la marca SIEMENS determinando los patrones de difracción a una longitud de onda de 1.5406 Å, con un tubo de rayos X de cobre. El estudio de adsorción-desorción de nitrógeno se llevó a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb, dentro del cual se utilizó al nitrógeno como gas de análisis, a una temperatura de 77.4 K. La microscopía electrónica de transmisión se efectuó en un microscopio electrónico marca JEOL JEM-1005 con un voltaje de 80 Kv, con rejillas de cobre de 3 mm y membrana plástica de nitrocelulosa (marca Parlodión). La microscopía de fuerza atómica (MFA) se realizó con el sistema NEOS Senterra N8 de Bruker, a temperatura y presión ambiente.

Evaluación del catalizador

La evaluación catalítica y el estudio cinético fueron realizados de acuerdo al procedimiento siguiente: *p*-benzoquinona (2 mmol) y 1,3-ciclohexadieno (2 mmol) fueron disueltos en diclorometano (DCM), se adicionó el catalizador (100 mg), la mezcla de reacción fue colocada en un baño de temperatura constante (25, 30 y 35 °C) y monitoreada por cromatografía de gases cada 60 ó 120 min, en un equipo Altech SRI8610C, hasta que se obtuvo el rendimiento máximo. La mezcla de reacción fue filtrada y el catalizador lavado con DCM. Posteriormente el filtrado fue secado a vacío a

temperatura ambiente. El producto resultante fue analizado por RMN- ^1H , en un espectrómetro Varian Unity de 300 MHz, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano como referencia. El catalizador recuperado fue lavado con acetona, secado a temperatura ambiente y fue reutilizado tres veces.

RESULTADOS Y DISCUSION

Preparación del catalizador

Se obtuvo un polvo fino de color ligeramente marrón, posterior al tratamiento de la arcilla con RCSA, el cual corresponde al catalizador HR(-)CSA. El análisis por DRX de este material, mostrado en la Figura 1, determina que la distancia basal de NTH's no se ve modificada por el tratamiento ácido. Adicionalmente, se observa en los espectros la presencia de dos reflexiones en 2θ igual a 38.40 y 44.82 respectivamente asignadas a silicato de aluminio, las cuales se ven incrementadas en la muestra correspondiente al catalizador, este resultado indica que el tratamiento ácido provoca la desaluminación de la capa octaédrica, pero que al mismo tiempo en las condiciones del tratamiento ácido también se extrae parte del silicio de la capa tetraédrica, sin embargo el tratamiento ácido y térmico no destruye la estructura de la haloista. Asimismo, se determinó el tamaño de partícula por el método de Debye-Scherrer, obteniéndose una reducción del tamaño de partícula de 18.98 a 13.71 nm debido al tratamiento ácido y térmico, lo que sugiere un incremento en el área superficial específica.

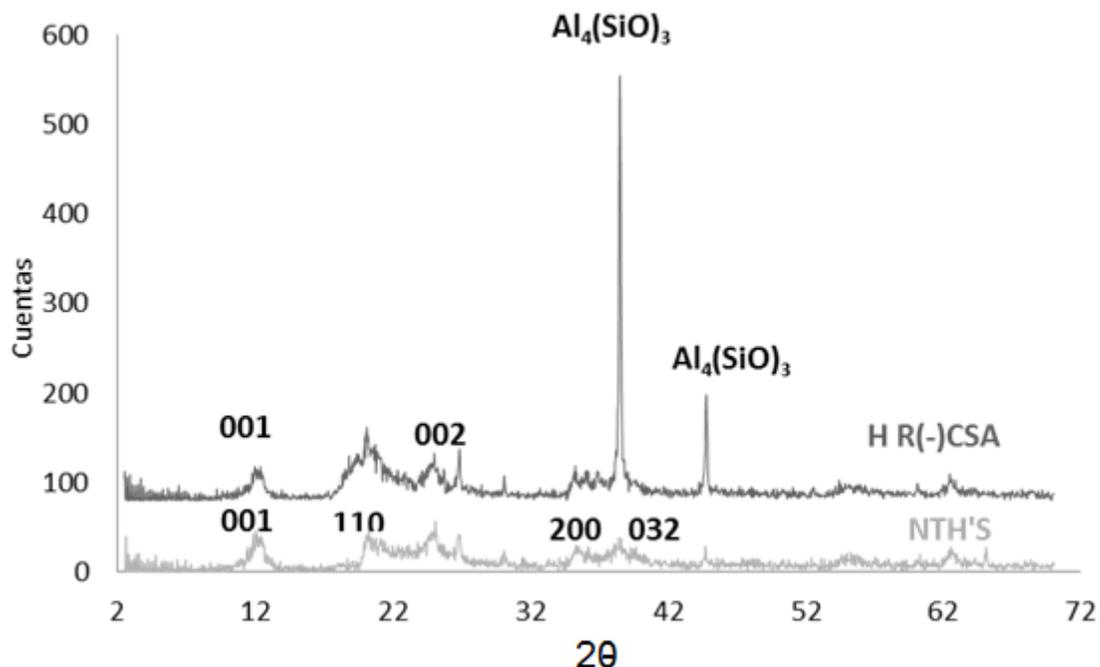


Figura 83. Patrones de difracción de rayos X para NTH's y el catalizador HR(-)CSA).

En la figura 2 A y B, se presentan la distribuciones de tamaño obtenidas por el método Barret- Joyner-Hallenda (BJH), para las muestras de NTH's y el catalizador, se observa que la mayor parte del material es mesoporoso (20-500 Å). Las muestras NTH'S y HR(-)CSA presentan isotermas tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H3 (Figura 3 A), que describe a materiales mesoporosos, compuestos de partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija. (Leofanti G. P., 1998)

El catalizador elaborado conserva el tipo de isoterma de la arcilla original, tipo IV, (figura 2 A), con un ciclo de histéresis tipo H3 (Figura 2 A), que describe a la muestra HR(-)CSA como un material mesoporoso, compuesto de partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija. La distribución de tamaño de poro, confirma que se trata de un material mesoporoso, pues el tamaño oscila entre los 13 a 700 Å (Figura 2 B y 2 C).

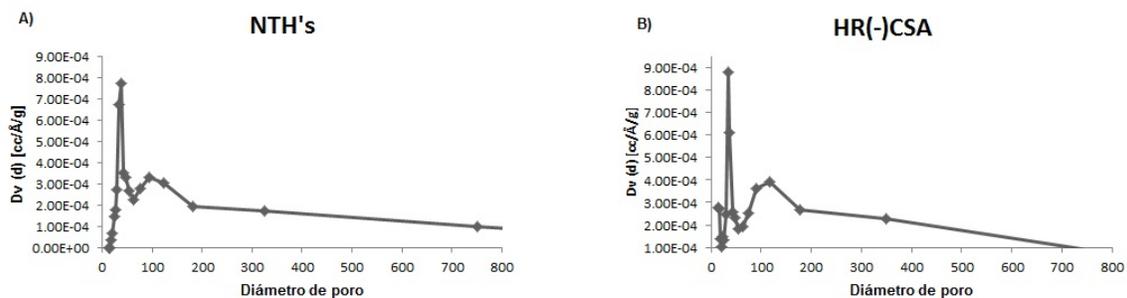


Figura 84-. Distribución de tamaño de poro para A) NTH's y B) HR(-)CSA

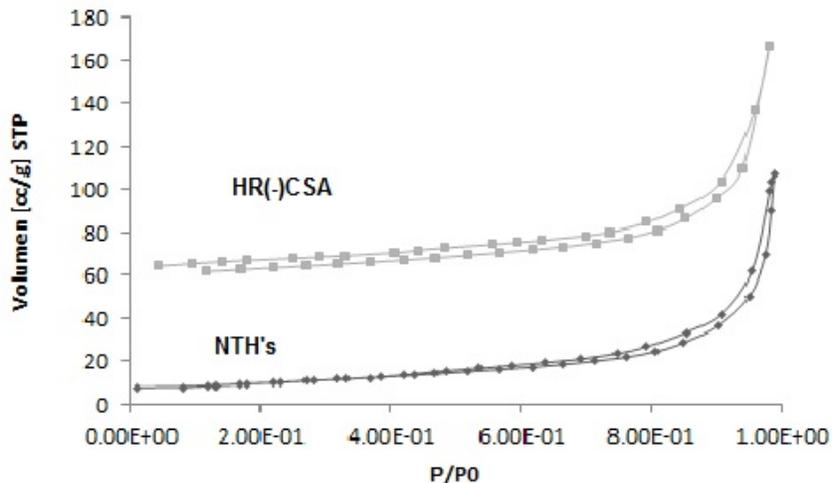


Figura 85. Isotherma de adsorción de nitrógeno para NTH's y para el catalizador obtenido (HR(-)CSA).

El área superficial específica obtenida a través del método de **Brunauer-Emmett-Teller** (BET), proporciona un valor de $34.49\text{m}^2/\text{g}$, para NTH's, en tanto que la arcilla tratada con ácido alcanforsulfónico exhibe un valor de $45.27\text{m}^2/\text{g}$, lo que indica un

incremento del área propiedad relevante para su utilización como catalizador, esto estimula la facilidad del material a reaccionar y por ende de retener compuestos, por lo que puede ser utilizado perfectamente como soporte para catalizadores.

Las micrografías de las muestras HNT'S y HR(-)CSA, obtenidas por MET, presentan estructuras tubulares semejantes a astillas, en la arcilla de partida (figura 4 A), en tanto en las figuras 4B y 4C se observa una estructura tubular definida, en donde se destaca la disgregación de los nanotubos, además del ordenamiento de estos en forma paralela. También se observa que los nanotubos de la muestra HR(-)CSA, se presentan más oscuros, sugiriendo la adsorción del ácido RCSA.

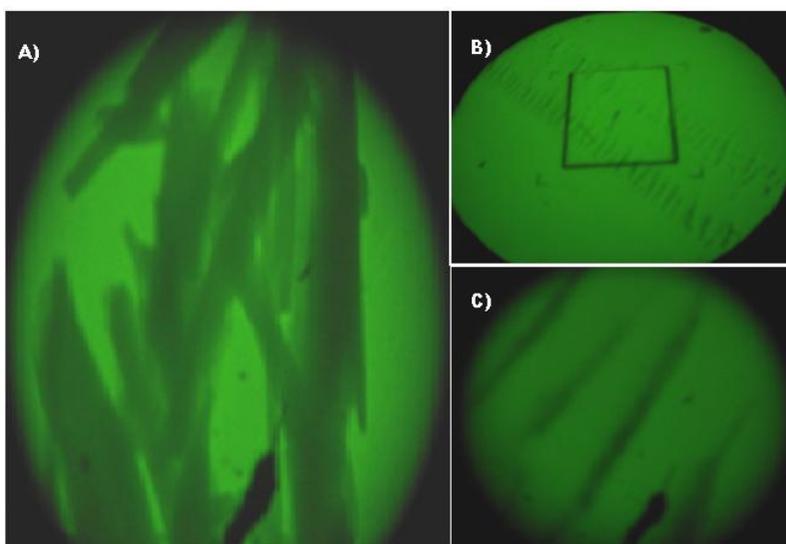


Figura 86. Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para la arcilla natural A) NTH's y la B) HR(-)CSA y acercamiento de la imagen obtenida para C) HR(-)CSA.

La figura 5, presenta algunos detalles de la morfología superficial de los NTH's, revelados por MFA. Se puede ver que algunas partículas de haloisita muestran una estructura concéntrica de subunidades tubulares (5 A y C). Mientras tanto, los bordes longitudinales de los NTH's están bien resueltos, proporcionando una ilustración directa de su estructura.

Por otra parte, los defectos en la superficie del catalizador tales como ruptura de la superficie en los extremos de los nanotubos, probablemente como resultado de la desaluminación de la capa octaédrica de la haloisita, por el tratamiento ácido y térmico aplicado para la obtención del catalizador, (Figura 5B) o defectos cristalográficos (Figura 5D), son claramente evidentes.

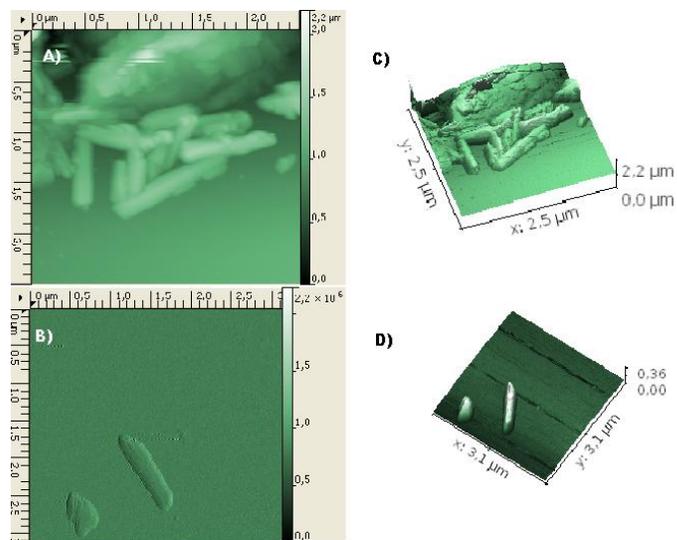


Figura 87. Micrografías (MFA) de A) NTH's y B) HR(-)CSA, donde se observa su morfología. Imágenes 3D de C) NTH's y D) HR(-)CSA.

Evaluación del catalizador

El catalizador obtenido HR(-)CSA fue evaluado en una reacción de Diels-Alder, empleando *p*-benzoquinona (1) y 1,3-ciclohexadieno (2), obteniendo como producto al triciclo [6.2.2.0^{2,7}] dodeca-4,9-dien-3,6-diona (3); a diferentes temperaturas, 25, 30 y 35 °C, con agitación constante durante 72 h (Kaper, H.) utilizando como disolvente DCM, en las reacciones se obtienen rendimientos con un máximo del 70 %, siguiéndose por cromatografía de gases la cinética de reacción.

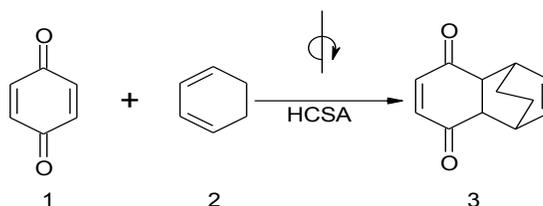


Figura 88. Reacción catalizada por el material preparado

La identificación del producto se realizó por RMN- ^1H (figura 6). El compuesto obtenido (estructura 3 en la figura 5), muestra 6 tipos de protones, de los cuales 4 corresponden a protones localizados en los dobles enlaces, señales ubicadas entre 6 y 7 ppm, se observan señales múltiples entre 3 y 4 ppm, que corresponden a los protones ubicados en los cuatro carbonos terciarios de la molécula, a campo alto entre 1 y 2 ppm se detectan dos señales doble de doble que se asignan a los grupos metileno vecinos a los carbonos cabeza de puente.

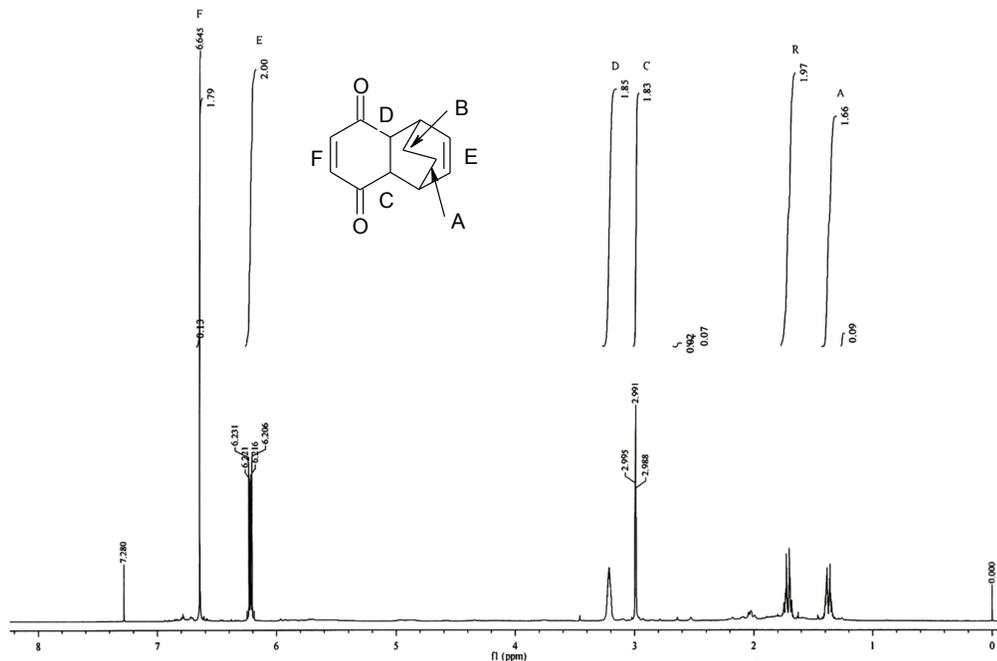


Figura 89. Espectro de RMN- H^1 , donde asignan las señales del producto obtenido.

La cinética obtenida para esta reacción sugiere un orden dos (figura 8). Adicionalmente se llevó a cabo un estudio en ausencia del catalizador, a temperatura ambiente y sin agitación, observándose resultados similares a las condiciones de reacción anteriores, sin embargo el tiempo era demasiado prolongado (30 días de reacción), lo cual sugiere que la presencia del catalizador reduce el tiempo de conversión en un 90 %.

Adicionalmente se determinaron los parámetros de activación a 25 °C: $E_a = 31392.613$ kcal/Kmol $\Delta H^* = 30207.7649$ kcal/mol $\Delta S^* = -64.-6491$ cal/mol $\Delta G^* = 49482.9108$ kcal/mol

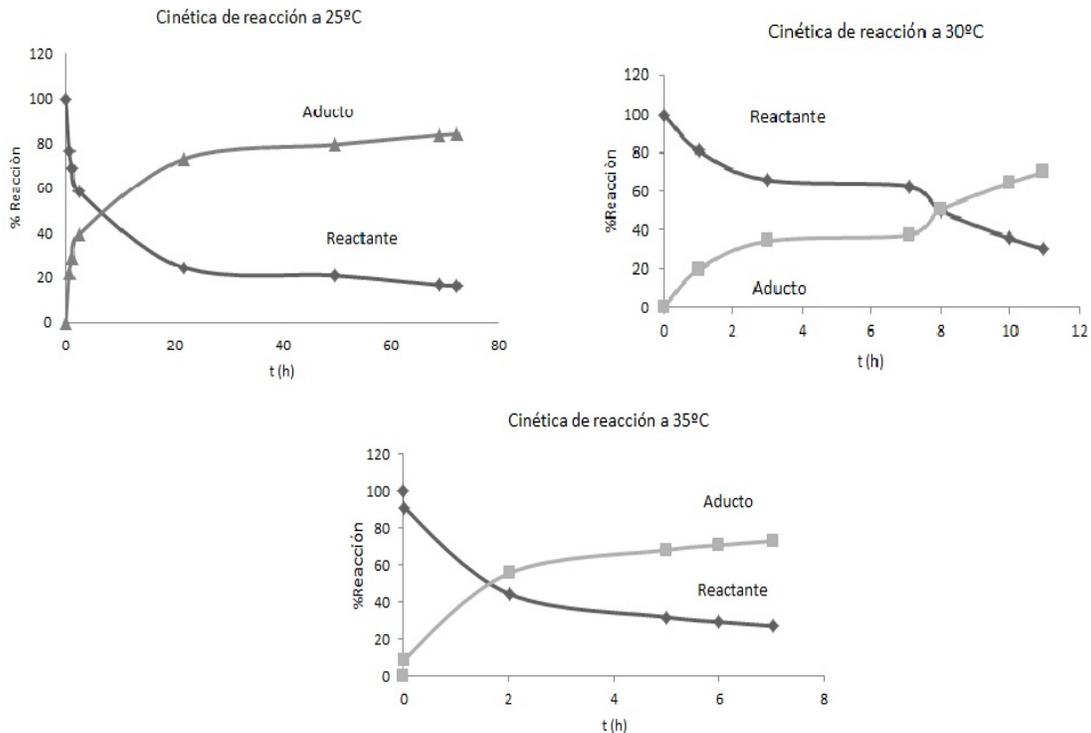


Figura 90. Perfiles de la cinética de reacción a diferentes temperatura.

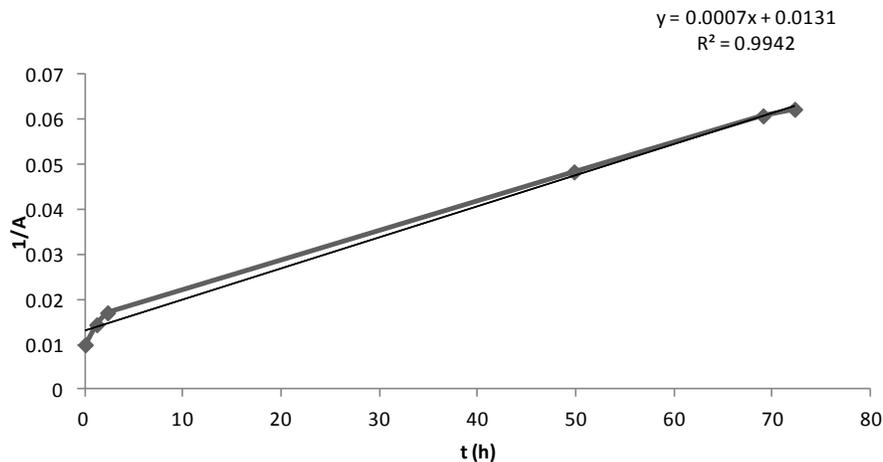


Figura 91. Gráfica que muestra el orden de la reacción, siendo en este caso de orden dos.

El catalizador se recuperó fácilmente por filtración y se reutilizó tres veces, mostrando que no disminuye significativamente su actividad catalítica. Este método beneficia a la química verde por la recuperación y reutilización del catalizador, reduciendo la cantidad de residuos.

La energía de activación fue calculada utilizando la ecuación de Arrhenius y los parámetros de activación, entalpía (ΔH^\ddagger), entropía (ΔS^\ddagger) y energía de Gibbs (ΔG^\ddagger),

fueron determinados a 298.15 K, utilizando la ecuación de Eyring, los resultados, se presentan en la tabla 2.

Tabla 46. Valores de los parámetros de activación

Ea= 31392.613 cal/Kmol			
T (°C)	ΔH^\ddagger cal/mol	ΔS^\ddagger cal/molK	ΔG^\ddagger cal/molK
25	30207.7649	28.3	21755.27947

CONCLUSIONES

Se obtuvo un catalizador heterogéneo a partir de ácido alcanforsulfónico y nanotubos de haloisita, utilizando el método de intercambio iónico para su elaboración, este material fue probado en una reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno, obteniéndose como producto al triciclo [6.2.2.0^{2,7}] dodeca-4,9-dien-3,6-diona con un rendimiento máximo del 70 % a 72 horas, lo que comprueba la factibilidad de este material como catalizador.

El catalizador al ser recuperable y reutilizable reduce la cantidad de residuos y de etapas de separación del producto del catalizador. Con ello se cumple con el propósito de aplicar la catálisis como pilar fundamental de la química verde.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Antonio Gómez-Cortés y al Q. Raymundo Garduño Monroy por su asistencia técnica. Esta investigación fue realizada con fondos del proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT IT 103912-3.

BIBLIOGRAFIA

- Alcaide, B. M. (2004)). Acces to enantiopure polycyclic beta-lactamas by, Diels-Alder reaction of novel inner-outer-ring 2-(silyloxy) dienes with a carbacepham skeleton. . *Tetrahedron Letters*, 7255-7259.
- Benaglia, M. P. (2003). Polymer supported organic catalyst. *Chemical Reviews*, 3401-3429.

Corma, A. G. (1997). Organic reactions catalyzed by over solids. *Catalysis Today*, 257-308.

Cunningham, I. D. (2009). Catalysis of the Diels-Alder reaction by solids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 47-51.

Furuno, H. H. (2003). Chiral rare earth organophosphates as homogeneous Lewis acid catalysts for the highly enantioselective hetero Diels-Alder reactions. *Tetrahedron*, 10509-10523.

Kaper, H. A. (2008). Metal-free activation of C-C multiple bonds through halide on pairs: Diels-Alder reactions with subsequent aromatization. *Tetrahedron Letters*, 4546-4549.

Leofanti, G. P. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 207-219.

Mitsudome, T. N. (2008). Reusable montmorillonite-entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction. *Tetrahedron Letters*, 5464-5466.

Otto, S. (1998). *Catalysis of Diels-Alder in water*. Groningen: Universidad de Groningen.

Satsuma A., S. Y. (2004). Involvement of solid acid on Al- and Ga-doped porous silica in the Diels-Alder reaction. *Applied Catalysis*, 2487-2492.

Shchukin, D. G. (2005). Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors. *small*, 510-513.

Singh B., G. R. (1992). An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite. *Clays and clay minerals*, 212-229.

**Q.31.P. Componentes físicos y químicos de la lluvia en Cuba:
iones, elementos, fuentes de emisión y condiciones
meteorológicas**

**Physical and chemical components in Cuba's rain: ions,
elements, sources and meteorological conditions**

¹Rosemary López y ²Margarita Préndez

¹Instituto de Meteorología de Cuba, Centro de Contaminación y Química atmosférica, La Habana, Cuba; ²Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica, Laboratorio de Química de la Atmósfera, Santiago, Chile.
rosemary.lopez@ismet.cu; mprendez@ciq.uchile.cl

INTRODUCCION

La depositación húmeda (lluvia, nieve, niebla, rocío) y seca son los mecanismos que remueven en forma definitiva gases y partículas de la atmósfera (Sanhueza, Santana, Donoso, & Pacheco, 2005b). Juegan un papel preponderante, sobre todo en los países con clima húmedo. La acidez y la concentración de los iones en el agua de lluvia dependen del tipo y magnitud de sus fuentes, de su incorporación física en el sistema hidrológico y de la transformación química durante la formación de las nubes y su arrastre por debajo de ellas (Seinfeld & Pandis, 2006).

Lluvia ácida es cualquier forma de precipitación húmeda de pH inferior a 5,6 (Seinfeld & Pandis, 2006). Causa disminución del crecimiento de los árboles y aumenta su vulnerabilidad a patógenos y plagas, provoca la lixiviación de nutrientes, la acidificación de los suelos y puede alterar la ecología de los lagos. En los monumentos y edificaciones de piedra caliza o mármol provoca la disolución del CaCO₃ (Bravo, y otros, 2006).

La acidificación de las lluvias es un problema ambiental relevante a nivel mundial, especialmente en el Hemisferio Norte por el impacto transfronterizo, debido al movimiento de las masas de aire a larga distancia (Seinfeld & Pandis, 2006). Últimamente, se ha extendido también a otras zonas del mundo, especialmente Asia y países tropicales pudiendo convertirse en un problema para los trópicos por sus abundantes precipitaciones (Vogt, y otros, 2007).

La lluvia contiene también ciertas cantidades de elementos en el rango de los µg/l, algunos de los cuales se disuelven en condiciones de pH ácido, afectando a la salud humana y los ecosistemas. La presencia de dichos elementos en la atmósfera se debe

principalmente a diversas actividades antropogénicas (Herrera, Rodríguez, & Báez, 2009).

Durante el período de 1981-1994 se observó en Cuba una tendencia al incremento en la frecuencia de lluvias ácidas a nivel general en el país; es posible que esta situación se haya acentuado, debido al incremento en el uso de combustible crudo nativo con contenido de azufre de 4 a 7%.

El propósito de este estudio es analizar la influencia de los componentes físicos y químicos mayoritarios de la lluvia en Cuba que den cuenta del origen de los contaminantes que afectan la calidad de su aire.

MATERIALES Y METODO

Se utilizaron muestras mensuales de las estaciones del Centro de Contaminación y Química de la Atmósfera del Instituto de Meteorología de Cuba durante el período noviembre 2008 a abril 2010. El método sigue las recomendaciones de la Oficina Meteorológica Mundial (OMM) para la operación con colectores manuales de lluvia y la captación de precipitación húmeda y la preparación de una muestra “promedio”. La ubicación de las estaciones se muestra en la figura 1.

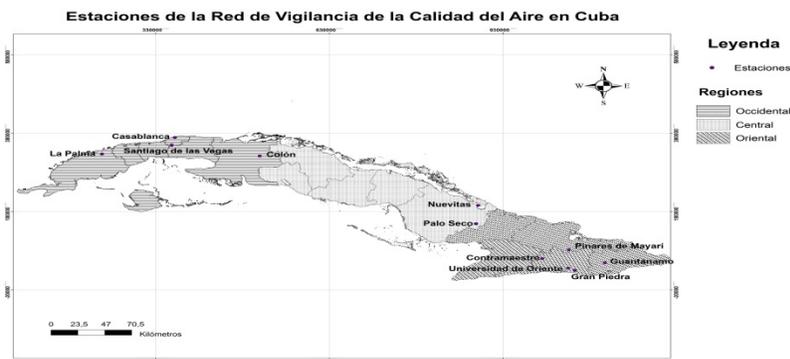


Figura 92. Localización de las estaciones de monitoreo.

Se utilizaron un conductímetro LF 539 WTD y un pHmetro Oakton serie 1100. Los iones NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , HCOO^- y CH_3SO_3^- se cuantificaron en un cromatógrafo iónico ICS 3000. Para los elementos químicos se utilizó un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) P.E. Óptima 3-300 XL.

Se calcularon las concentraciones promedio ponderadas por volumen (CPPV), expresadas para los iones en $\mu\text{eq/l}$ y para los elementos en $\mu\text{g/l}$ según la ecuación:

$$\text{CPPV} = \frac{\sum (C_n \times P_n)}{\sum P_{\text{período}}}$$

donde: C_n = concentración del analito obtenida en la muestra ($\mu\text{eq/l}$ o $\mu\text{g/l}$).

P_n = los mm de precipitación total colectada para la muestra.

$P_{\text{período}}$ = la sumatoria de los mm correspondientes al período de muestreo

La tasa de depositación húmeda (TDH) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{TDH} = C_n \times P_n \quad \text{en } \text{meq/m}^2 \times \text{año} \text{ ó } \text{mg/m}^2 \times \text{año}$$

donde: C_n = concentración del analito en la muestra (meq/l ó mg/l).

P_n = mm de lluvia caída en el mes o período (mm).

Se calcularon los factores de neutralización, FN, para NH_4^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} como:

$$\text{FN } \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}); \quad \text{FN } \text{Mg}^{2+} = \text{Mg}^{2+} / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-});$$

$$\text{FN } \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}^{2+} / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$$

Se estimó la contribución marina a las concentraciones de los iones según:

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = [\text{Na}^+]_{\text{lluvia}} ([\text{X}] / [\text{Na}^+]_{\text{mar}})$$

donde: $[\text{X}]_{\text{mar}}$ = a la contribución del mar para el elemento X en $\mu\text{eq/l}$

$[\text{Na}^+]_{\text{lluvia}}$ = concentración del Na^+ en la lluvia ($\mu\text{eq/l}$)

$[\text{X}] / [\text{Na}^+]_{\text{mar}}$ = concentración de la relación de los iones en agua de mar ($\mu\text{eq/l}$)

Se calculó la contribución a los iones por la corteza terrestre, los biogénicos y antrópicos (X_{ns}) denominadas concentraciones del ión en exceso o no marino como:

$$[\text{X}]_{\text{ns}} = [\text{X}]_{\text{lluvia}} - [\text{X}]_{\text{marino}}$$

Se calculó la razón entre el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidificación (PA):

$$\text{PN/PA} = [\text{NH}_4^+ + (\text{Ca}^{2+})_{\text{ns}}] / [\text{NO}_3^- + (\text{SO}_4^{2-})_{\text{ns}}]$$

Los factores de enriquecimiento (FE) para iones y elementos se calcularon según:

$$FE = (X/Na^+)_{\text{agua de lluvia}} / (X/Na^+)_{\text{agua de mar}}$$

$$FE = (X/Fe)_{\text{agua de lluvia}} / (X/Fe)_{\text{corteza terrestre}}$$

donde X es la concentración del ión o del elemento de interés.

El análisis de componentes principales con rotación ortogonal se realizó utilizando el programa SPSS versión 17 para Windows XP.

Se determinó el tipo de situación sinóptica (TSS) mensual predominante para el occidente, centro y oriente de Cuba utilizando el estadígrafo de la moda y se recopiló la información respecto al número de frentes fríos que afectaron cada región.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 2 muestra que en Pinares de Mayarí, Gran Piedra y Palo Seco los valores de pH denotan lluvia ácida, no así en el resto de las estaciones.

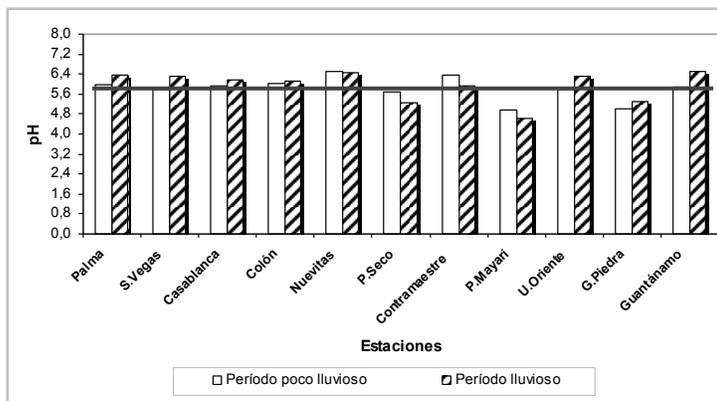


Figura 93. Valores promedio de pH ponderados por volumen para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009, noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

Las estaciones Pinares de Mayarí y Gran piedra (bajo la influencia directa de los vientos predominantes del NE), acusan el impacto de las elevadas emisiones de azufre del

sector minero de Moa y la termoeléctrica Felton, por la quema de petróleo combustible y petróleo crudo nativo para la generación de electricidad.

En la región occidental los valores de pH del período poco lluvioso sugieren la influencia de las condiciones meteorológicas estacionales, como la llegada de los frentes fríos, que han recorrido el NE de los EE.UU. (con elevada industrialización) y cuentan con altas concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- (Hernández, 2002), (Jickells, Knap, Church, Galloway, & Miller, 1982).

La figura 3 muestra que las concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- se encuentran por sobre los valores de fondo de $2,50 \mu\text{eq/L}$ y $10 \mu\text{eq/L}$, respectivamente, informados para el hemisferio norte (Casimiro, Salgueiro, & Nunez, 1991). Las mayores concentraciones se cuantificaron en Pinares de Mayarí y Gran Piedra, probablemente debido a la influencia a meso-escala de las emisiones de la termoeléctrica situada en la zona norte de las provincias Orientales.

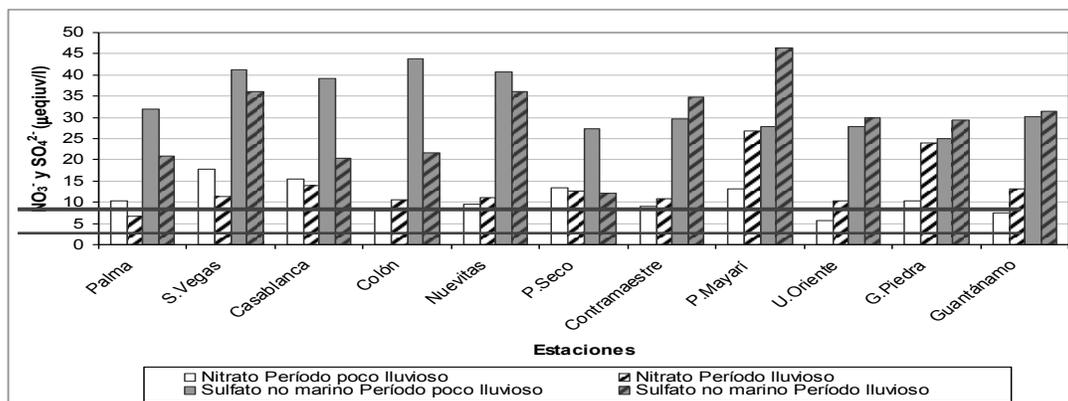


Figura 94. Concentraciones promedio ponderados por volumen de NO_3^- y SO_4^{2-} no marino en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

En las regiones occidental y central se determinaron mayores concentraciones durante el período poco lluvioso que el lluvioso, pudiendo esto asociarse al movimiento de las masas de aire de los frentes fríos desde los EE.UU. que pasan sobre Cuba, elevando las concentraciones de SO_4^{2-} por el transporte de contaminantes desde el continente americano, además de los centros industriales ubicados al NO de dichas localidades.

La figura 4 muestra que la contribución a la acidez total en las estaciones urbanas varía para los ácidos minerales (HNO_3 y H_2SO_4) entre 80 y 90 % y para los ácidos orgánicos (HCOOH y CH_3COOH) entre 10 y 20 %. En las estaciones rurales la contribución de los ácidos orgánicos es del 20 al 45 % y la de los ácidos minerales del 65 al 80 %. En Pinares de Mayarí, estación rural, sólo un 10% corresponde a los ácidos orgánicos y un 90 % a los minerales, sugiriendo nuevamente la influencia directa de los vientos que provienen de la costa norte oriental (zona industrial).

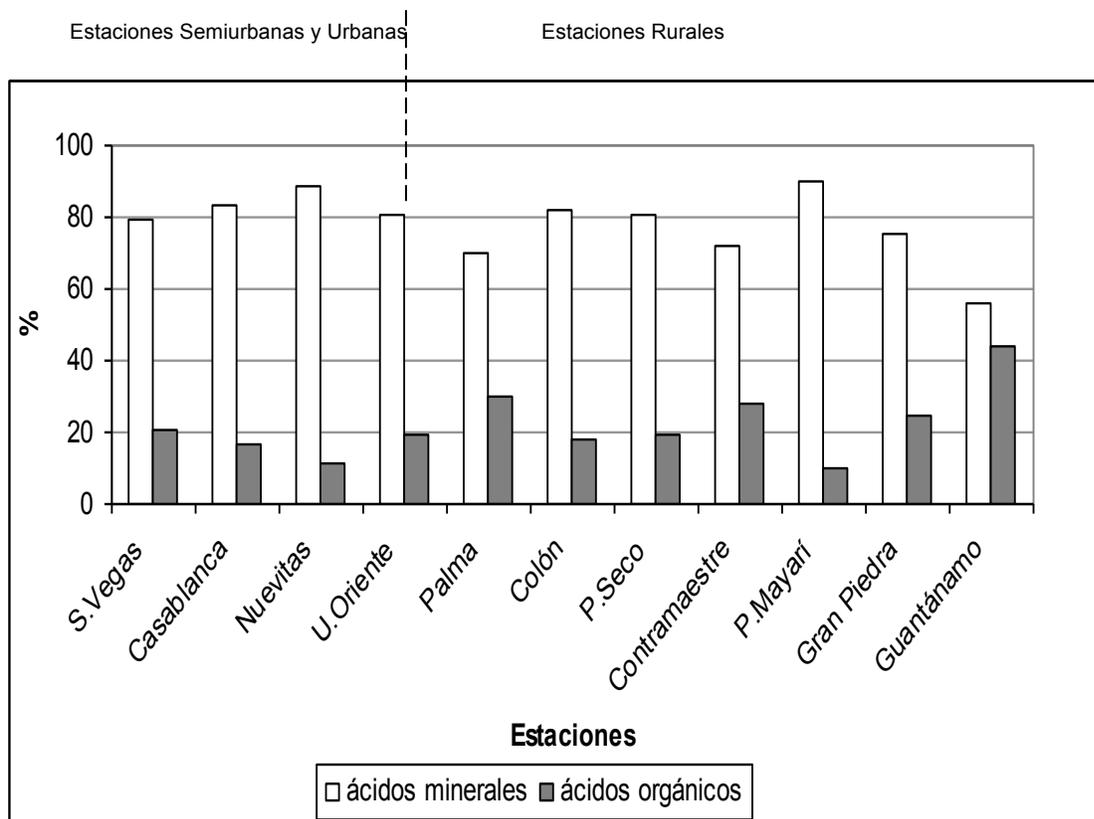


Figura 95. Contribución de ácidos minerales y orgánicos a la acidez total en estaciones de monitoreo de vigilancia de la contaminación de la atmósfera en Cuba.

El cuadro 1 muestra que las mayores tasas de depositación, TDH corresponden a Cl^- y Na^+ , reflejando la influencia de los aerosoles marinos sobre las lluvias de la isla. Las TDH de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} de las estaciones rurales muestran valores muy superiores a los de una estación rural del NO de Europa, sugiriendo el transporte de especies químicas desde otros sitios. Destacan las TDH de formiato en Guantánamo, sugiriendo quema de biomasa por la existencia de campos de caña de azúcar, práctica ambientalmente desaconsejable (Coelho, Francisco, Nogueira, & Campos, 2008).

Cuadro 9. Tasa de depositación húmeda (TDH) para iones (meq/m²/año) en estaciones rurales de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el periodo noviembre 2008- octubre 2009 y

	Palm a	Colón	Palo Seco	C.Maestre	P.Mayari	G. Piedra	Guantánamo	NO de Europa *
Cl ⁻	63,7	87,8	44,0	67,6	32,8	37,0	59,1	-
NO ₃ ⁻	9,0	14,0	11,4	10,3	22,5	20,6	11,9	5,0
SO ₄ ²⁻	40,2	32,3	24,5	37,9	44,4	32,4	37,3	15
CH ₃ COO ⁻	4,2	3,5	4,7	6,2	3,1	8,1	11,9	-
HCOO ⁻	11,4	4,4	3,1	10,8	3,8	7,8	37,3	-
Na ⁺	55,2	46,7	41,2	41,3	32,1	34,5	50,7	-
NH ₄ ⁺	16,0	47,5	12,5	21,1	11,4	9,1	18,1	5,0
K ⁺	2,1	15,2	4,2	8,3	2,6	2,6	11,3	-
Mg ²⁺	19,6	20,1	13,1	15,0	15,4	10,5	20,7	2,0
Ca ²⁺	74,1	37,8	29,5	54,2	32,1	28,9	67,4	5,0

otro sitio rural del mundo

* Migliavacca *et al.* (Migliavacca, Teixeira, Wiegand, Machado, & Sanchez, 2005); – no informado.

El cuadro 2 muestra las TDH en las estaciones urbanas con los mayores valores para Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ y SO₄²⁻. Destaca la concentración de SO₄²⁻ en Santiago de las Vegas, que es del orden de una zona altamente industrializada del NE de los EE.UU (Lara, y otros, 2005). Esto sugiere que la quema de combustible fósil cubano, contribuye al aumento de las emisiones de SO₂. No obstante, las concentraciones de Ca y Mg explican la neutralización de las especies ácidas. Las TDH de formiato y acetato cuantificadas pueden estar asociadas a las emisiones naturales del arbolado urbano (Mphepya, Pienaar, Galy-Lacaux, Held, & Turner, 2004).

Cuadro 10. Tasa de depositación húmeda para iones ($\text{meq/m}^2/\text{año}$) en estaciones urbanas de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba en el período noviembre 2008- octubre 2009 y otros sitios urbanos del mundo

	S.Vegas	Casablanca	Nuevitas	U.Oriente	Noreste EE.UU ^a	Piracicaba Brasil ^b
Cl^-	93,9	35,2	108	74,3	25,0	7,4
NO_3^-	16,9	8,5	7,8	8,4	30,0	18,4
SO_4^{2-}	56,0	15,1	32,2	35,6	65,0	20,0
CH_3COO^-	6,6	2,5	3,0	5,2	-	-
HCOO^-	6,1	4,8	1,3	3,6	-	-
Na^+	72,2	22,1	57	58,7	20,0	3,5
NH_4^+	15,7	7,7	7,9	22,1	15,0	16,5
K^+	8,2	1,2	7,2	12,3	2,0	4,2
Mg^{2+}	41,5	6,4	20,4	10,2	5,0	2,0
Ca^{2+}	103	28,5	85,7	42,1	15,0	5,8

a Migliavacca *et al.*, (Migliavacca, Teixeira, Wiegand, Machado, & Sanchez, 2005); b Lara *et al.*, (Lara, y otros, 2005); – no informado

El cuadro 3 muestra el predominio del Ca^{2+} como el principal neutralizador de las lluvias de Cuba, excepto en Colón donde también contribuye el NH_4^+ ; ello podría deberse a las actividades de ganadería desarrolladas en las inmediaciones de la estación.

Los altos valores de Ca^{2+} se vinculan a la resuspensión de partículas de suelo, ricos en piedra caliza. Además, son fuentes antrópicas de Ca^{2+} las fábricas de cemento de la Ciudad de La Habana y de Nuevitas. Los factores de neutralización más bajos se encontraron en Pinares de Mayarí y Gran Piedra, lo que explica la acidez de las lluvias en estas estaciones.

Cuadro 11. Valores medios de los factores de neutralización para Ca^{2+} , NH_4^+ y Mg^{2+} en el agua de lluvia colectada en las estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba.

Estación	FN Ca^{2+} ($\mu\text{equiv/l}$)	FN NH_4^+ ($\mu\text{equiv/l}$)	FN Mg^{2+} ($\mu\text{equiv/l}$)
La Palma	1,3	0,3	0,3
Santiago de las Vegas	1,3	0,2	0,5
Casablanca	1,3	0,3	0,2
Colón	0,8	0,8	0,4
Nuevitas	2,0	0,2	0,7
Palo Seco	0,8	0,3	0,3
Contramaestre	1,1	0,4	0,3
Pinares de Mayarí	0,5	0,2	0,3
Universidad de Oriente	1,0	0,5	0,3
Gran Piedra	0,6	0,2	0,2
Guantánamo	1,4	0,4	0,4

El cuadro 4 muestra que la mayoría de los PN/PA fueron > 1 , sugiriendo que, en las lluvias caídas sobre las diferentes localidades de Cuba, existe un predominio de las especies alcalinas sobre las ácidas, excepto en las estaciones de Pinares de Mayarí y Gran Piedra, en concordancia con sus pH más ácidos.

Cuadro 12. Valores medios del pH y la relación potencial neutralización/potencial acidificación en el agua de lluvia colectada en las estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el período de estudio

Estación	pH	PN/PA
La Palma	6,06	1,7
Santiago de las Vegas	6,08	1,8
Casablanca	6,02	1,7
Colón	6,08	1,8
Nuevitas	6,44	2,6
Palo Seco	5,42	1,1
Contramaestre	6,04	1,7
Pinares de Mayarí	4,73	0,7
Universidad de Oriente	6,02	1,7
Gran Piedra	5,19	0,8
Guantánamo	6,27	2,0

El cuadro 5 muestra que los factores de enriquecimiento (FE) para Cu, Mn, Ba, Co y Ni fueron inferiores a 7, sugiriendo como origen predominante la corteza terrestre; FE entre 1 y 6 se consideraron indicativos de origen natural por las diferencias en sus concentraciones en la corteza terrestre para las diferentes partes del mundo (Hernández, 2002). Zinc, Se y Pb tienen un origen antrópico.

Cuadro 13. Factores de enriquecimiento para elementos presentes en las aguas de lluvias colectadas en Cuba durante el período noviembre 2008 – octubre 2009

Estaciones	Zn	Cu	Mn	Ba	Se	Co	Ni	Pb
Palma	7	1	0,03	0,3	-	-	-	-
Nuevitas	7	1	0,01	0,3	893	-	0,4	65
Contramaestre	1	1	0,01	0,2	-	-	-	-
P. Mayarí	3	1	0,01	0,1	846	0,9	-	-
U.Oriente	1	0,4	0,01	0,1	-	-	-	-
G.Piedra	2	0,4	0,01	0,2	-	-	-	-
Guantánamo	1	2	0,03	0,1	663	0,7	-	-

El análisis de componentes principales para los iones mayoritarios en todas las estaciones mostró una componente que agrupa principalmente NO_3^- y SO_4^{2-} , en acuerdo con fuentes antropogénicas de quema de combustibles fósiles. La otra componente agrupa el Cl^- y Na^+ representando la influencia marina. En las estaciones de Contramaestre y Guantánamo se observó una tercera componente asociada a la quema de biomasa agrupando a CH_3COO^- y K^+ , probablemente relacionada a la quema del follaje de la caña de azúcar para facilitar su corte manual y a la quema de los residuos del cultivo al culminar la zafra azucarera (cuadro 6). En Contramaestre se observó además Ca^{2+} agrupado con CH_3COO^- y K^+ , lo que podría atribuirse a la resuspensión de partículas del suelo por el incremento de vehículos pesados en los campos y la resuspensión de polvo por los camiones en caminos no pavimentados durante el período de corte de la caña de azúcar (Coelho, Francisco, Nogueira, & Campos, 2008).

Cuadro 14. Matriz de componentes principales en la estaciones Contramaestre y Guantánamo

	Estaciones					
	Contramaestre			Guantánamo		
	1	2	3	1	2	3
Cl^-	0,91	0,16	0,14	-0,13	0,90	0,39
NO_3^-	0,02	-0,11	0,91	0,92	-0,09	-0,11
SO_4^{2-}	0,25	0,33	0,86	0,96	-0,05	-0,16
CH_3COO^-	-0,03	0,95	0,14	-0,25	0,16	0,92
Na^+	0,92	0,15	0,01	-0,08	0,95	0,18
NH_4^+	0,05	0,10	0,87	0,82	0,24	-0,14
K^+	0,34	0,88	0,18	0,06	0,38	0,88
Mg^{2+}	0,81	0,20	0,13	0,92	-0,36	0,01
Ca^{2+}	0,36	0,74	-0,08	0,93	-0,18	0,03
% varianza	29	27	27	47	23	21
Probable contribución	Sal marina	Quema biomasa/ suelo	Antropogénico	Antropogénico /suelo	Sal marina	Quema biomasa

El cuadro 7 muestra el predominio del Anticiclón Continental Polar durante el período poco lluvioso, caracterizada por altas polares que dejaron sobre el territorio cubano bajas temperaturas y vientos de componente norte desde el continente americano. En el período lluvioso predominó el anticiclón del Atlántico Norte, que se caracteriza por vientos húmedos del este. Las masas de aire que provienen del continente (oeste) traen

concentraciones de NO_3^- y SO_4^{2-} muy superiores a las que provienen del Atlántico Norte (este) (Galloway, A.H, & Church, 1983). Se aprecia, además que el Occidente fue afectado por un mayor número de frentes fríos (cuadro 7), los cuales producen lluvias asociadas a nubes que en su trayectoria han recorrido gran parte de la zona industrializada del NE de los EE.UU, aumentando el transporte de contaminantes hacia el Caribe, fundamentalmente, durante el período poco lluvioso (Jickells, Knap, Church, Galloway, & Miller, 1982), (McDowell, Sánchez, Asbury, & Ramos, 1990).

Cuadro 15. Tipo de situación sinóptica (TSS) predominante y número de frentes fríos que afectaron a las regiones de Cuba durante el período Noviembre 2008-abril 2010

Período	Situación sinóptica	Región Occidental	Región Central	Región Oriental
Poco lluvioso Nov 2008 – Abr 2009	TSS	Anticiclón Continental Polar (tipo VIII)	Anticiclón Continental Polar (tipo VIII)	Anticiclón Continental Polar (tipo VIII)
	# Frente fríos	17	15	13
Lluvioso May 2009 – Oct 2009	TSS	Anticiclón del Atlántico (tipo I)	Anticiclón del Atlántico (tipo I)	Anticiclón del Atlántico (tipo I)
	# Frente fríos	3	3	3
Poco lluvioso Nov 2009 – Abr 2010	TSS	Anticiclón Continental Polar (tipo VIII)	Anticiclón Continental Polar (tipo VIII)	Anticiclón del Atlántico (tipo II)
	# Frente fríos	28	18	11

Las figuras 5 y 6, confirman dicha hipótesis, puesto que las regiones Occidental y Central alcanzan mayores concentraciones durante el período poco lluvioso que en el período lluvioso; en la región Oriental se observó lo contrario. Los frentes fríos pueden transportar contaminantes desde sitios urbanos e industriales situados en el oeste de Cuba, pudiendo aumentar las concentraciones de NO_3^- y SO_4^{2-} no marinos en las estaciones de la región Occidental y Oriental. En las estaciones de la región Oriental se observan mayores concentraciones durante el período lluvioso posiblemente asociado al predominio del anticiclón del Atlántico norte, caracterizado por el predominio de vientos de componente NE que facilitarían el transporte de NO_3^- y SO_4^{2-} no marinos desde una termoeléctrica y una zona industrial para el procesamiento de níquel hacia las estaciones de monitoreo de las provincias orientales.

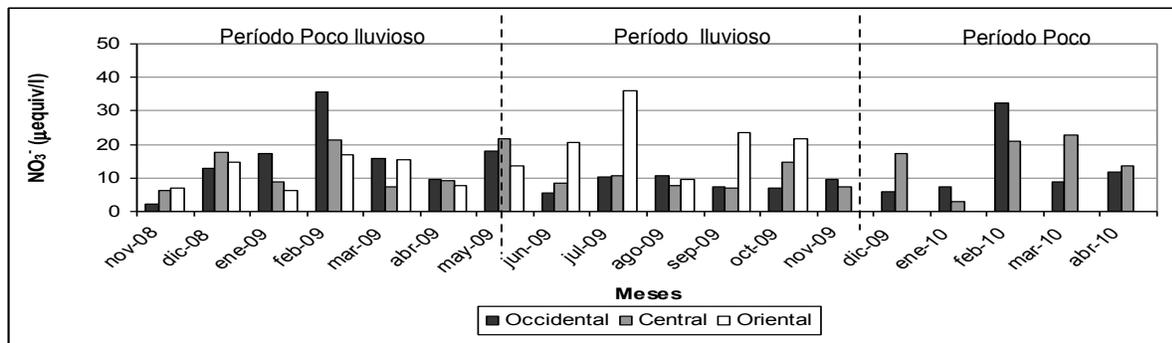


Figura 96. Variación mensual del NO₃⁻ durante el período Noviembre 2008-abril 2010 en las estaciones de monitoreo de la región Occidental, Central y Oriental.

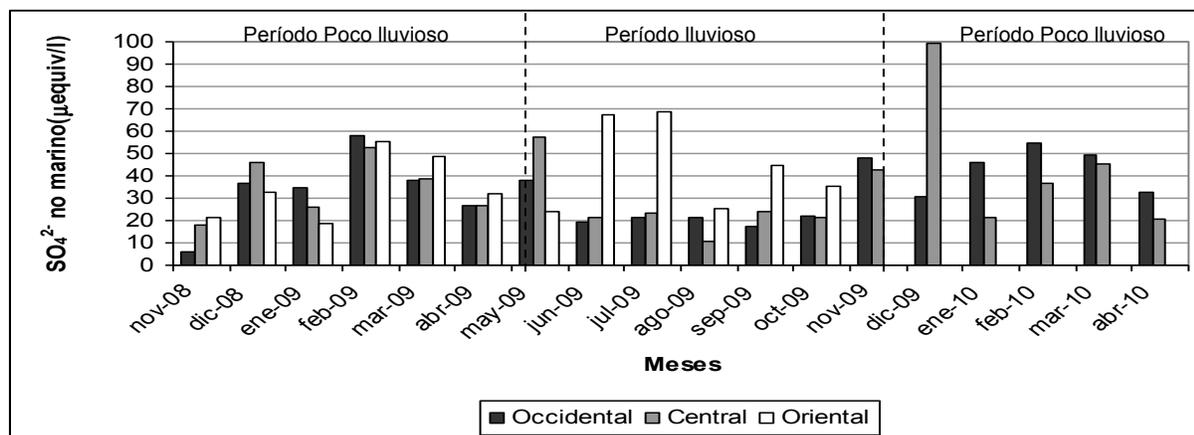


Figura 97. Variación mensual del SO₄²⁻ no marino durante el período Noviembre 2008-abril 2010 en las estaciones de monitoreo de la región Occidental, Central y Oriental.

CONCLUSIONES

Los altos niveles de depositación ácida, principalmente de sulfatos en diferentes localidades, cercanos a aquéllos en que han aparecido impactos ambientales adversos en zonas de Norteamérica, sugiere que las emisiones antropogénicas de SO₂, por el uso de combustible fósil con 4-7% de azufre constituye el principal problema para la calidad del aire de Cuba.

El origen antrópico de los elementos níquel, zinc, selenio y plomo, que generan riesgos para la salud humana y los ecosistemas, muestra la necesidad de introducir procesos productivos controlados y ambientalmente racionales.

En la mayor parte del país las concentraciones de calcio contribuyen a neutralizar la acidez de las precipitaciones, lo cual evita la mayor existencia de lluvias ácidas. La

acidez libre de las lluvias sólo es evidente en áreas donde es mayor la influencia de las emisiones de los gases precursores debido a fuentes locales y a menores concentraciones de los compuestos neutralizantes, como por ejemplo en las estaciones de Pinares de Mayarí, Gran Piedra y Palo Seco.

A nivel país, las fuentes antropogénicas más probables son la quema de combustibles fósiles en termoeléctricas, la industria del níquel, las fábricas de cemento y la quema de biomasa en terrenos cultivados con caña de azúcar. Es importante entonces insistir en la necesidad de controlar y fiscalizar de forma eficiente y eficaz estas actividades.

La variación estacional de nitratos y sulfatos en las precipitaciones está determinada por la magnitud y cercanía a las fuentes de emisión y por factores meteorológicos que afectan al transporte local y regional de contaminantes.

A fin de disminuir los riesgos de la contaminación atmosférica sobre la salud humana y el ambiente sería conveniente ampliar el número de estaciones de monitoreo y la cuantificación de sus correspondientes especies químicas. Considerar cada evento de lluvia, permitiría afinar la asignación de fuentes en las diferentes localidades y así contribuir de forma más específica a la solución de los problemas ambientales de Cuba.

BIBLIOGRAFIA

- Bravo, H., Soto, R., Sosa, R., Sánchez, P., Alarcón, J., Kahl, J., & Ruíz, B. (2006). Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico. *Environmental Pollution* 144: 655-660., 655-660.
- Casimiro, A., Salgueiro, M., & Nunez, V. (1991). Seasonal and air mass trajectory: effects on rainwater quality at the southwestern European border. . *Atmospheric Environment* 25A (10), 2259–2266.
- Coelho, C., Francisco, J., Nogueira, R., & Campos, M. (2008). Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. . *Atmospheric Environment* 42, 7115–7121.
- Galloway, J., A.H, K., & Church, T. (1983). The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collectors. *J. of Geophysical Research* 88, 10, 859-864.
- Hernández, B. (2002). El Niño-Oscilación del Sur (ENOS) y los frentes fríos que arriban a la región occidental cubana. . *Investigaciones Marinas*, 30 (2): 3-19.

- Herrera, M., Rodríguez, S., & Báez, A. (2009). Chemical composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. . *Atmospheric Research* , 94:151–160.
- Jickells, T., Knap, A., Church, T., Galloway, J., & Miller, J. (1982). Acid rain on Bermuda. . *Nature* 297, 55-57.
- Lara, L., Artaxo, P., Martinelli, L., Camargo, P., Victoria, R., & Ferraz, E. (2005). Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. . *Atmospheric Environment*, 39: 4627–4637.
- McDowell, W., Sánchez, C., Asbury, C., & Ramos, C. (1990). Influence of sea SALT aerosols and long range transport on precipitation chemistry at El verde, Puerto Rico. . *Atmospheric Environment, Part A* , 24 (11): 2813-2821.
- Migliavacca, D., Teixeira, E., Wiegand, F., Machado, A., & Sanchez, J. (2005). Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. . *Atmospheric Environment* , 39: 1829-1844.
- Mpheyva, J. N., Pienaar, J., Galy-Lacaux, C., Held, G., & Turner, C. R. (2004). Precipitation Chemistry in Semi-Arid Areas of Southern Africa: A Case Study of a Rural and an Industrial Site. *Journal of Atmospheric Chemistry* , 47: 1–24.
- Sanhueza, E., Santana, M., Donoso, L., & Pacheco, M. (2005b). Química atmosférica en la Gran Sabana III. Composición iónica y características ácido-básicas de las lluvias. *Interciencia* , 30: 618-622.
- Seinfeld, J., & Pandis, S. (2006). Wet deposition in Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change: from air pollution to climate change. Hoboken, New Jersey: Editorial John Wiley & Sons, Inc.,.
- Vogt, R., Guo, J., Luo, J., Peng, X., Xiang, R., Xiao, J., . . . Zhao, Y. (2007). Water chemistry in forested acid sensitive sites in sub-tropical Asia receiving acid rain and alkaline dust. . *Applied Geochemistry* , 22: 1140–1148.

Q.32.P. Evaluación de modelos de equilibrio y cinética para la adsorción de un colorante catiónico sobre cascarilla de arroz **Evaluation of equilibrium and kinetics models for a cationic dye adsorption on rice husks**

Federico Marín¹, Anderson Moreno¹, Angelina Hormaza³

^{1, 2, 3} Grupo de investigación en Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos, SIRYTCOR. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Carrera 59 63-20. Bloque 16-316, Medellín, Colombia

fmarinv@unal.edu.co, amorenosan@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCION

En muchas industrias, como las textiles, de plásticos, de alimentos, entre otras, se usan colorantes para teñir los productos, dando como resultado una cantidad considerable de aguas residuales coloreadas, las cuales son altamente visibles con una concentración incluso menor a 1ppm (Crini., 2006). Pero no es únicamente el efecto estético, algunos colorantes pueden ser tóxicos, los cuales, una vez en el agua, pueden causar graves efectos en la salud, tanto de seres humanos como de animales, no sólo en el período de contacto, sino pudiendo extenderse por generaciones, mostrando sus efectos dañinos por medio de mutaciones genéticas, defectos de nacimiento y enfermedades hereditarias (Mittal, Mittal, & Kurup, 2006).

Comúnmente, las aguas residuales coloreadas son tratadas por medio de procesos químicos y físicos, tales como floculación combinada con flotación, electrofloculación, filtración por membranas, precipitación, entre otros; sin embargo, estas tecnologías, además de costos, son de difícil adaptación y sin una completa remoción del color (Srinivasan & Viraraghavan, 2010.).

Se han investigado residuos agroindustriales como potenciales adsorbentes de colorantes, entre ellos la cascarilla de arroz. La cascarilla de arroz posee una estructura granular, es insoluble en agua y es estable químicamente; además, está compuesta por, aproximadamente, 32% de celulosa, 21% de hemicelulosa, 21% de lignina, 20% de sílica, 3% de proteína. Contiene también algunos grupos funcionales, tales como el grupo carboxilo, el grupo hidroxilo, entre otros, lo cual es una característica favorable para ser un material adsorbente (Chowdhury, Mishra, Saha, & Kushwaha., 2011.), (Álvarez Herazo, Alemán Romero, & Hormaza Anaguano, 2012).

En este trabajo se presenta un análisis de diferentes modelos de isothermas y cinéticos para la adsorción del colorante Rojo Básico 46 (RB46) en cascarilla de arroz, para

evaluar así las condiciones óptimas de este residuo agroindustrial para la remoción del colorante mencionado.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó cascarilla de arroz (CA) proveniente del departamento de Córdoba. Luego se procedió a realizar una molienda y tamizado del material CA, y se clasificó en dos grupos:

- De 0.71mm a 1.18mm (mayor)
- De 0.30mm a 0.50mm (menor)

Luego de haber sido clasificado, se sumergió todo el material durante 24h en agua destilada, con el objetivo de disolver impureza y después se realizó dos enjuagues más. Por último, se realizó un secado en un horno de convección forzada durante 24h a 80°C; posteriormente se almacenó el material herméticamente.

Como colorante catiónico se usó el (RB46), comercialmente conocido como rojo básico Stenacryl, Index 46. Se adquirió en una empresa local importadora de productos químicos. Se preparó la solución madre en un balón volumétrico de 1L, se agregaron 200mg de colorante, 2 g de fijador y 20g de sal; luego, se aforó con agua desionizada y homogenizó durante 5 minutos en un baño ultrasonido. Se mantuvo una relación másica 1:10:100 en peso para colorante, fijador y sal, respectivamente. El pH de la solución se ajustó con ácido clorhídrico hasta un valor de pH de 8.00.

La concentración del colorante RB46 en solución se determinó a través de espectrofotometría ultravioleta visible, utilizando un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35, a una longitud de onda de 532nm, donde se encontró la máxima absorbancia. El intervalo de medición del método fue de 1 a 35ppm; para concentraciones mayores al intervalo, se recurrió a factores de dilución.

DISCUSION DE RESULTADOS

Las isothermas fueron realizadas a una temperatura de 25°C. Los parámetros de las isothermas de adsorción, obtenidos de la regresión de los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2 respectivamente.

Tabla 47. Modelo Langmuir para isotermas de adsorción

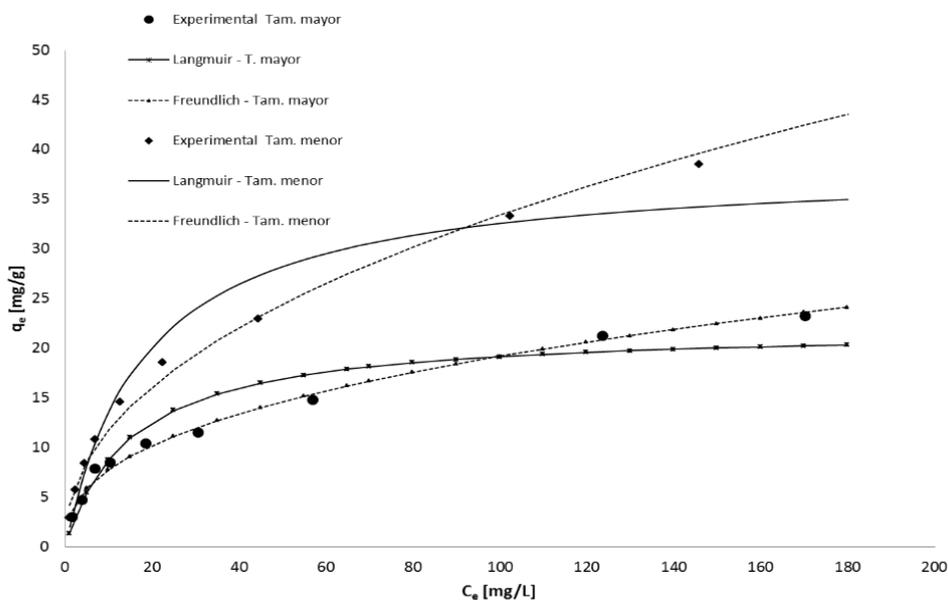
LANGMUIR								
Tamaño	$q_{m\acute{a}x}$ [mg/g]	K_L	R^2	χ_i^2	ϵ (%)	SSE	SAE	ARS
Mayor	22.033	0.067	0.912	2.551	15.322	33.942	14.802	0.188
Menor	38.524	0.055	0.959	2.266	12.079	49.239	15.915	0.151

Tabla 48. Modelo Freundlich para isotermas de adsorción

FREUNDLICH								
Tamaño	K_F	n	R^2	χ_i^2	ϵ (%)	SSE	SAE	ARS
Mayor	3.170	2.558	0.998	0.547	8.537	3.793	5.510	0.119
Menor	4.172	2.214	0.998	0.922	10.244	8.692	7.570	0.195

Del modelo de Langmuir, (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se obtiene el parámetro $q_{m\acute{a}x}$ que representa la mayor cantidad permitida de adsorción en monocapa, siendo de 38.524 mg/g para un tamaño de partícula menor, y de 22.033 mg/g para un tamaño de partícula mayor. Hubo un aumento en la capacidad de adsorción de 16.4913 mg/g al reducir el tamaño de partícula, debido al aumento del área específica por la fractura del material.

El parámetro K_F , del modelo de Freundlich (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), incrementa para un tamaño de partícula menor, lo que refleja la afinidad de la adsorción a una concentración unitaria. Los modelos de isotermas de adsorción, para ambos tamaños de partícula, se muestran en la Figura 1.

**Figura 98.** Diferentes modelos de isotermas de adsorción para tamaño de partícula mayor y menor.

Los parámetros calculados para los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden pueden verse en la Tabla 3 y Tabla 4, respectivamente.

Tabla 49. Modelo Pseudo-Primer orden para cinética

PSEUDO-PRIMER ORDEN								
Tamaño	K_1 [1/min]	q_e [mg/g]	R^2	χ_i^2	ϵ (%)	SSE	SAE	ARS
Mayor	0.1464	4.3266	0.6911	1.4994	17.1540	4.7158	7.3937	0.2099
Menor	0.2035	4.4779	0.6923	1.4113	13.6902	4.2721	6.7887	0.1840

Tabla 50. Modelo Pseudo-Segundo orden para cinética

PSEUDO-SEGUNDO ORDEN								
Tamaño	K_2 [g/mgmin]	q_e [mg/g]	R^2	χ_i^2	ϵ (%)	SSE	SAE	ARS
Mayor	0.0605	4.1002	0.9650	0.1856	6.0313	0.5344	2.6341	0.0710
Menor	0.0814	4.2704	0.9662	0.2298	5.5107	0.4688	2.2865	0.0870

Según ambos modelos (Tabla 3 y Tabla 4), existe una mayor capacidad de adsorción en el equilibrio para el tamaño de partícula menor. Así mismo, el valor de la constante K_n es mayor para el tamaño de partícula menor, lo que indica que la velocidad del proceso es mayor para el adsorbente con el tamaño menor. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se comparan los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo para ambos tamaños de partícula.

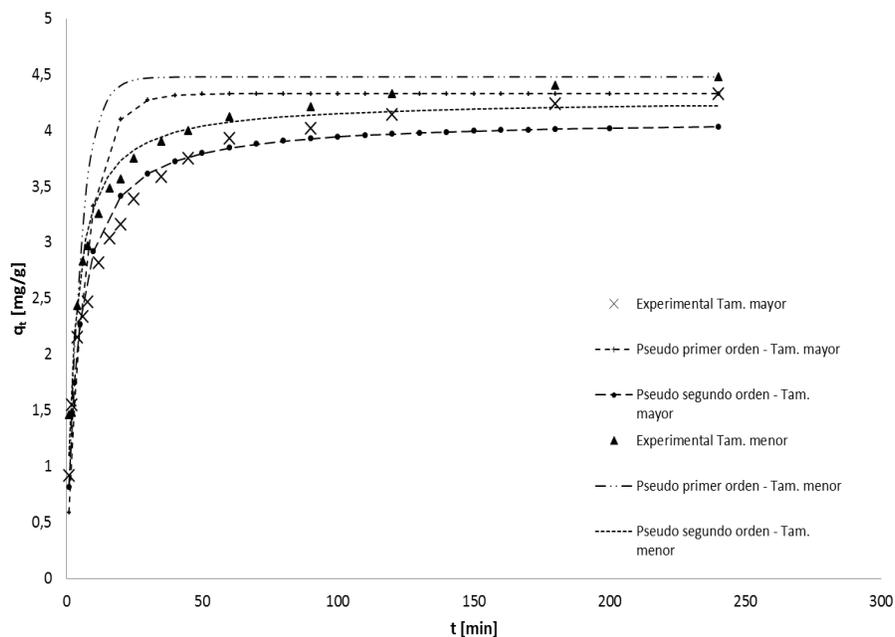


Figura 99. Diferentes modelos cinéticos para tamaño de partícula mayor y menor

CONCLUSIONES

Se encontró que, para el tamaño de partícula mayor, el modelo de isoterma que mejor se ajustó fue el de Freundlich, con un coeficiente $R^2 = 0.9975$, y el mejor modelo cinético el de pseudo-segundo orden, con $R^2 = 0.9650$. Para el tamaño de partícula menor, el modelo de isotermas que mejor se ajustó fue el de Freundlich, con un coeficiente $R^2 = 0.9977$, mientras que el mejor modelo cinético fue el de pseudo-segundo orden, con un coeficiente $R^2 = 0.9662$. En general se concluye, de las curvas de los modelos de isotermas y cinética, que se presentan mejores resultados de adsorción para el tamaño de partícula menor, ya que existe una mayor área superficial expuesta para partículas de menor tamaño y siendo constante la masa total del adsorbente.

BIBLIOGRAFIA

- Álvarez Herazo, M., Alemán Romero, A., & Hormaza Anaguano, A. (2012). Remoción de rojo básico de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de la cascarilla de arroz. *Producción+ Limpia*, vol. 6(no. 1), 66–75.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha., P. (2011.). Adsorption thermodynamics , kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *DES*, vol. 265(no. 1–3), 159–168.
- Crini., G. (Junio de 2006). “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review.” . *Bioresource technology*, vol. 97(no. 9), 1061–85.
- Mittal, A., Mittal, J., & Kurup, L. (Aug de 2006). Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials--Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents. *Journal of hazardous materials*, vol. 136(no. 3), 567–78.
- Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (Oct. de 2010.). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of environmental management*, vol. 91(no. 10), 1915–29.

Q.33.P. Evaluación de variables para la adsorción en continuo de azul brillante sobre tuza de maíz

Laura Mariana Orrego, Yurany Villada, Angelina Hormaza.
Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Calle 59A No. 63-20.
Núcleo El Volador, Medellín-Colombia.
Imorregor@unal.edu.co

RESUMEN

La capacidad de la tuza de maíz (TM) para la adsorción del colorante azul brillante (AB) presente en una solución acuosa fue investigada bajo sistema continuo por medio de lechos empacados. La variable concentración salina (NaCl) fue evaluada, para ello, se mantuvieron fijas el pH del medio, la concentración de la solución, el tamaño de partícula, el flujo de entrada y la altura de lecho. El colorante fue cuantificado por medio de espectroscopia UV- Vis y se utilizó el modelo de Thomas para ajustar las curvas de ruptura y determinar los parámetros característicos de la columna apropiados para el diseño de proceso.

Se encontró que la presencia de NaCl en la solución conduce a una menor adsorción, sin embargo, este parámetro fue considerado en la evaluación del proceso dado que permite una aproximación más real a las condiciones de los efluentes textiles.

Palabras claves: Altura de lecho, azul brillante, curva de avance, efecto salino, remoción en columnas empacadas.

INTRODUCCION

La contaminación de fuentes hídricas como consecuencia de la descarga de efluentes coloreados provenientes de la industria textil, es indudablemente uno de los principales problemas ambientales del mundo contemporáneo debido al impacto nocivo que tienen los colorantes en los ecosistemas y en la salud humana. Por esta razón es necesario buscar alternativas de tratamiento eficientes, económicas, sostenibles y ambientalmente favorables, que permitan un proceso de escalado.

Existen diversos métodos fisicoquímicos y biológicos enfocados a lograr este propósito los cuales ofrecen una eficiencia satisfactoria pero algunos presentan dificultades de operación. Entre todos estos métodos, la adsorción está ganando cada vez más

atención debido a que es un método eficiente, económico y de fácil operación, y que además, permite el uso de residuos agroindustriales como adsorbentes potenciales.

En la remoción de colorantes disueltos, los residuos agroindustriales han sido ampliamente explorados, mostrando alta eficiencia en la retención de estos contaminantes. No obstante, la mayoría de investigaciones ofrece resultados con diversos colorantes limitados a sistemas discontinuos. Es claro que para la magnificación de este proceso se precisa de la evaluación de variables bajo un lecho en continuo, como metodología más cercana a un tratamiento de interés industrial.

El maíz es uno de los cultivos con mayor producción en el mundo, generando residuos como tuza, hoja y bagazo de maíz que generalmente son incinerados. Estudios previos han mostrado que la tuza de maíz, constituida principalmente por celulosa, tiene una alta capacidad de adsorción tanto de colorantes como de metales pesados, convirtiéndose así en una excelente opción al momento de elegir un buen adsorbente.

El presente estudio pretende explorar y determinar las condiciones adecuadas para la adsorción de azul brillante, un colorante tóxico usado como aditivo en la industria textil y alimentaria, usando tuza de maíz como adsorbente. El efecto de la presencia de NaCl fue evaluado en continuo manteniendo fijas las demás variables. Para alcanzar tal fin se implementó el modelo de Thomas como base para la estimación de algunos parámetros característicos y óptimos del proceso.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de la biomasa

La tuza de maíz se recolectó en la Plaza Minorista de la ciudad de Medellín, posteriormente se sometió a un proceso de molienda hasta obtener el tamaño de partícula deseado para el estudio en columnas ($0,3 \text{ mm} < x < 0,5 \text{ mm}$), se lavó en repetidas ocasiones con agua destilada y se trató con peróxido de hidrógeno, posteriormente se sometió a secado a 120°C durante 24 horas.

Solución de azul brillante

La solución de AB a una concentración de 100 mgL^{-1} se preparó en agua destilada ajustada a pH 2 con alícuotas de una solución de HCl 0,1M. Para el estudio de la influencia del NaCl en las curvas de ruptura, se preparó la solución a las mismas condiciones, usando adicionalmente 100 gramos de NaCl por cada gramo de colorante, dicha relación NaCl/colorante se aproxima a la empleada en la industria textil para el proceso de tinción.

Métodos de adsorción en continuo

Los experimentos de adsorción a flujo continuo fueron realizados en una columna de vidrio (2,6 cm de diámetro interno y 48 cm de altura). La columna operó en flujo ascendente, controlado con una bomba peristáltica marca VWR Flujo medio-alto. Las muestras para la medición y análisis de resultados, se colectaron a la salida de la columna a intervalos regulares de tiempo hasta alcanzar la saturación del lecho. La concentración de AB en cada una de las muestras fue cuantificada por medio de espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda máxima de 690 nm.

El efecto del NaCl en la adsorción de AB sobre tuza de maíz fue evaluado comparando los resultados obtenidos en las curvas de ruptura en ausencia y presencia de NaCl, con una altura de lecho de 10 cm a un flujo de 20 ml min^{-1} y una concentración inicial de colorante de 100 mgL^{-1} .

RESULTADOS Y DISCUSION

El efecto del NaCl en la curva de ruptura

Como se observa en la Figura 1 la curva de ruptura que describe el comportamiento de adsorción de la solución de AB en presencia de NaCl se desplaza de derecha a izquierda, lo que indica que hay una menor capacidad de remoción y se requiere un menor tiempo hasta alcanzar la saturación del lecho disminuyendo ligeramente la eficiencia en el proceso de adsorción, además la curva presenta una pendiente bastante pronunciada y un menor tiempo de ruptura, confirmando que el proceso es menos favorable si se compara con la curva de ruptura que describe el comportamiento en ausencia de NaCl.

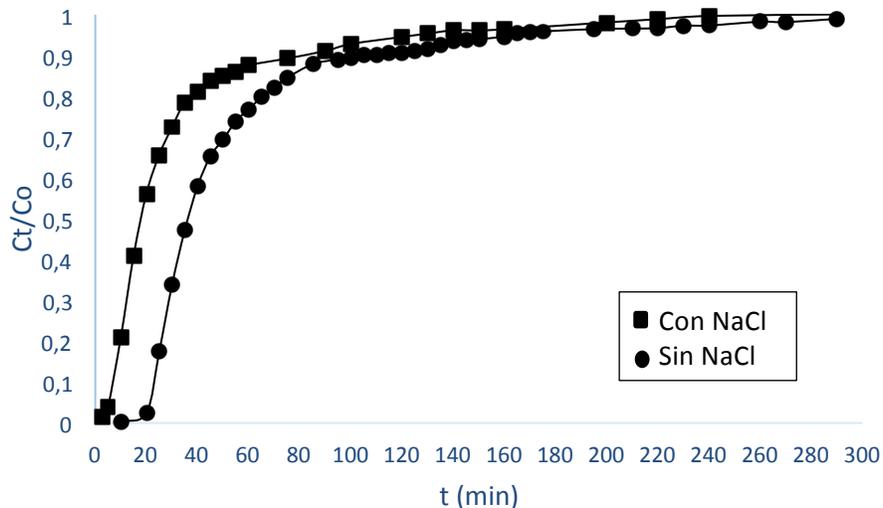


Figura 100. Curvas de ruptura. Análisis del efecto del NaCl en la adsorción de AB sobre tuza de maíz. ($C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$, $v = 20 \text{ ml min}^{-1}$, $Z = 10 \text{ cm}$)

La presencia de NaCl en la solución de AB genera un efecto competitivo entre los iones salinos y los iones del colorante por los sitios activos disponibles del adsorbente, los cuales también se ven alterados en términos de la carga superficial, influyendo en su capacidad de adsorción. Por tal razón, el análisis del proceso de adsorción en presencia de NaCl en la solución de AB muestra una disminución en comparación con dicho proceso pero en ausencia de NaCl. No obstante, a este detrimento en la eficiencia de la retención, ésta variable debe ser considerada en todo estudio de simulación dado que permite prever unas condiciones más certeras a las realmente presentadas por los efluentes industriales.

Modelado del estudio en columnas

Los resultados obtenidos a partir de la experimentación en columnas fueron ajustados usando el modelo de Thomas, se hicieron análisis de regresión no lineal para obtener los parámetros característicos de cada uno de ellos y posteriormente analizar y determinar las mejores condiciones de cada uno de los procesos de acuerdo con las variables estudiadas.

Modelo de Thomas

Mediante una regresión no lineal se determinaron los parámetros del modelo de Thomas q_0 y k_{Th} de acuerdo con la ecuación (1), los resultados se encuentran listados en la Tabla 1.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th}q_0x/v - k_{Th}C_0t)} \quad (1)$$

Se realiza un análisis estadístico con el coeficiente de determinación R^2 y SS para calcular la probabilidad de error.

$$SS = \sqrt{\sum \frac{(y_e - y_c)^2}{N}} \quad (2)$$

Donde y_e y y_c son el valor experimental y el calculado según el modelo, respectivamente, y N es el número de experimentos.

Tabla 51 Constantes calculadas desde el Modelo de Thomas usando regresión no lineal.

C_0 (mg l ⁻¹)	V (ml min ⁻¹)	Z (cm)	NaCl	K_{Th} (ml min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_0 (mg g ⁻¹)	R^2	SS
100	20	10	No	0,6294	9,9137	0,9246	0,0687
100	20	10	Si	0,9056	5,1786	0,9392	0,0681

La Tabla 1 muestra que en presencia de NaCl en la solución de AB la constante de Thomas K_{Th} aumenta mientras que la capacidad de adsorción q_0 disminuye, esto se debe a la competencia que existe entre los iones presentes en la solución por ocupar los sitios activos. Los valores de R^2 y SS muestran que el modelo se ajusta muy bien a los resultados.

En la Figura 2 se presentan las curvas de ruptura ajustadas con el modelo de Thomas donde se puede observar claramente que el proceso de adsorción para la solución en ausencia de NaCl es ligeramente mejor, sin dejar de lado la alta eficiencia y óptimos resultados del proceso en presencia de NaCl.

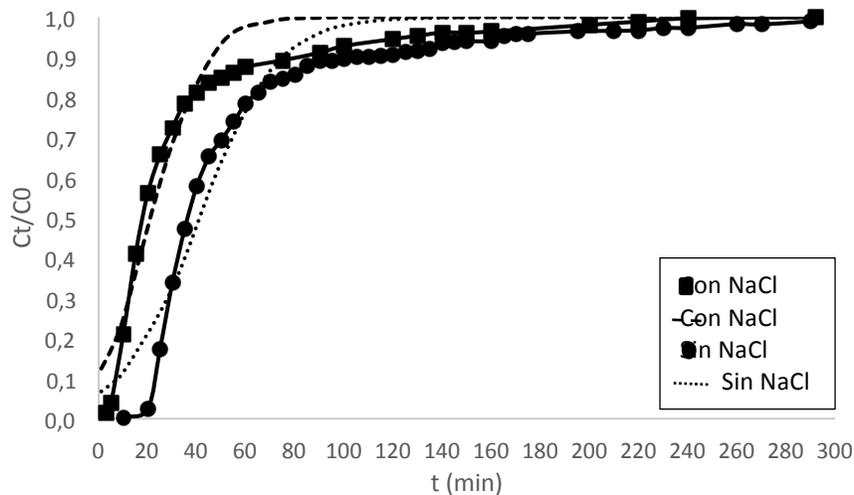


Figura 101. Comparación de las curvas de ruptura experimentales y teóricas en el análisis del efecto de la NaCl en la adsorción de AB sobre tuza de maíz de acuerdo con el modelo de Thomas. ($C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$, $v = 20 \text{ ml min}^{-1}$, $Z = 10 \text{ cm}$). Las líneas punteadas representan los datos ajustados al modelo de Thomas en presencia y ausencia de NaCl.

CONCLUSIONES

La tuza de maíz puede catalogarse como un material con una alta capacidad de adsorción de colorantes aniónicos como es el caso del azul brillante, mostrando resultados favorables que se resumen en un alto porcentaje de remoción.

El análisis de las curvas de ruptura permite establecer que la capacidad de adsorción del colorante disuelto AB sobre tuza de maíz en columnas empacadas se ve afectada por la presencia de NaCl en la solución de AB.

La capacidad de adsorción en continuo de AB sobre tuza de maíz disminuye en presencia de NaCl, sin embargo, el proceso sigue siendo eficiente. Además, dicha variable requiere ser incluida en los estudios debido a que permite alcanzar una mejor aproximación a las condiciones reales en que se encuentran los efluentes textiles de la industria.

El análisis de los errores estadísticos SS y R^2 aplicados a los modelos muestra que éstos se ajustan bastante bien a los datos experimentales y por lo tanto, pueden ser usados con un alto grado de confiabilidad para el análisis del proceso de adsorción de AB sobre tuza de maíz teniendo como variables la altura del lecho y presencia de NaCl.

BIBLIOGRAFIA

- Ascu, Z., & Isoglu, I. (2006). Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. . *Journal of Hazardous Materials.*, B137, 418-430.
- Gupta, V., Mittal, A., Krishnan, L., & Mittal, J. (2005). Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. . *Journal of Colloid and Interface Science.*, 293, 16-26. .
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., W, Z., Wang, Y., Li, Y., & Zou, L. (2007). Use of risk husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. . *Bioresource Technology.*, 99, 2938-2946.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., & Liu, H. (2006). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 713-718.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., & Tang, M. (s.f.). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments an prediction of breakthrough curves. . *Desalination*, 245, 284-297.
- Song, J., Zou, W., Y, B., Su, F., & Han, R. (2010). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. . *Desalination.*, 265, 119-125.

Q.34.P. Influencia del pH en la remoción de arsénico del agua contaminada utilizando el biopolímero quitosano
PH influence in the removal of arsenic from contaminated water by using the biopolymer chitosan

María Juana Paredes Bautista¹, Tania Meza Gaspar², Deisy Santamaría Juárez³,
Elizabeth G. Honda Merino⁴

Colegio de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. México. Av. San Claudio y 18 Sur Edif. 106H, Ciudad Universitaria. Tel.:229 55 00 Exts. 7250 y 7259 ¹(paredesbautista@yahoo.com.mx), ²(taniameza@hotmail.com), ³(deys_25@yahoo.com.mx), ⁴(ehm28spt@live.com).

RESUMEN

Diariamente millones de personas beben agua contaminada con arsénico, en 36 países de los cinco continentes; éste es el resultado de un estudio desarrollado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Centro para Agua y Sanidad (IRC), por sus siglas en inglés. En Europa los países más afectados, según el estudio, son Alemania, Hungría, Serbia y Croacia. En Asia: China, Taiwán, Tailandia, India, Mongolia y Bangladesh entre otros; en América Latina: Argentina, Chile, Nicaragua y México por mencionar algunos (DW-World, 2007).

El biopolímero quitosano tiene propiedades únicas, especialmente debido a la presencia de grupos amino primarios, lo que permite que este compuesto sea utilizado para la quelación de iones metálicos en soluciones. La interacción del quitosano con iones metálicos es un mecanismo complejo que implica la quelación de estos iones en soluciones cercanas a la neutra, el intercambio iónico y la adsorción.

El propósito del presente trabajo es eliminar el arsénico del agua que previamente fue preparada con una concentración de 0.128 mg/L de este metal, dicha concentración es ligeramente superior a lo establecido por la norma 001-SEMARNAT-1996, que instituye los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Para esto se utiliza el biopolímero quitosano en forma de perlas bajo diferentes condiciones de pH. El uso de estas perlas tiene la finalidad generar una mayor área de contacto, obteniendo una alta eficiencia en la remoción. Los resultados muestran que las mejores condiciones para la remoción del metal se encuentran contenidas en un rango de pH de 5 a 7; con un porcentaje de remoción del metal de 87 y 87.6 respectivamente, esto nos indica que entre más nos acerquemos a un pH neutro tendremos mayor eficiencia en la remoción.

Palabras clave: agua, arsénico, quitosano, potencial de hidrógeno

ABSTRACT

Everyday millions of people drink contaminated water with arsenic, in thirty six countries over the five continents; this is the result of a study developed by the World Health Organization (WHO) and the International Water and Sanitation Centre (IRC), from its acronym in English. In Europe, according to the study, the most affected countries are Germany, Hungary, Serbia and Croatia. In Asia: China, Taiwan, Thailand, India, Mongolia and Bangladesh, among others; in Latin America: Argentina, Chile, Nicaragua and Mexico to name a few (DW-World, 2007).

The biopolymer chitosan has unique proprieties, especially due to the presence of primary amino groups, which allows this compound to be used for the chelation of metal ions in solutions. Chitosan interaction with metal ions is a complex mechanism that involves the chelation of these ions in near neutral solutions, ion exchange and adsorption.

The purpose of this paper is to remove the arsenic from water that was previously prepared with concentration of 0.128 mg/L, this concentration is slightly higher than the one established by the 001-SEMARNAT-1996 standard, which establishes the maximum permissible limits of pollutants in wastewater discharges in water and domestic goods. To do this the beads of biopolymer chitosan are used under different pH conditions. The use of these beads is intended to generate a larger contact area, resulting in a high removal efficiency. The results show that the best conditions for the removal of this metal are contained in a pH range that goes from 5 to 7; with a metal removal percentage of 87 and 87.6 respectively, in other words, this indicates that the closer we get to a neutral pH the higher removal efficiency we get.

Keywords: water, arsenic, chitosan, potential hydrogen.

INTRODUCCION

A lo largo del siglo XX las industrias han vertido en los cuerpos de aguas, sustancias altamente toxicas entre las cuales destacan el cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), mercurio (Hg) y arsénico (As). Estos metales son acumulativos en los organismos, pueden ingresar fácilmente al cuerpo humano a través de la piel y los tractos gastrointestinal y respiratorio, ocasionando graves problemas a la salud. (Mortimel, 1983), (Whittaker, 1981), (Albert., 2004).

Diariamente millones de personas beben agua contaminada con arsénico, en 36 países de los cinco continentes; éste es el resultado de un estudio desarrollado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Centro para Agua y Sanidad (IRC), por sus siglas en inglés. En Europa los países más afectados, según el estudio, son Alemania, Hungría, Serbia y Croacia. En Asia: China, Taiwán, Tailandia, India, Mongolia y Bangladesh entre otros; en América Latina: Argentina, Chile, Nicaragua y México por mencionar algunos. (DW-World, 2007), (Mohan, 2007)

El quitosano, poli (2-glucosamina), se obtiene fundamentalmente mediante desacetilación de los grupos acetamida de la quitina, que es un polímero natural de amplia distribución en la naturaleza, presentes en los exoesqueletos de artrópodos, zooplancton marinos, formando parte de la pared celular de algunas familias de hongos y levaduras así como en las alas y cutículas de algunas especies de insectos. La capacidad del quitosano para formar complejos con distintos iones metálicos está siendo de gran interés para los investigadores. (Díaz, 2007).

El quitosano se diferencia de la quitina por su grado de desacetilación (GA); algunos investigadores usualmente consideran que el GA del quitosano se encuentra comprendido entre 60-98%.

La estructura del quitosano es abundante en $-NH_2$ y $-OH$, por lo que tiene buena habilidad de adsorción de iones metálicos pesados. Este polímero por su origen natural las propiedades de adsorción se van a ver afectadas por su forma física, la fuente de obtención de la materia prima, el grado de desacetilación y el valor de pH del sistema. (Wan, Teong, & Hanafiah, 2011), (Hu & Zhu., 2012), (Sewvandi G. A. and Adikary S. U)

La interacción del quitosano con iones metálicos es un mecanismo complejo que implica la quelación de estos iones en soluciones cercanas a la neutra, el intercambio iónico y la adsorción. El quitosano es un buen agente quelante de iones metálicos y para ello requiere los grupos $-OH$ y $-O$ de los residuos de D-glucosamina como ligandos, y al menos 2 o más grupos aminos de una misma cadena para unirse a un mismo ion metálico. (Cartaya, Peniche, & I., 2009)

Este polímero se caracteriza por un elevado número de grupos aminos libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros. Los grupos amino libres del quitosano resultan mucho más efectivos para acomplejar los iones metálicos que los grupos acetilo de la quitina. (Cartaya, Peniche, & I., 2009), (Guibal, y otros, 2006)

Las propiedades del quitosano conducen a la protonación de los grupos amino en pH ácido. Estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas. (Díaz, 2007)

METODOS

Para optimizar el funcionamiento del quitosano se le hace un pre-tratamiento para expandir su área de adsorción tanto superficial como internamente (perlas de gel).

El método experimental se divide en dos etapas, primero se obtienen las perlas de gel y posteriormente éstas son utilizadas para la remoción del As del agua que previamente se contaminó con trióxido de arsénico (As_2O_3) a una concentración de 0.20 mg/L que es una concentración superior a lo que establece la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.

Obtención de perlas de quitosano. Para obtener mejores resultados en la adsorción y remoción del As se preparan perlas de este biopolímero; para ello se utiliza quitosano comercial marca SIGMA con un 85 % de desacetilación. Se pesan 0.80 g de quitosano, se le agrega una solución de ácido acético al 4%, se agita y por goteo se adiciona NaOH 2.5N. Se lava el gel hasta alcanzar un pH neutro usando un potenciómetro Hanna Hi9811-5; posteriormente se seca.

Tratamiento de la muestra de Arsénico. La solución de As cuya concentración es 0.20 mg/L se divide en 10 partes, una parte se queda como testigo y a las otras se les da tratamiento con una misma cantidad de perlas previamente acondicionadas. Las muestras se llevan a pH de 3, 5, 7, 9 y 11 cada una para observar su comportamiento. Para controlar el pH se utilizan soluciones de NaOH 2.5N y HCl al 3% dejándolas en agitación durante media hora. Se filtran las muestras para separar el quitosano de la solución acuosa.

Las muestras son cuantificadas por espectroscopia en un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo Aanalyst 400 (utilizando la técnica de generador de hidruros) para conocer el contenido de As restante en la solución acuosa.

RESULTADOS

Se comparan los resultados del tratamiento con perlas de gel y polvo de quitosano a diferentes escalas de pH, esto con el propósito de optimizar la remoción del metal pesado. Tomando en consideración la metodología mencionada los resultados son favorables con las diferentes muestras de pH, observándose gran capacidad de adsorción del quitosano. En la tabla 1 se muestra el resultado de la remoción de As con perlas de quitosano en donde se evidencia que las mejores condiciones para la remoción se encuentran en el rango de pH de 5 a 7.

Tabla 52. Arsénico removido con perlas de quitosano

pH	Quitosano (g)	Conc. de As antes del tratamiento mg/L	Conc. de As después del tratamiento mg/L	As removido
3	0.0376	0.2	0.0383	0.1617
5	0.0376	0.2	0.0339	0.1661
7	0.0376	0.2	0.0299	0.1701
9	0.0376	0.2	0.0420	0.1580
11	0.0376	0.2	0.0497	0.1503

La tabla 2 muestra los datos de la reducción de As utilizando el quitosano en polvo (sin tratamiento), notándose que al igual que en la tabla 1, la remoción de As es factible en el rango de pH 5 a 7.

Tabla 53. Arsénico removido con polvo de quitosano

pH	Quitosano (g)	Conc. de As antes del tratamiento mg/L	Conc. de As después del tratamiento mg/L	As removido
3	0.038	0.2	0.1730	0.0270
5	0.038	0.2	0.0871	0.1129
7	0.038	0.2	0.0955	0.1045
9	0.038	0.2	0.1740	0.0260
11	0.038	0.2	0.1780	0.0220

El gráfico 1 muestra claramente la disminución de As con perlas y con polvo de quitosano en los intervalos de pH de 5 a 7; no así en el pH que esta fuera de este rango, aunque hay cierta disminución que no es significativa para el caso de polvo de quitosano. Por lo que podemos decir que para remover el As de aguas contaminadas con este metal se deberá controlar un pH ácido mayor o igual a 5 o hasta un pH neutro.

Además se observa que la remoción es más eficiente cuando se utiliza el quitosano en forma de perlas debido a la modificación realizada para ampliar el área de contacto.

El quitosano ha sido usado para la quelación de iones metálicos en soluciones cercanas a la neutra como se muestra en el gráfico 2 donde se ve la reducción en la concentración de As en el agua sobre todo cuando el pH se va acercando a un valor de 7 tanto en perlas y en polvo de quitosano como lo señala Guibal. (2006)

El mayor porcentaje de remoción del quitosano se da en soluciones con pH de 5 y de 7, no así a pH más ácido o básico. Estos resultados se contraponen con los obtenidos por Benavente (2006), ya que él utiliza el quitosano directamente sin ningún tratamiento previo en columnas empacadas.

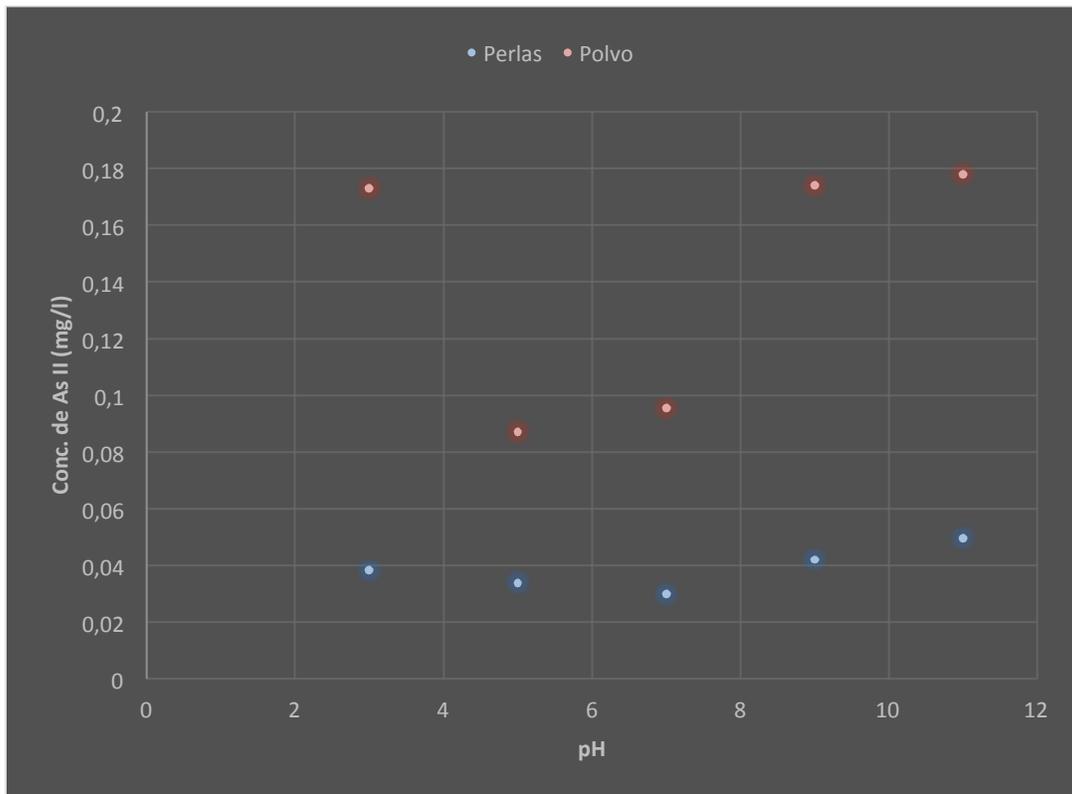


Gráfico 1. Comparación de la influencia del pH en perlas y polvo de quitosano.

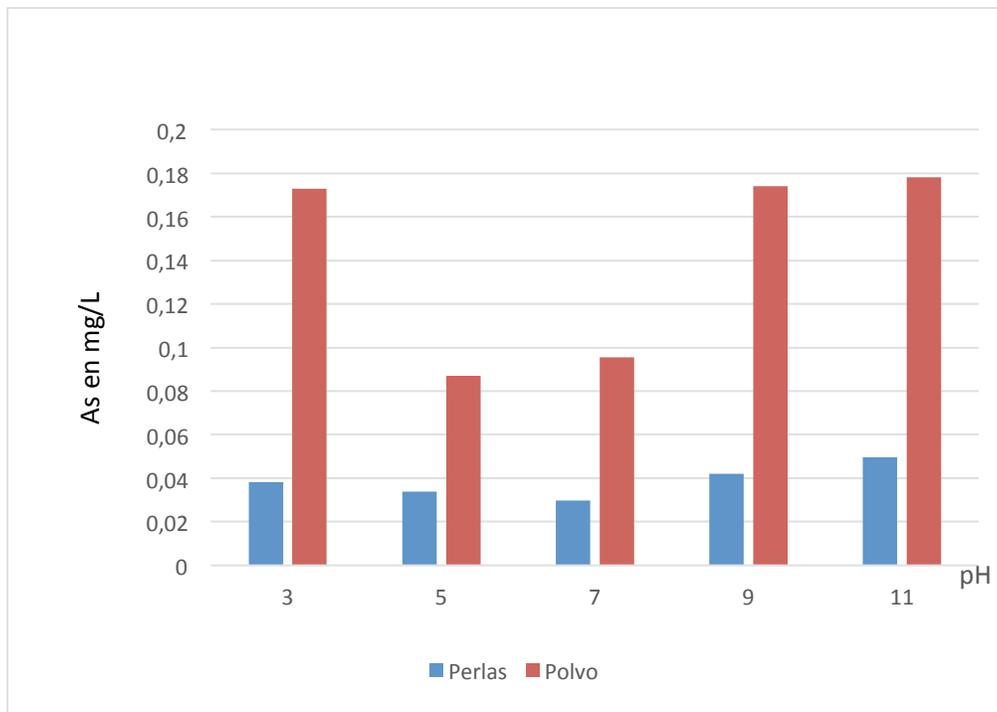


Gráfico 2. Comparación de remoción de As con perlas y polvo de quitosano

CONCLUSIONES

Al analizar los resultados se concluye que las mejores condiciones para trabajar con el quitosano y remover el metal pesado arsénico es necesario convertir al quitosano en forma de perlas para ampliar su área de contacto aumentando así la remoción.

Al dar tratamiento con las perlas de quitosano al agua que contiene arsénico a una concentración de 0.20 mg/L el porcentaje de remoción del metal fue de 85.06%.

La concentración de arsénico en el agua se redujo en las muestras por debajo de lo que señala la norma NOM-001-SEMARNAT-1996

Cabe destacar que este porcentaje se da a un pH de 7, ya que en rangos diferentes se nota una disminución en la adsorción del metal, lo que sería negativo para eliminar el metal pesado del agua.

BIBLIOGRAFIA

- Albert., L. A. (2004). Toxicología Ambiental. México: Limusa Noriega Editores.
- Benavente, M., Arévalo, M., & Martínez, J. (2006). Water Practice & Technology,. IWA publishing.
- Cartaya, O., Peniche, C., & I., R. (2009). Polímeros naturales recolectores de iones metálicos. *Revista Iberoamericana de polímeros, Vol. 10(2)*.
- Castro Soto, G. (marzo de 2005). El agua y las últimas trincheras. 455. Centro de investigaciones económicas y políticas de acción comunitaria,.
- Colin F, B. (1980). Quelación de metales: principios y aplicaciones. . México.: Editorial el manual moderno,.
- Díaz, d. A. (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ y Co²⁺. *Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 8(1)*.
- DW-World, D. W. (2007). *Arsénico en agua potable en todo el mundo*. Recuperado el 07 de 11 de 2011, de <http://www.dw-world.de/dw/article/0,,2456343,00.html>.
- Elsevier, B. (2007). Adsorbents-A critical review. 1-40.
- Flores, J. A., Navarro, A., Ramos, K. P., Chang, L., Ale, N., & Ly, M. (s.f.). Maldonado, H. J., 2005, Adsorción de Cu (II) por quitosano en polvo y perlas de gel. *Rev. Soc. Quim., 71(N1)*, 17-25.
- Guibal, Eric, Vooren, V., Maurice, Dempsey, Brian, A., . . . Jean. (2006). A Review of the Use of Chitosan for the Renoval of Particulate and Disolved Contaminants. *Separation Science and Technology*, 41: 2487-2514.
- Hu, H., & Zhu., H. (Nov. de 2012). Adsorption of Heavy Metal Ions by Chitosan and Its Derivates. *Progress in Chemistry, Vol. 24(No. 11)*.
- Lárez Velásquez, C. (2003). Algunos Usos Del Quitosano En Sistemas Acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 4(2)*.
- Larez Velazquez, C. (2007). Quitina y Quitosano: Material del pasado para el presente y el futuro,. Venezuela.: Departamento de Química Facultad de Ciencias, Universidad de los andes,.

ISBN: 978-9968-641-26-5

Marín, F. (marzo de 2009). Sin regulaciones gubernamentales estrictas, las principales actividades económicas de Chile son causa de degradación e incluso de ecosistemas marinos. *Proceso*, 41.

Mohan. (2007).

Mortimel, E. (1983). Química. México: Grupo Ed. Iberoamericana.

NOM-001-SEMARNAT . (1996). SEMARNAT.

Parada, L. G., & Crespín, G. D. (2004). Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica,. *Revista Iberoamericana de polímeros*, Vol. 5(1).

Peniche Cavas, C. A. (2006). Estudio sobre quitina y quitosano, . La Habana: Universidad de la Habana Facultad de Química, La Habana.

Ríos, D., & Navarro, M. (2009). Obtención de derivados de quitosana solubles en agua y su aplicación en procesos de coagulación-floculación. . Instituto de Investigación de Ciencias, Universidad de Guanajuato .

Spiro, T. G., & Stigliani, W. M. (2007). Química Medioambiental, . España: Ed. Prentice Hall.

Wan, N., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review,. *Carbohydrate Polymers* 83, 1446–1456.

Whittaker, R. M. (1981). Química General. 417. México: Ed. Continental.

Q.35.P. Cascarilla de arroz como adsorbente no convencional en la remoción del colorante azul índigo

Ana María Rincón Múnera¹, Fredy Amaringo Villa², Angelina Hormaza³

^{1, 2, 3} Grupo de investigación en Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos, SIRYTCOR. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Carrera 59 63-20. Bloque 16-316, Medellín, Colombia

amrinconm@unal.edu.co, faamaringov@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCION

El vertimiento de efluentes coloreados provenientes de la industria textil se ha convertido en un asunto de importancia ambiental y sanitaria en los últimos años, dado que dichos cuerpos de agua son altamente perjudiciales para el ser humano y el medio ambiente (Ata, Din, A. Rasool, & Mohsin, 2012). Por ello resulta altamente relevante encontrar métodos de tratamiento eficaces que permitan eliminar los colorantes presentes en estos efluentes acuosos.

El azul índigo (AI) es uno de los colorantes más utilizados para la tinción de telas, cuando se descarga, además de contaminar el ambiente, afecta la apariencia y transparencia de los cuerpos de agua, causando daños a la flora y fauna. Su tratamiento se basa en métodos de coagulación/floculación (Manu., 2007), adsorción por medio de tratamiento biológico (Castillo Hernández, 2004), por métodos electroquímicos (Trujillo Reyes, Sánchez Mendieta, Colín Cruz, & Morales, 2009), por oxidación húmeda, ozonización, sedimentación, filtración y adsorción (Gupta & Suhas., 2009), donde el residuo generalmente no es tratado adecuadamente, debido al alto costo y complejidad que ello representa. El uso de los residuos agroindustriales como adsorbentes deja vislumbrar su gran utilidad para la descontaminación de efluentes, dado que la adsorción es un proceso eficiente y de fácil implementación.

En este estudio se evaluó la influencia del pH y concentración inicial en la remoción del colorante aniónico azul índigo (AI), de gran importancia en la industria textil sobre cascarilla de arroz.

MATERIALES Y METODOS

Se obtuvo la cascarilla de arroz de un mercado local, luego se sometió a molienda, tamizado, lavado y secado. Para llevar la cascarilla de arroz a un tamaño de partícula 0.3-0.5mm se utilizó un molino de aspas, posteriormente se realizó un lavado con agua

y peróxido de hidrógeno. Finalmente se un secado, en un horno de convección forzada, a una temperatura de 80°C durante 24 horas.

El estudio de la influencia del pH y concentración inicial del colorante se llevó a cabo bajo sistema discontinuo, manteniendo constante, el tiempo de contacto (48 h), dosificación de adsorbente (2.0 g), velocidad de agitación (120 rpm), tamaño de partícula (0.3mm-0.5mm) y temperatura (25°C). El intervalo de pH considerado fue entre 2.0-6.0 ajustándose con HCl 1M y NaOH 1M, el rango evaluado de la concentración inicial del colorante fue entre 10-100 ppm.

DISCUSION DE RESULTADOS

La concentración final del colorante se cuantificó por espectrofotometría UV-Vis, ajustando las curvas de concentración por la ley de Beer. El porcentaje de remoción se calculó por la ecuación (1)

$$\%Remoción = 100 * \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (1)$$

Donde C_o y C_f son la concentración inicial y final de Al respectivamente.

En las y 2, se presentan los resultados

Tabla 54. Porcentaje de remoción para diferentes valores de C_o pH: 2

C_o	20	40	60	80	100
%Remoción	94,6	96,0	97,3	99,1	98,8

Tabla 55. Porcentaje de remoción para diferentes valores de pH. $C_o=100$ ppm

pH	2	3	4	5	6
%Remoción	63,8	43,0	35,3	28,8	8,1

.

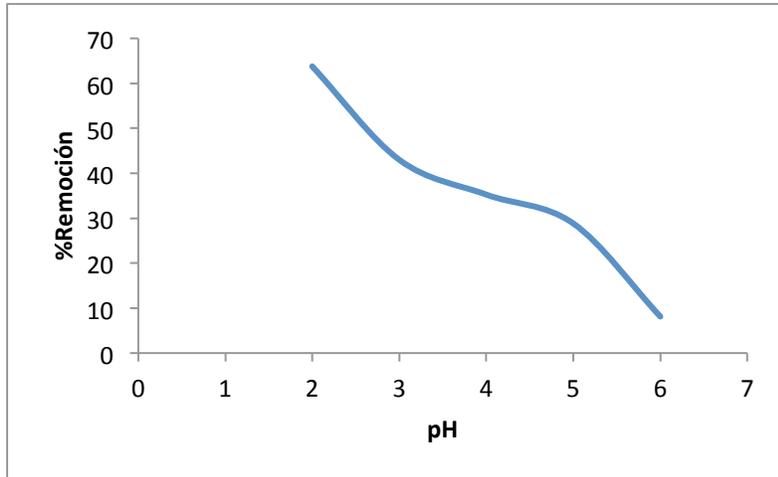


Figura 102. %Remoción para diferentes valores de pH. $Co=100\text{ppm}$

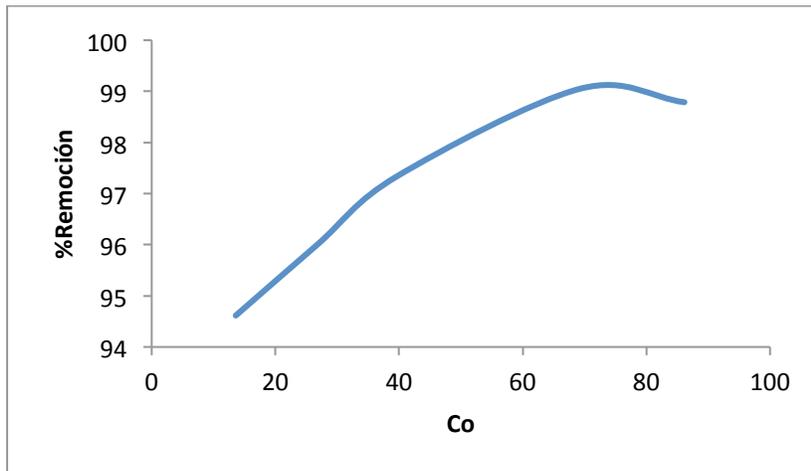


Figura 103. %Remoción para diferentes concentraciones iniciales. $\text{pH}=2$.

Se encontró un mayor porcentaje de remoción a un $\text{pH} = 2.0$ para todas las concentraciones iniciales de colorante evaluadas, esta eficiencia fue directamente proporcional a la concentración de colorante utilizado, obteniéndose una retención del 99% del AI con una concentración de colorante de 69 mg/L.

CONCLUSIONES

El Al presenta mayor remoción a pH ácido. Se concluye que la CA representa un adsorbente adecuado para la retención de Al bajo la selección de los intervalos apropiados de las variables del proceso.

BIBLIOGRAFIA

- Ata, S., Din, M. I., A. Rasool, I. Q., & Mohsin, I. U. (Jan. de 2012). Equilibrium, thermodynamics, and kinetic sorption studies for the removal of coomassie brilliant blue on wheat bran as a low-cost adsorbent. *Journal of analytical methods in chemistry*, 405980.
- Castillo Hernández, D. (2004). Aislamiento de hongos degradadores de colorantes empleados en la industria textil. Instituto Politécnico Nacional.
- Gupta, V. K., & Suhas. (Jun. de 2009). Application of low cost adsorbents for dye removal- a review. *Journal of environmental management*, vol. 90(no. 8), 2313–42.
- Manu., B. (Jun. de 2007). Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater. *Coloration Technology*, vol. 123(no. 3), 197–202.
- Trujillo Reyes, J., Sánchez Mendieta, V., Colín Cruz, A., & M. L. (Jul. de 2009). Removal of Indigo Blue in Aqueous Solution Using Fe/Cu Nanoparticles and C/Fe–Cu Nanoalloy Composites. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 207(no. 1–4), 307–317.

Q.36.P Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento del hexaclorobenceno

Laura Sánchez-González¹, Josué Pérez-Sánchez, Ricardo García-Alamilla, Nancy Díaz-Zavala, Nohra Gallardo-Rivas, Ulises Páramo-García¹

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, J. Rosas y J. Urueta S/N Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tamaulipas, México.

uparamo@itcm.edu.mx

RESUMEN

Existen diversos compuestos orgánicos halogenados que son tóxicos, tal es el caso del hexaclorobenceno (HCB). Generalmente, entre más cloros conformen el compuesto, más tóxico será. En la actualidad existen diferentes métodos para el tratamiento del HCB, como son el confinamiento, la incineración, el tratamiento biológico, métodos electroquímicos y los procesos fotocatalíticos. En este estudio se mostraran resultados de la transformación de HCB utilizando un proceso de oxidación avanzada conocido como fotocátalisis. Este estudio se efectuó en medio orgánico y acuo-orgánico, utilizando TiO_2 como catalizador fotosensible. Este estudio concluyo que este proceso es viable y se muestra el efecto del medio orgánico en el proceso de oxidación.

INTRODUCCION

La contaminación ambiental se origina, principalmente por el crecimiento no planificado de los centros de población, las actividades industriales y el no cumplimiento de las políticas de regulación y disposición. Cuando los desechos que se arrojan al medio ambiente causan daño a los seres vivos se les denomina residuos peligrosos. Muchos de los residuos peligrosos son bioacumulables y tienden a ser consumidos por los seres vivos (Grilo, Cardoso, Pato, Duarte, & Pardal., 2013), (Man, Naidu, & Wong., 2013) y (Waliszewski, y otros, 1997) Dentro de este tipo de contaminantes existe una serie de organoclorados de gran toxicidad (Rosseland, Lien, & Massabuau, 2001) y (Soto, Chung, & Sonnenschein., 1994) como son: los Bifenilos Policlorados (PCB), el lindano, el Hexaclorobenceno (HCB), los Clorofenoles, el DDT, el Tetracloroetileno (TCE), entre otros. Según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), anualmente se

intoxican dos millones de personas por exposición directa o indirecta con este tipo de compuestos orgánicos persistentes (COP) (Platt-McGinn, 2000).

Dentro de esta gama de contaminantes se encuentra el HCB y se considera que este compuesto tiene potencial carcinógeno (Dickoff & Gerber, 1987). El HCB es absorbido completamente de las sustancias alimenticias en el tracto gastrointestinal, se metaboliza lentamente y se acumula en el tejido adiposo (Dickoff & Gerber, 1987). El HCB se adsorbe fuertemente a las partículas sólidas en los cuerpos de agua y de este modo se acumula en el sedimento. El tiempo de vida media estimado (abiótico y biótico) del HCB es superior a un año y no se degrada en los cuerpos de agua superficiales (Dickoff & Gerber, 1987). En la figura 1, se muestra la estructura del HCB.

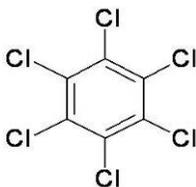


Figura 104. Estructura del Hexaclorobenceno (HCB).

Existen diferentes metodologías para su tratamiento y los métodos fotoquímicos son una alternativa viable. Debido a la baja solubilidad de los compuestos orgánicos halogenados en agua, Prasad y col. (2004), reportan el uso de solventes binarios (medio acuo-orgánico).

Para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis es necesario contar con un material semiconductor, el cual al ser excitado, provoca que ocurran distintas reacciones en su superficie. Estos materiales han sido los más estudiados y uno de los más empleados es el TiO_2 , que es capaz de producir pares electrón-hueco por absorción de luz en el ultravioleta cercano con longitudes de onda menores a 400 nm y se considera un semiconductor del tipo n (Dimitar & Panayotov, 2007) y (Shigwedha & Hua, 2007).

El TiO_2 presenta cuatro fases cristalinas: anatasa (estructura octaédrica, formada a 500°C), rutilo (estructura tetragonal, formada entre 600 y 900°C), broquita (estructura ortorrómbica, obtenida a 1300°C) y una de alta presión del tipo $\alpha\text{-TiO}_2$. Principalmente en su fase anatasa, es ampliamente utilizado por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad. Un gran número de trabajos han reportado que este es un buen material fotocatalítico, además, es utilizado industrialmente en áreas como pinturas, papel, recubrimientos, plásticos, fibras, cosméticos, etc. (Kalyanasundaram & Grätzel, 1998).

En este trabajo se presentan los resultados de la formación de materiales semiconductores de TiO_2 y su aplicación en el proceso de oxidación de Hexaclorobenceno

METODOLOGIA

Formación del semiconductor de TiO_2 (Metodología sol-gel)

La preparación de una disolución precursora de TiO_2 se llevó a cabo a partir del Isopropóxido de Titanio IV (Sigma-Aldrich, 97%), 2-propanol (J.T. Baker, 99.9%) y Ácido Nítrico (J.T. Baker, 65.9%), como se muestra en la figura 2. Con una base volumétrica de 17 mL, se mantuvo una relación molar Alcohol/Alcóxido de 25 y una relación molar Ácido/Alcóxido de 7. El pH de la mezcla es monitoreado y debe aproximarse a 1. En esta mezcla no se adicionó agua, debido a que esto propicia la formación del gel y por consiguiente la preformación de partículas de TiO_2 . Dado que el vidrio utilizado, por razones de economía de los materiales, no sufrió ninguna manipulación química para asegurar la adherencia del óxido, se propuso que permitiendo la hidrólisis y condensación durante la centrifugación se podría obtener la formación de la película directamente sobre la superficie del vidrio, adhiriéndose sin necesidad de un tratamiento previo.

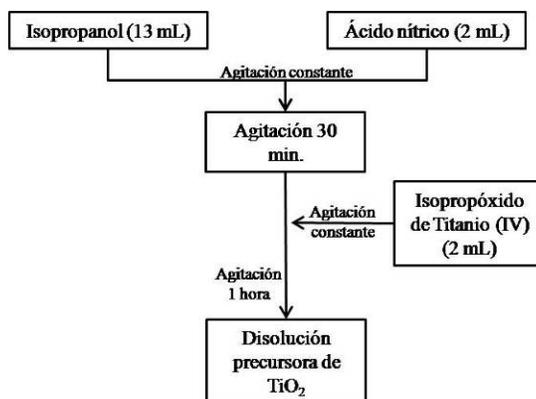


Figura 105. Proceso de preparación de la mezcla precursora de TiO_2 .

Fotodegradación

Se prepararon muestras acuo-orgánicas a diferentes relaciones (90% H_2O -10% HCB/ACN, 50% H_2O -50% HCB/ACN, 10% H_2O -90% HCB/ACN y 100% HCB/ACN) y dos más a una relación en presencia de Metanol-HCB. Las muestras acuo-orgánicas se prepararon a partir de una solución estándar (53.1 ppm HCB). Una vez que se tienen las diferentes muestras se utiliza un reactor que contiene una lámpara UV, se deja un tiempo de reacción determinado y se procede al análisis por medio de un espectrofotómetro UV-Vis (GBC, Modelo Cintra).

RESULTADOS Y DISCUSION

La difracción de rayos X de haz rasante de los materiales, permitió determinar que el TiO_2 obtenido en forma de películas se presenta en su fase anatasa, la que presenta estructura tetragonal con constantes de red $a=3.74$ y $b=9.39$ (Čaplovičová, y otros, 2012). Las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 muestran los difractogramas de las nueve combinaciones experimentales. Se puede observar que los sustratos con 5 recubrimientos presentan una señal muy débil de la presencia del TiO_2 (Figuras 3.2a, 3.3a y 3.4a), lo que hace suponer que la película es muy delgada como para difractar los haces de luz, o bien que el tamaño de cristal en la película no es lo suficientemente grande para generar señal.

A mayor número de recubrimientos (Figuras 3.2a y b, 3.3a y b, 3.4a y b), mayor es la intensidad de la difracción, lo que permite argumentar, de forma preliminar e independientemente del espesor de la película, que con cada recubrimiento se logra cierta contribución a la cantidad de material depositado y que por lo tanto el espesor de la película puede ser modificado empleando la metodología experimental propuesta en este proyecto.

El difractograma para el TiO_2 calcinado a 500°C corresponde a la fase anatasa en su forma tetragonal de acuerdo a la tarjeta ASTM 21-1272, los picos con mayor intensidad se localizan en 25.2 , 38 , 48 , 54 y 55° en la escala 2θ . Los sustratos recubiertos con el óxido, muestran las mismas difracciones, concluyendo que se logra la formación del TiO_2 por el método empleado. La figura 3, muestra la identificación, como ejemplo, para las películas generadas.

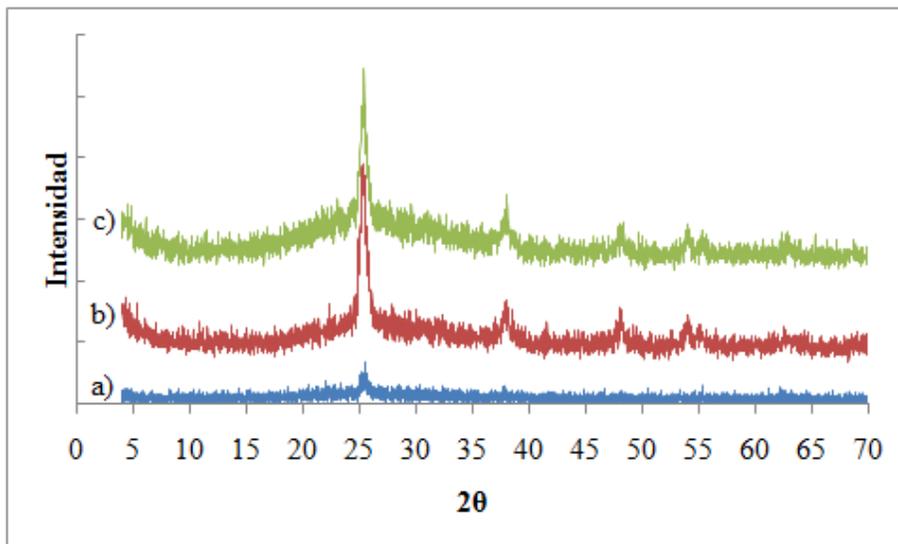


Figura 106. Difractogramas de las películas a 400 rpm: a) TA5, b) TA10, c) TA15.

Los valores de E_g de las películas se encuentran entre 3.2 y 3.3 eV, característico de la fase anatasa. No se observa algún comportamiento específico o tendencia respecto a la velocidad o número de recubrimientos implementados. Las aplicaciones más viables para las películas de TiO_2 generadas en este trabajo son como materiales fotovoltaicos o como fotocatalizadores. Para ambos casos el valor de la energía de banda prohibida es de suma importancia. Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco de la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón de la banda de conducción es moderadamente reductor. La eficiencia de este proceso depende del tipo de adsorción o de la forma de unión química de la molécula de colorante sobre el conductor, ya que la transferencia de carga a la banda de conducción debe alcanzarse durante el tiempo de vida del estado excitado (Langphasuk Reutergårdh, 1997), (Nakata, 2012) y (Lester, 1999).

En la figura 4, se muestran los resultados de la caracterización morfológica de sustratos de vidrio recubiertos con TiO_2 , con diferentes números de capas. De la Figura 4-a, se deduce que, con 5 recubrimientos, la velocidad de centrifugación tiene un efecto en la morfología superficial y la transmitancia de la película, en este estudio se trabajaron con velocidades de 400, 600 y 800 rpm, obteniéndose los mejores resultados a 800 rpm. Cuando se tienen 10 (Figura 4-b) y 15 recubrimientos (Figura 4-c), la morfología superficial y la cantidad de material depositado comienzan a estabilizarse y se regula la transparencia, indicando que el espesor se mantiene constante, lo que se verificará con el estudio morfológico de los materiales. Esto se puede deber, a que conforme se adicionan capas de TiO_2 , los huecos generados durante la centrifugación en la capa anterior, van llenándose gradualmente. Se espera que la cantidad de material esté ligado con la eficiencia en la transformación de HCB.

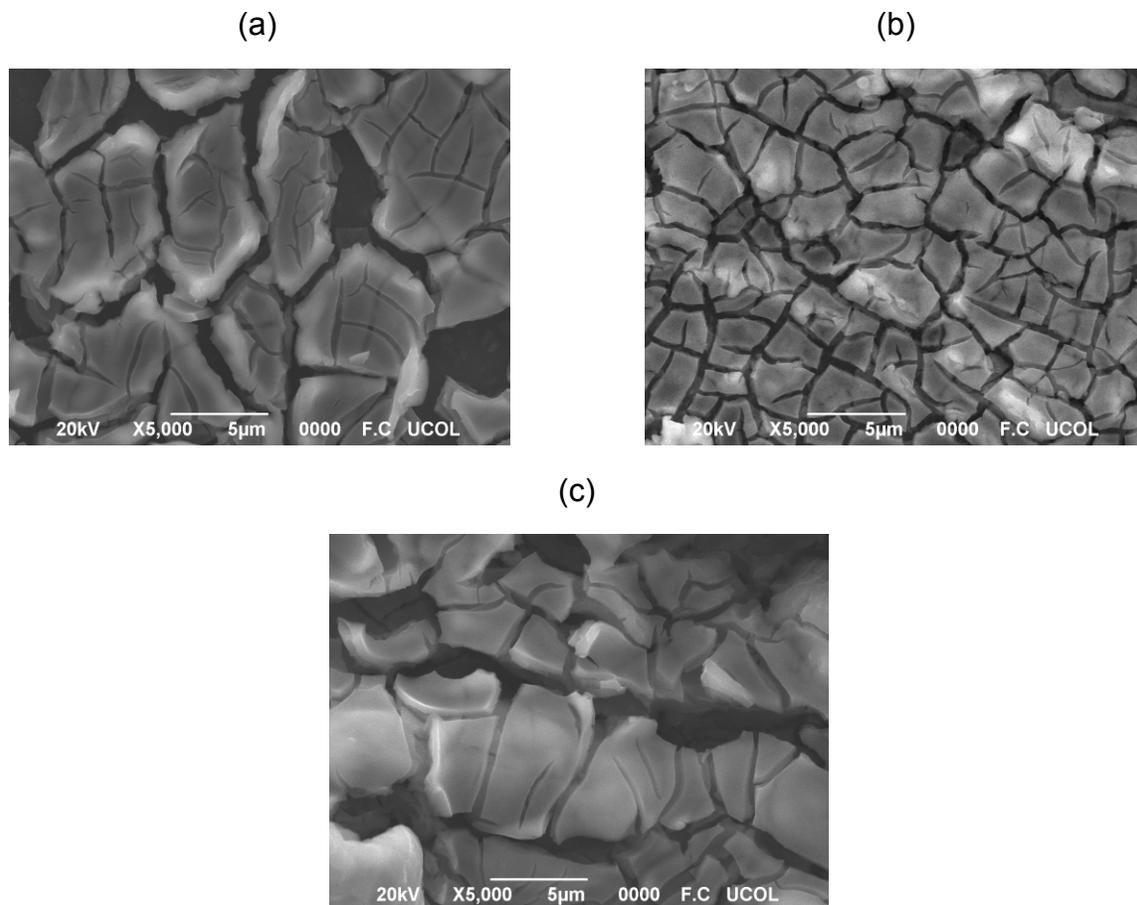


Figura 107. Formación de películas de TiO_2 en sustratos de vidrio a 800 rpm: (a) 5, (b) 10 y (c) 15 recubrimientos.

En la figura 5, se muestra las imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica (MFA) de los materiales generados con 5, 10 y 15 recubrimientos, respectivamente. Se observa que a medida que aumenta el número de recubrimientos, el crecimiento de la película comienza a homogeneizarse en un crecimiento 2D extendiéndose a un crecimiento 3D de bajo perfil. Sin embargo, la distribución del material es pobre y se forman cúmulos o dunas, que pueden deberse a la evaporación parcial del solvente antes de distribuir el material precursor sobre el área total del sustrato.

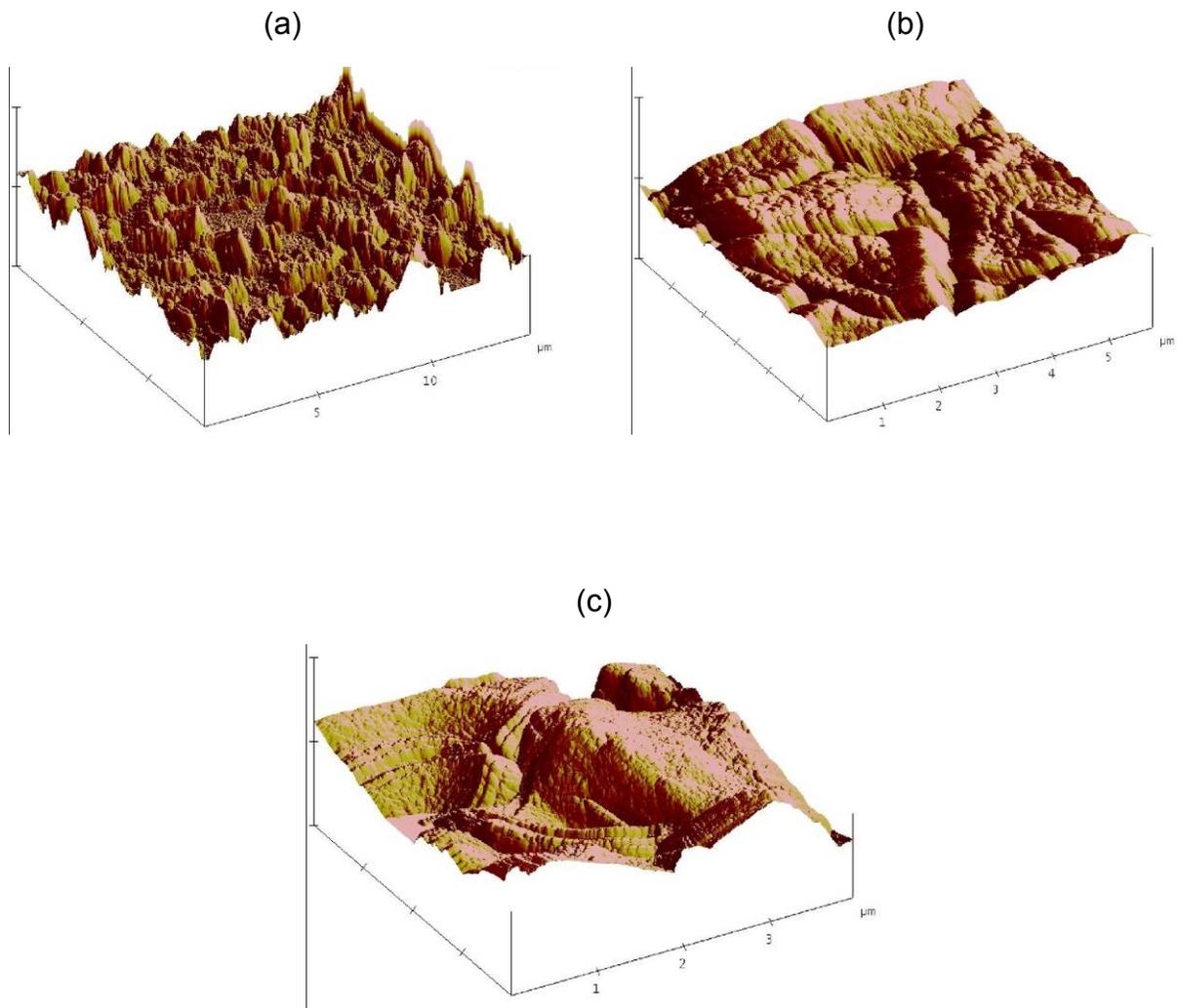


Figura 108. Micrografía de fase del sustrato de vidrio modificado con TiO_2 : (a) 5, (b) 10 y (c) 15 recubrimientos.

Con los diferentes materiales obtenidos se procedió a efectuar el proceso de fotocatalisis- En la Figura 6 se muestra la curva de calibración obtenidas para el HCB. El coeficiente de regresión obtenido es cercano a uno y se obtuvo de un promedio de 4 lecturas aplicadas. La presencia de agua en el sistema provoca perturbaciones en las lecturas, sobretodo en sistemas con una mayor cantidad de agua. Esto se atribuye a la baja solubilidad del HCB.

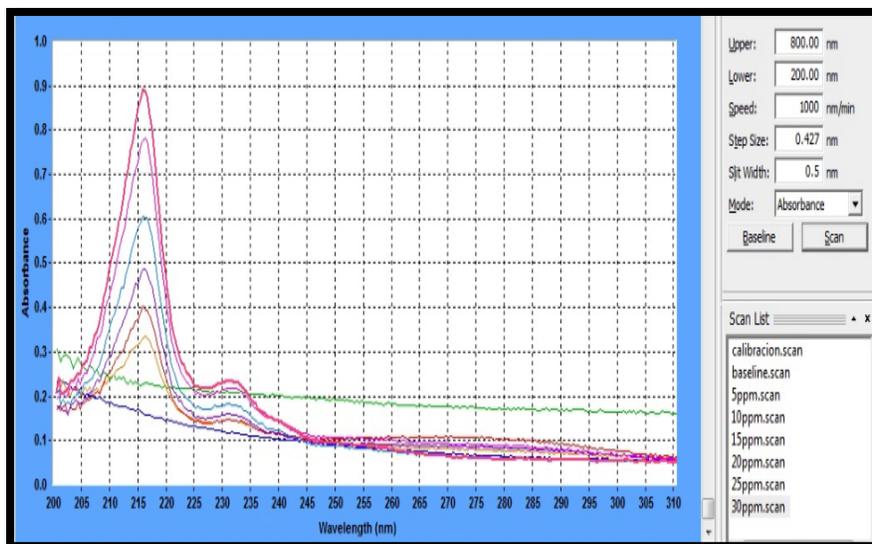


Figura 109. Curva de calibración de Hexaclorobenceno.

La siguiente parte del estudio consiste en la aplicación de los sustratos de vidrio modificados con TiO_2 en el proceso de foto-oxidación del HCB. En la tabla 1, se muestran los porcentajes de conversión de HCB cuando se utilizó un material con 15 recubrimiento y un tiempo de reacción de 30 min. Al utilizar los materiales con 5 y 10 recubrimientos, los resultados no son reproducibles. Lo cual se atribuye a la baja distribución de TiO_2 sobre el sustrato de vidrio. Se observa que conforme se incrementa la cantidad de agua en el sistema la reproducibilidad se afecta. De la misma forma, el porcentaje de conversión en el sistema 90 % agua y 10 % Acetonitrilo (ACN), no se logró obtener una medición.

Tabla 56. Porcentaje de conversión de HCB en los diferentes sistemas de reacción.

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ % v/v	% de Conversión de HCB
0/100	50.35±1.26
10/90	43.80±3.43
50/50	55.32±5.65
90/10	-----

CONCLUSIONES

El estudio fundamental de la transformación de HCB en medio orgánico y acu-orgánico presentan diferentes procesos de deshalogenación, si bien no se tiene aún evidencia del mecanismo este depende fuertemente del medio de reacción en que se lleve a cabo el estudio (presencia de agua).

La miscibilidad del ACN-H₂O juega un papel importante para llevar a cabo la reacción catalítica de oxidación. Por lo que, los mejores medios para llevar a cabo la reducción son: en medio orgánico y en medio orgánico-acuoso en relación 50/50 (% v/v). Sin embargo, en la relación 50/50 el nivel de reproducibilidad se afecta ligeramente. Lo cual se observa en el valor de la desviación estándar (tabla 1).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo al Instituto Tecnológico de Cd. Madero, y el apoyo del proyecto PROMEP 103.5/12/3413 (México) por los recursos brindados para el desarrollo de este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

- Čaplovičová, P., Billik, L., Čaplovič, V., Brezová, T., Turáni, G., Plesch, P., & Fejdi. (2012). On the true morphology of highly photoactive anatase TiO₂ nanocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 224-235.
- Dickoff, O., & Gerber, Z. T. (1987). Delayed Neurotoxicity after Ingestion of Carbamate Pesticides. *Neurology*, 37, 1229-1231.
- Dimitar, J., & Panayotov, J. Y. (2007). n-Type doping of TiO₂ with atomic hydrogen-observation of the production of conduction band electrons by infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 436, 204-208.
- Grilo, P., Cardoso, P., Pato, A., Duarte, M., & Pardal. (2013). Organochlorine accumulation on a highly consumed bivalve (*Scrobicularia plana*) and its main implications for human health. *Science of The Total Environment*, 461-462, 188-197.

- Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 177,, 347-414. .
- Langphasuk Reutergårdh, M. (1997). Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and us photocatalysis. *Chemosphere*,, 35, 585-596.
- Lester, G. R. (1999). Catalytic destruction of hazardous halogenated organic chemical. . *Catalysis Today*,, 53, 407-418.
- Man, R., Naidu, M. H., & Wong. (2013). Persistent toxic substances released from uncontrolled e-waste recycling and actions for the future. *Science of The Total Environment*, , 463-464, 1133-1137.
- Nakata, A. F. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. . *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*,, 13, 169-189.
- Platt-McGinn, A. (2000). Los contaminantes orgánicos persistentes. *World Watch*, 1, 40-50.
- Prasad, M. S. (2004). Electrochemical reductive cleavage of carbon tetrachloride in aqueous–nonaqueous binary solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, , 569, 127-134.
- Rosseland, L., Lien, J., & Massabuau, R. B. (2001). Selective Trapping of Organochlorine Compounds in Mountain Lakes of Temperate Areas. *Environmental Science & Technology*,, 35, 2690–2697.
- Shigwedha, Z., & Hua, J. C. (2007). A new photon kinetic-measurement based on the kinetics of electron-hole pairs in photodegradation of textile wastewater using the UV-H₂O₂FS-TiO₂ process. . *Journal of Environmental Sciences*, 19, 367-373.
- Soto, K. L., Chung, C., & Sonnenschein. (1994). The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. . *environmental health perspectives*, 102, 380-383. .
- Waliszewski, V., Pardío, K., Waliszewski, J., Chantiri, A., Aguirre, R., & Infanzón, J. R. (1997). Organochlorine pesticide residues in cow's milk and butter in Mexico. . *Science of The Total Environment*,, 208, 127-132.

Q.37.P. Determinación de boro en lixiviados de rellenos sanitarios de la región metropolitana, Chile
Determination of boron in leachate of landfills in the Metropolitan Region, Chile

María Angélica Rubio¹, Paulina Palma², Marcelo Godoy², Raúl Calderón², Valeska Carrillo²,

¹*Facultad de Química y Biología, CEDENNA, Universidad de Santiago de Chile. USACH. Casilla 40, correo 33, Santiago.* ²*Laboratorio Sanitario Ambiental, SEREMI de Salud RM*

RESUMEN

En la ciudad de Santiago de Chile, los rellenos sanitarios reciben grandes cantidades de desechos de uso domésticos que incluyen envases de vidrio, detergentes, etc., cuya acumulación produciría lixiviados con altos contenidos de boro, sobrepasando las normas establecidas (NCh1333) de 0,75 mg/L.

Se determinaron los niveles de boro en muestras de lixiviados provenientes de tres rellenos sanitarios existentes en la región Metropolitana de la ciudad de Santiago de Chile.: Santa Marta, KDM y Santiago Poniente y de aguas en cursos cercanos, desde marzo a agosto del 2012.

Se optimizaron y validaron dos métodos para la determinación cuantitativa de boro: espectroscopia de absorción molecular UV-VIS, utilizando el reactivo cromogénico, azometina H y la espectroscopia de emisión atómica acoplada con plasma de argón, ICP-EOS.

Los resultados de este estudio mostraron que las concentraciones de boro variaron entre <0,20 y 0,60 mg/L para cursos de aguas cercanos a los rellenos sanitarios y de 3,4 y 9,1 mg/L para los lixiviados Finalmente concluimos que los valores en lixiviados están sobre la norma chilena para agua de riego.

Palabras claves: boro, Relleno sanitario, Santiago de Chile.

ABSTRACT

Boron is considered essential for the growth of plants, however, an increase in the level of concentration can be harmful to reaching generate chlorosis and even necrosis of

tissues. These high concentrations of boron could reach crops through the contamination of groundwater or surface water. One of the potential factors to this pollution is associated with discharge of leachate from landfills. Landfills receive large amounts of domestic use waste including glass packaging, detergents, etc., whose buildup would produce leachate with high content of boron, exceeding the established standards (NCh1333) of 0.75 mg/L.

The objective of this study was to determine the levels of boron in leachate samples from three landfills in the metropolitan region of the city of Santiago, Chile. Monthly sampling of leachate from landfills: "Santa Marta, KDM and Santiago Poniente" (West) and waters in nearby courses, were realized, from March to August 2012. 17 water samples and 56 samples of leachate were analyzed. Samples filtered (0,45 µm) were treated with persulfate of ammonia at 150 °C for 40 min, followed by solid phase extraction (C18) procedure to eliminate interferences and stored for chemical analysis.

Two methods for the quantitative determination of boron were optimized and validated: molecular absorption UV-VIS spectroscopy, using the chromogenic reagent, azomethine H and the atomic emission spectroscopy coupled with argon plasma, ICP-EOS. The results of this study showed that the boron concentrations varied between < 0.17 and 0.60 mg/L for water courses near landfills and 3.4 and 9.1 mg/L for leachate. Finally are concluded that the boron values in leachate are about standard for irrigation water.

Keywords: boron; landfills; Santiago of Chile

INTRODUCCION

En humanos, el boro es un elemento importante para el funcionamiento de ciertos órganos, pero solo en pequeñas cantidades. La Organización Mundial de la Salud (OMS), ha definido una dosis de referencia adecuada para las personas entre 1,0 y 13,0 mg/kg. (Şimşek, Korkmaz, Velioğlu, & Ataman, 2003). La acumulación progresiva de pequeñas concentraciones de boro en el organismo ya sea por agua o alimentos, puede llegar a derivar en problemas en los sistemas cardiovasculares, coronarios, nervioso y reproductivo (Melnik, Butnik, & Goncharuk, 2008). Estudios han demostrado que la ingesta del orden de los 500 mg al día de boro produce náuseas, vómito, diarrea, pérdida de peso y anorexia. (Şimşek, Korkmaz, Velioğlu, & Ataman, 2003) y (Melnik, Butnik, & Goncharuk, 2008).

En Chile, existen algunos estudios sobre la contaminación por boro asociado a fuentes de origen natural como por ejemplo las que se han reportado en la región de Arica y Parinacota, específicamente en los valles de Lluta y Azapa. Los estudios señalan que las concentraciones de boro son de 16,0 mg/L y 1,0 mg/L en ríos Lluta y Azapa respectivamente. (Torres & Acevedo, 2008)

La contaminación por boro de origen antropogénica se debe principalmente a la presencia de este elemento en las aguas superficiales o vertidos urbanos debido a productos derivados de boro. Los productos derivados de boro se enmarcan dentro de la actividad industrial, principalmente en la fabricación de vidrio, porcelana, cueros, alfombras, cosméticos, detergentes y formulación de fertilizantes para el tratamiento de suelos deficientes en boro (Gupta, Jame, Campbell, Leyshon, & Nicholaichuk, 1985) y como agente bactericida, fungicida, desinfectante y preservante de alimentos (Ahin, 2002).

Como se mencionó anteriormente la contaminación de aguas (antropogénica) se debe principalmente a vertidos industriales contaminados por los desechos domiciliarios con contenidos de productos derivados de boro. En los últimos años se ha incrementado el volumen de desechos domiciliarios, debido al crecimiento de la población. Se estima, que una persona es capaz de generar hasta 1,0 kg de desechos diarios, lo que corresponde a un total aproximado de 17 mil toneladas de basura al día. Una de las alternativas más convenientes económicamente para la disposición de los desechos domiciliarios son los rellenos sanitarios, sin embargo, estos presentan desventajas de tipo ambiental ya podrían generar una eventual contaminación de aguas subterráneas y superficiales cercanas, si no se toman las debidas precauciones. (Antonuccio & Barbera, 2010). Esta potencial contaminación se debe principalmente al aumento del volumen y mal tratamiento de los lixiviados. Los lixiviados son líquidos en putrefacción, de color negro producido por la descomposición natural de la basura (Jurgen, 1992), los cuales contienen grandes concentraciones de contaminantes. La variación en los volúmenes de producción de lixiviados se basa principalmente en la humedad presente en los residuos, las precipitaciones y las actividades de compactación (Antonuccio & Barbera, 2010).

El tratamiento de los tres lixiviados realizado en los rellenos sanitarios ubicados en la región Metropolitana (Santiago, Chile) solo contempla la reducción de materia orgánica, para posteriormente el producto ser canalizado a piscinas de evaporación utilizando energía solar. Este procedimiento genera los lodos, que concentran los contaminantes no volátiles presentes en los lixiviados. Estos lodos son ingresados nuevamente a los acopios de basura en los rellenos, aumentando la concentración de los contaminantes a través del tiempo. El principal problema ocurre en épocas de elevada pluviometría, que produce el rebalse de los lixiviados desde las piscinas de tratamiento hacia los suelos y canales de los alrededores. Este tipo de fenómeno de descarga no programada de los lixiviados, representa un problema de índole ambiental, si los lixiviados son utilizados como aguas de riego que potencialmente podrían contaminar cursos de aguas subterráneas afectando la salud de la población.



Copyright 2000, Biblioteca del congreso Nacional de Chile)

Figura 110: Ubicación de los rellenos sanitarios en la Región metropolitana.

Características de Muestras en estudio

Las muestras en estudios son muestras acuosas provenientes de tres rellenos sanitarios ubicados en la Región Metropolitana (Figura 1)

Santa Marta (RS SM), ubicado en la comuna de Talagante. KDM (RS KDM), Ubicado en la comuna de Til-Til. Y Santiago Poniente (RS SP), ubicado en la comuna de Maipú.

La tabla I, muestra las principales características de estos rellenos sanitarios

Tabla 57. Características de los rellenos sanitarios estudiados.

RELLENO SANITARIO	UBICACIÓN	SUPERFICIE TOTAL (HECTAREAS)	BASURA RECIBIDA AL MES (TONELADAS)	TRATAMIENTOS DE LIXIVIADOS	INICIO DE ACTIVIDADES
Santa Marta	Talagante, km 12.5	296	60	Digestión aeróbica y evaporación	2003
Santiago Poniente	Rinconada de Maipú.	300	45	Evaporación	2003
KDM	Ruta 5 norte, km 63.	600	65	Digestión aeróbica y evaporación	1997

Clasificación de las muestras

1.-Aguas de pozos, cercanos a las plantas de tratamiento de lixiviados ubicados dentro de las dependencias de los rellenos sanitarios y sectores residenciales ubicados fuera del relleno sanitario, las cuales son utilizadas tanto para riego como consumo humano.

2.-Lixiviados; líquido provenientes de la descomposición de la basura acumulada, los cuales son drenados hacia las plantas de tratamiento ubicados dentro de cada uno de los rellenos sanitarios.

La recolección de las muestras se realizó mensualmente, desde Marzo 2012 hasta Agosto del año 2012, en envases de polipropileno, una vez recolectadas estas fueron almacenadas a 4°C., hasta su análisis.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras filtradas (0,45 µm) fueron sometidas a un tratamiento con persulfato de amonio a 150°C por 40 min., seguido de una extracción en fase sólida con cartuchos C₁₈, para eliminar interferencias y se almacenaron para su análisis químico.

En este trabajo se optimizaron y validaron dos métodos para la determinación cuantitativa de boro: espectroscopia de absorción molecular UV-VIS, utilizando el reactivo cromogénico, azometina H y la espectroscopia de emisión atómica acoplada con plasma de argón, ICP-EOS.

Para el estudio de validación se utilizó una solución estándar de boro de 1000 mg/L CertiPUR (Merck) y un ensayo de intercomparación (PEI-CMQ-045-2012) realizado por centro de metrología química de aguas y alimentos (CMQ) perteneciente a Fundación Chile con una concentración de boro de 1mg/L. El material volumétrico utilizado fue clase A, de Teflón

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2,3 y 4.

Tabla 58. Concentración de boro en mg/L en lixiviado y aguas de pozos del relleno Santa Marta

Muestra	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto
Vertiente	0,40	0,49	0,60	0,31	0,36	0,29
Fundo el cardenal	<0,20	<0,20	<0,20	-----	<0,20	<0,20
Noria	-----	0,20	0,22	0,68	<0,20	<0,20
Lixiviado	3,44	4,53	6,72	1,14	3,93	4,11

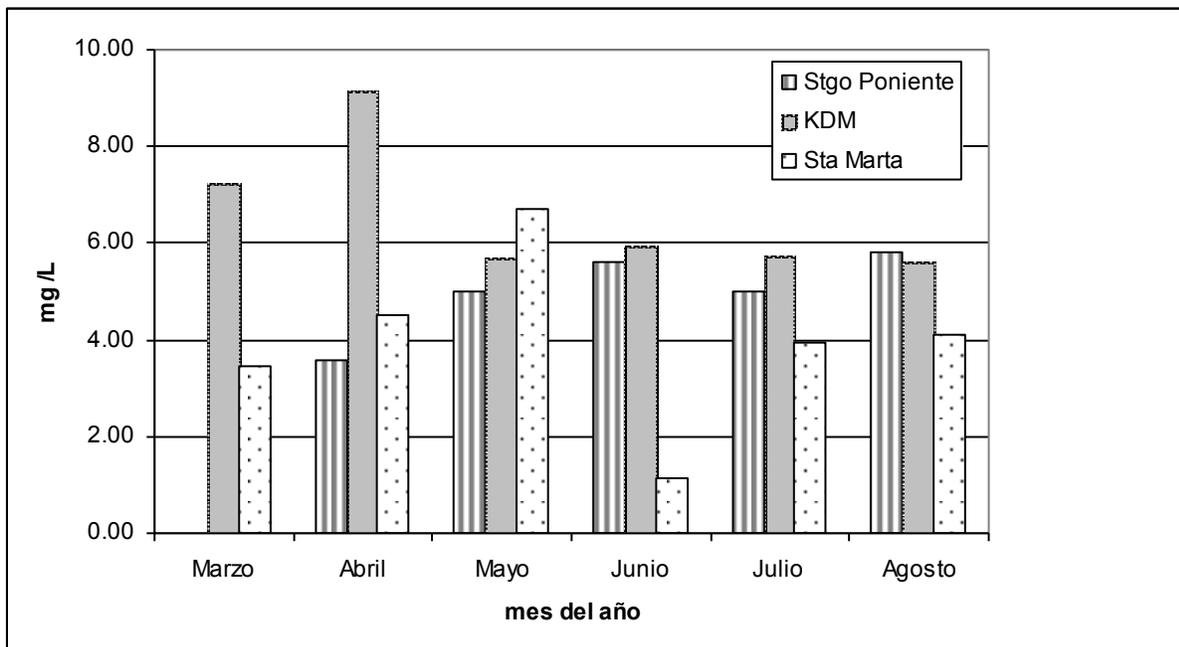
Tabla 59. Concentración de boro en mg/L en lixiviado y aguas de pozos del relleno Santiago Poniente

Muestra	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto
Pozo	<0,20	<0,20	0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Est. Agronómica	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
San Francisco 1	<0,20	<0,20	0,25	<0,20	<0,20	<0,20
San Francisco 2	<0,20	-----	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Lixiviado	-----	3,58	4,99	5,60	4,98	5,80

Tabla 60. Concentración de boro en mg/L en lixiviado y aguas de pozos del relleno KDM

Muestra	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto
Las bateas	0,25	0,20	<0,20	<0,20	0,20	0,37
Montenegro	0,26	0,24	<0,20	-----	<0,20	0,33
Liceo	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,36
Lixiviado	7,22	9,13	5,71	5,92	5,73	5,59

Las concentraciones de boro en las muestras de aguas de pozo presentan valores bajo la norma Chilena (NCh 1333) de 0,3 mg/ L y no tienen variaciones significativas a través del tiempo. Sin embargo, en los lixiviados ocurrió lo contrario, ya que, las concentraciones de boro presentes superan los límites máximos permitidos 0,75mg /L y presentan variaciones en el tiempo. (Figura 2)

Figura 111. Niveles de boro en efluentes presentes en los rellenos sanitarios Santiago Poniente (SP), KDM y Santa Marta (SM).

De acuerdo a la figura 2, se observa que el relleno sanitario KDM, presenta el valor medio más alto en las concentraciones de boro. Estas altas concentraciones se podrían

explicar por la recirculación de los lodos obtenidos en el tratamiento de lixiviados, los cuales acumulan boro y otros elementos contaminantes a través del tiempo. Las concentraciones de boro presentes en los lixiviados provenientes de Santa Marta y KDM, se esperaría que presentaran cierta similitud ya que ambos rellenos presentan características parecidas, como por ejemplo; el volumen de desechos recibidos y procesos de tratamientos de lixiviados (Tabla 1), sin embargo, esto no se cumple, debido a la diferencia del tiempo de vida. KDM lleva en funcionamiento 6 años más que Santa Marta.

Por otro lado, KDM en el año 2006 implementó un sistema de osmosis inversa para la reducción de sales en el tratamiento de sus lixiviados. Este abatimiento resultó eficiente logrando cumplir con los parámetros establecidos para la descarga de riles a curso de agua superficial (DS N°90) y descarga a sistema de alcantarillado (DS 609, MOP). Sin embargo, su alto costo operacional obligó a la empresa a eliminar este procedimiento, a pesar de esto, las ventajas en el uso de este tratamiento por este período de tiempo se ve reflejado en la baja diferencia de concentraciones presentes en los lixiviados de KDM frente a los otros dos rellenos sanitarios, a pesar de su mayor cantidad de años de funcionamiento.

En Santa Marta al igual que los otros dos rellenos sanitarios se realiza un tratamiento de tipo biológico, la diferencia es que este tratamiento es complementado mediante un plan de manejo de efluentes secundarios y de suelo, con el fin de obtener un tratamiento integral de lixiviados que permitiría el abatimiento de los contenidos de sales presentes. Este procedimiento se realiza con frecuencia en periodos lluviosos, debido al aumento de los volúmenes de lixiviados.

Este procedimiento consiste en la descarga de los lixiviados tratados biológicamente hacia una zona de disposición dentro del relleno sanitario, esta zona actúa como acopio o reservorio de sales en las capas superficiales del suelo, y se encuentra acondicionada con una pendiente y vegetación adecuada. La disposición de los lixiviados sobre esta zona se realiza mediante un caudal controlado. (Jurgen, 1992) Este procedimiento está aprobado por el Gobierno de Chile, sin embargo para realizarlo se exige sistemas de control de monitoreo de las aguas subterráneas y superficiales cercanas a la zona de descarga con el fin de verificar que no se generó ningún efecto ambiental negativo. En este estudio, se realizó un monitoreo mensual de los puntos antes mencionado.

En las tabla 1, se observa que en el mes de junio las concentraciones de boro disminuyen considerablemente en el lixiviado y aumentan en el agua de pozo, denominado "noria", este punto de monitoreo es el más próximo a la planta de tratamiento de lixiviados. Si consideramos que este mes aumentaron los volúmenes de agua caída en la Región metropolitana (www.meteochile.cl) y se realizó el procedimiento de descarga secundaria en el relleno, podemos asociar la disminución en las concentraciones de boro a 1,14mg/L en el lixiviado por efecto de dilución por agua lluvia y el aumento de las concentraciones de boro en los pozos a 0,68 mg/L debido probablemente a procesos de infiltración de los lixiviados descargados en el perfil del suelo que potencialmente contaminaron las napas de aguas subterráneas.

Uno de los principales problemas en los rellenos sanitarios, es el aumento en la producción de lixiviados, y un factor que produce este efecto es el incremento de las aguas lluvias, en la figura 2, podemos observar que durante los meses lluviosos, las concentraciones de boro tienden a disminuir, pero este efecto, lo cual sólo ocurre por un efecto de dilución.

Las diferencias entre las concentraciones de boro en los lixiviados de los rellenos sanitarios podrían ser indicativas del tipo de desechos que reciben, por ejemplo, el relleno sanitario KDM, recibe principalmente los desechos provenientes del sector norte de la Región Metropolitana, sector en el que se ubican un número importante de industrias, que indicaría que en este relleno sanitario se estarían depositando mayoritariamente desechos de origen industrial. Como ya se ha descrito anteriormente en literatura, los mayores aportes de boro de origen antropogénico provienen de las industrias de los detergentes, vidrios y cerámicas.

Lo anteriormente expuesto, se sustenta en el hecho de que según cifras entregadas por el Ministerio de Medio Ambiente, (http://www.mma.gob.cl/1304/articles-52016_Capitulo_3.pdf) se estima que en Chile se producen un total de 16,9 millones de toneladas de desechos al año. De esta cantidad, se proyecta que solo 6,5 millones corresponden a desechos sólidos domiciliarios y 10,4 millones se asocia a residuos de origen industrial. De esta forma se puede pensar que los mayores contenidos de boro reportados para el relleno sanitario de KDM podrían relacionarse con el acopio de desechos mayoritariamente de origen industrial.

Por otro lado, los valores encontrados en Santa Marta y Santiago Poniente tienden a comportarse de similar manera, con la diferencia que Santa Marta presenta valores de concentración mayores, producto probablemente que en la zona sur al igual que en la zona norte de la región Metropolitana se concentran mayoritariamente las industrias.

La OMS ha establecido limitaciones para este elemento tanto en agua potable como en las aguas de descarga, recomendando un nivel máximo en aguas de consumo humano no superior a 0,3 mg/L, con el fin de prevenir los posibles efectos que puede generar en la salud de las personas y en el medio ambiente.

En Chile, no existe una regulación vigente para aguas de consumo humano, este elemento sólo es considerado en aguas de riego, estableciendo el valor máximo permitido de boro de 0,75 mg/L. Si bien, los niveles de boro encontrados en fuentes de aguas subterráneas son menores que la norma Chilena, es un hecho que la descarga de lixiviados hacia sectores aledaños a los rellenos sanitarios, puede potencialmente transformarse en el tiempo en un foco de contaminación importante. Este proceso de contaminación en el tiempo, se puede asociar por una parte a las descargas secundarias que se realiza en Santa Marta y por la generación y posterior acumulación cíclica en el tiempo de los lodos generados en el proceso de tratamiento de lixiviados.

CONCLUSION

Las concentraciones presentes en los lixiviados superan hasta 12 veces el valor de la norma Chilena 1333, lo cual indica que no se está cumpliendo correctamente con los valores permitidos.

Las concentraciones de boro presentes en aguas subterráneas, destinadas al consumo humano o riego cumplen con la norma Chilena 1333, sin embargo no cumple con la norma internacional establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT 1120366.

BIBLIOGRAFIA

(s.f.). Obtenido de http://www.mma.gob.cl/1304/articles-52016_Capitulo_3.pdf

(s.f.). Obtenido de www.meteochile.cl

Ahin, S. (2002). A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. *Desalination.*, 143, 35–43.

Antonuccio, F., & Barbera, O. (2010). EIASC del proyecto: construcción del relleno sanitario de área metropolitana de la ciudad de Guanare. estado Portuguesa, Venezuela.: Municipio de Guanare.

Gupta, U., Jame, Y., Campbell, C., Leyshon, A., & Nicholaichuk, W. (1985). Boron toxicity and deficiency: a review. . *Journal. Soil Science.*, 65, 381–409.

Jurgen, E. (1992). Cantidad y contenido de lixiviados de rellenos de residuos domésticos.

Melnik, L., Butnik, I., & Goncharuk, V. (2008). Sorption–membrane removal of boron compounds from natural and waste waters: ecological and economic aspects. . *Water Chemistry Technology.* , 30, 167–179.

NCh 1333 . (2005). Norma Chilena Oficial para aguas de riego.

ISBN: 978-9968-641-26-5

NCh 409. . (2005). Norma Chilena Oficial para aguas de consumo humano.

Şimşek, A., Korkmaz, D., Velioğlu, Y., & Ataman, O. (2003). Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry. . *Food Chemistry.*, 83, 293–296.

Standard methods for examination of water and wastewater. . (1998).

Torres, A., & Acevedo, E. (2008). The salinity problema of the water and soils resources in Lluta and Azapa Valleys in Northern Chile. 26, 31-44. Idesia.

WHO. (1998). Guidelines for drinking water quality. *vol. 2., 3rd ed.*

Q.38.P. Síntesis de nuevos inhibidores de la enzima 5alfa-reductasa basados en el esqueleto del pregnano con un grupo éster en C-3 y un grupo azol en C-21 implementando el concepto química verde

Synthesis of new inhibitors of 5 alpha- reductase enzyme based on the pregnane skeleton with an ester group at c-3 and azol fuction at c-21, thus implementing the concept green chemistry

M. en C. Aylin Viviana Silva Ortiz¹, Dr. Eugene Bratoeff¹, Dra. Marisa Cabeza²

¹ aylinsilva@hotmail.es, eugene@servidor.unam.mx (Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Facultad de Química, Departamento de Farmacia, México), 56225290

² marisa@correo.uam.mx, (Universidad Autónoma Metropolitana, UAM, Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos, México), 54837260

RESUMEN

En la actualidad el cáncer de próstata y la hiperplasia prostática benigna (HPB) constituyen un problema de entorno mundial, debido a su alta incidencia en hombres de edad avanzada. El objetivo de este trabajo es sintetizar nuevos antiandrógenos de tipo esteroidal que puedan ser usados en el tratamiento para estos padecimientos, esto implementando en nuestra metodología una reacción de química verde que nos permita reducir el grado de contaminación generado por la síntesis orgánica y así aportarle un granito de arena a la protección del medio ambiente.

Entre los cambios realizados en la ruta propuesta, se modificó una reacción de eliminación de un epóxido en C-16 del anillo D esteroidal, la cual por química convencional se lleva a cabo en 2 pasos, mientras, por medio de esta nueva alternativa se logra por un 1 solo paso, utilizando cloruro de cromo que se elimina de la reacción con agua, evitando un tratamiento que genere residuos tóxicos, además, esta reacción se lleva a cabo en 5 minutos a temperatura ambiente.

Finalmente este método ha sido estandarizado para eliminación de un epóxido en C-16, implementando una técnica nueva, que hemos enfocado hacia la química verde.

Palabras claves: antiandrógenos, química verde, medio ambiente, residuos toxicos.

ABSTRACT

At the present time the prostate cancer and a benign prostatic hyperplasia (BPH) constitute a problem of major proportions, due to the high incidence in older men. The objective of this work is to synthesize new steroidal antiandrogens that can be used in the treatment of these diseases, thus implementing in our methodology the concept of green chemistry. This allows as to reduce contamination generated by conventional organic synthesis and thus increase the environment protection.

In the changes proposed in this reaction path, one elimination reaction of an epoxide in C-16 ring D, was modified; this reaction was carried out in one step using chromium chloride, which at the termination of the reaction is removed with water. In the conventional organic chemistry this reaction generates toxic waste, furthermore, this reaction is performed in 5 minutes at ambient temperature.

Finally, this method has been standardized for the elimination of an epoxide at C-16, implementing this new technique and using the concept green chemistry.

Keywords: steroidal antiandrogens, green chemistry, environment, toxic waste.

INTRODUCCION

En la actualidad el cáncer de próstata y la hiperplasia prostática benigna (HPB) son dos grandes padecimientos que afectan a la población masculina, de edad avanzada (mayores de 45 años), ambos padecimientos están directamente relacionados con el exceso de andrógenos en el organismo. (Newschanffer, Otani, Mc Donald, & Penberthy, 2000)

Muertes estimadas

		HOMBRES	MUJERES			
Pulmones y Bronquios	87,260	28%		Pulmones y Bronquios	72,220	26%
Prostata	29,720	10%		Mama	39,620	14%
Colon	26,300	9%		Colon	24,530	9%
Pancreas	19,480	6%		Pancreas	18,980	7%
Hígado	14,890	5%		Ovario	14,030	5%
Leucemia	13,660	4%		Leucemia	10,060	4%
Esófago	12,220	4%		Linfoma non-Hodgkin	8,430	3%
Vejiga urinaria	10,820	4%		Cuello uterino	8,190	3%
Linfoma non-Hodgkin	10,590	3%		Hígado	6,780	2%
Riñones y pelvis renal	8,780	3%		Cerebro y otros sistemas nerviosos	6,150	2%
Todos los sitios	306,920	100%	Todos los sitios	273,430	100%	

Figura 112. Diez principales tipos de cáncer de los casos de cáncer nuevos y defunciones estimadas por sexo, Estados Unidos 2013. (Siegel, Naishadham, & Jemal, 2013)

¿Qué es cáncer de próstata?

La próstata es una glándula que se encuentra presente sólo en los hombres; esta comienza a desarrollarse antes del nacimiento, y su crecimiento se acelera durante la pubertad ya que es promovido por hormonas masculinas (llamadas andrógenos).

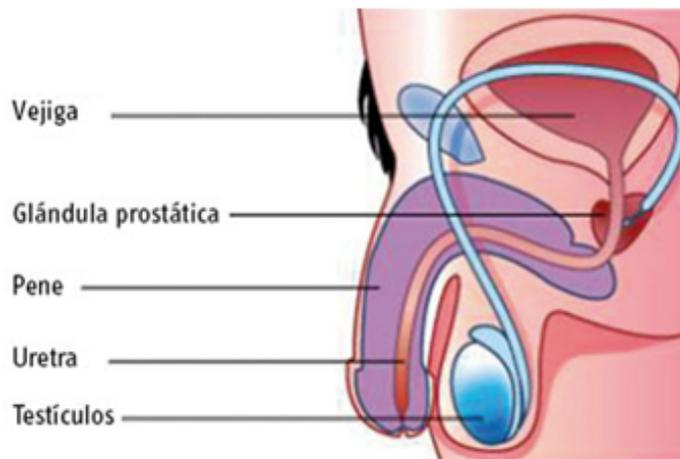


Figura 113. Esquema del sistema reproductor masculino. (htt3)

El andrógeno principal, la testosterona, se produce en los testículos. La enzima 5-alfa reductasa transforma la testosterona en dihidrotestosterona (DHT) un andrógeno más potente, esta es la hormona principal que le envía una señal a la próstata para que crezca. A medida que el hombre envejece, la parte interior de la próstata (alrededor de

la uretra) a menudo sigue creciendo, lo que puede causar una condición común llamada hiperplasia prostática benigna (benign prostatic hyperplasia, BPH). (Labrie, Luu, & otros., 2005)

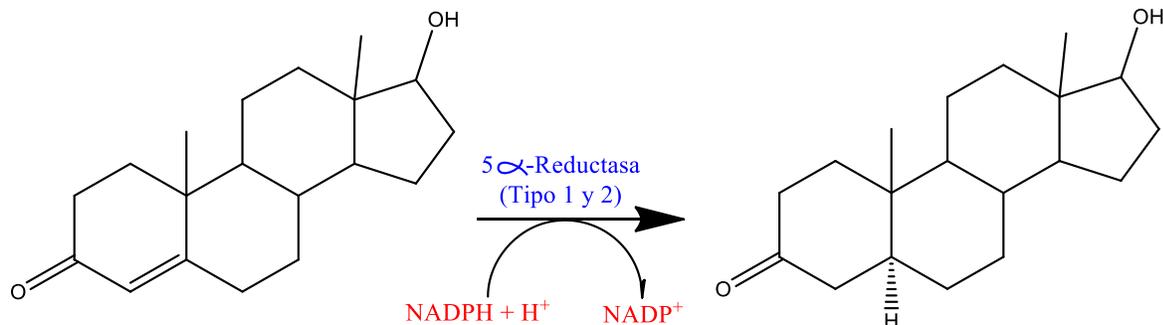


Figura 114. Reacción de la enzima 5α-reductasa sobre la testosterona.

En la actualidad, se usan dos inhibidores de la 5-alfa reductasa para tratar la hiperplasia prostática benigna (BPH), un crecimiento no canceroso de la próstata, convirtiendo este estudio de inhibición en un campo atractivo para la generación de nuevos antiandrógenos. (htt4)

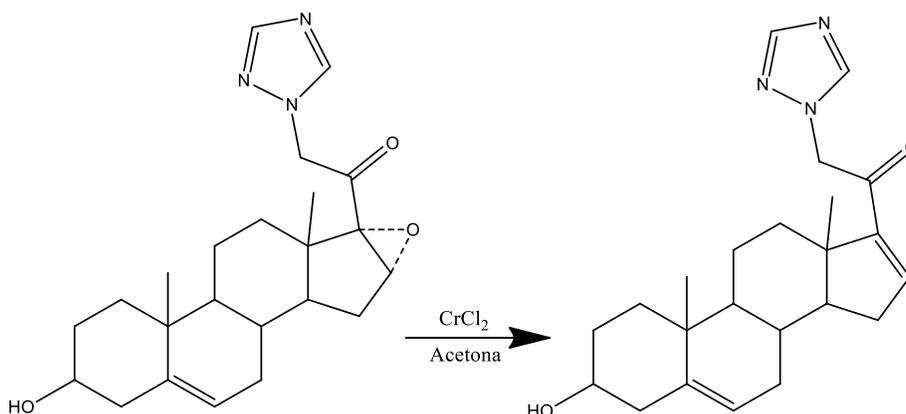
Además de lo dicho anteriormente y planteado como problemática de interés mundial el deterioro del medio ambiente que ha generado la necesidad de buscar nuevas alternativas para la síntesis de orgánica que conduzcan a la sostenibilidad y conservación del medio ambiente. Una de esas alternativas es la “química verde”, concepto que contempla el diseño de productos y procesos que reduzcan la generación de sustancias peligrosas o tóxicas, aumentando la eficiencia de los recursos energéticos.

El empleo de metodologías menos contaminantes, permitirá a la industria farmacéutica mitigar los efectos ambientales asociados a su actividad, reduciendo el consumo de materias primas contaminantes e incrementando la participación de recursos renovables y de métodos más limpios. (Pájaro & Olivero)

El objetivo de este trabajo es sintetizar nuevos antiandrógenos de tipo esteroidal que puedan ser usados en el tratamiento para estos padecimientos, esto implementando en nuestra metodología una reacción de química verde que nos permita reducir el grado de contaminación generado por la síntesis orgánica y así aportarle un granito de arena a la protección del medio ambiente. Entre los cambios realizados en la ruta propuesta, se modificó una reacción de eliminación de un epóxido en C-16 del anillo D esteroidal, la cual por química convencional se lleva a cabo en 2 pasos, mientras, por medio de esta nueva alternativa se logra por un 1 solo paso, utilizando cloruro de cromo que se elimina de la reacción con agua, evitando un tratamiento que genere residuos tóxicos, además, esta reacción se lleva a cabo en 5 minutos a temperatura ambiente. Finalmente este método ha sido estandarizado para eliminación de un epóxido en C-16, implementando una técnica nueva, que hemos enfocado hacia la química verde.

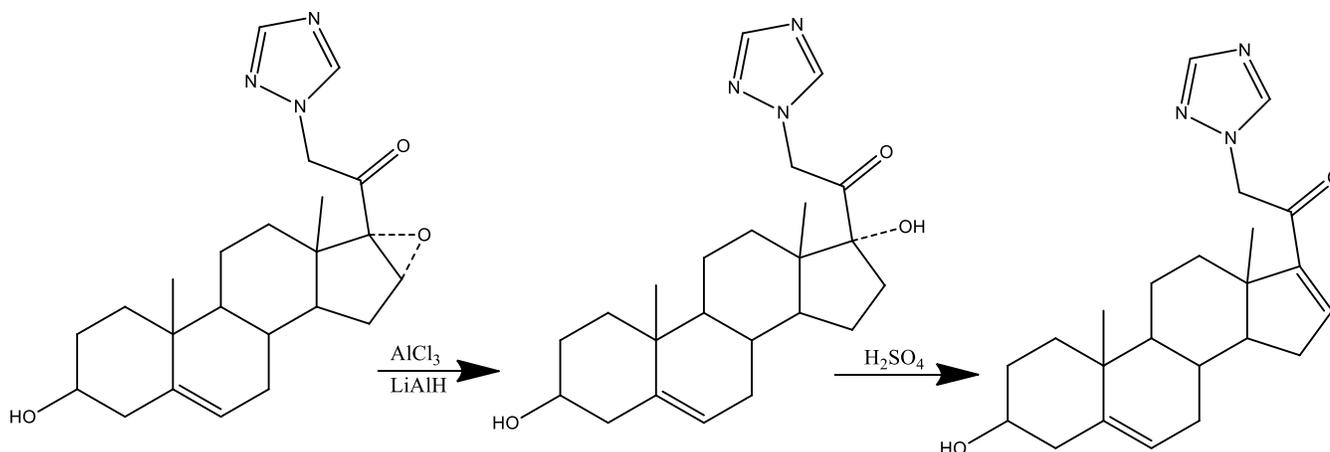
METODOLOGIA

Para probar nuestra reacción de eliminación de epóxido, se partió de la (3 β)-hidroxi-21-(1H triazol-1-il)-16 α -epoxipregna-5-en-20-ona, se adicionó 5 mL de acetona y 2 mL de ácido acético para solubilizar, se adiciono el CrCl₂ y se dejó en agitación 5 minutos a temperatura ambiente, se adicionó agua y se dejó en el refrigerador para que el compuesto final precipitara. Se filtró, se lavó con agua y finalmente se dejó secar.

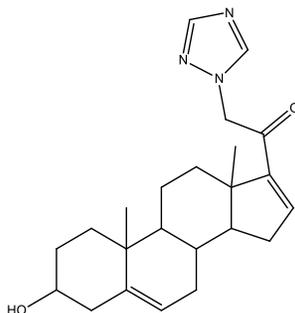


Esta eliminación del epóxido por síntesis convencional se realiza de la siguiente manera:

Se adicionó una solución de tricloruro de aluminio y 1 mL de éter a una solución de hidruro de litio y aluminio, todo seco y en atmosfera inerte, posteriormente se adiciono una solución del esteroide gota a gota, se dejó en agitación por dos horas seguidas y en reflujo. Terminada la reacción se procedió a realizar la eliminación del alcohol se adicionó 10 mL de agua y 125 mL de ácido sulfúrico al 10%, se realizaron extracciones con éter, se secó la fase organica sobre carbonato de potasio, se concentró obteniéndose un sólido de color blanco amarillento.



RESULTADOS



Rendimiento (%)	
Química convencional	Química verde
56	77

Propiedades físicas	Valor
Formula molecular	C ₂₃ H ₃₁ N ₃ O ₂
Peso molecular (uma)	381.51
Punto de fusión (°C)	120-122
Aspecto fisico	Color blanco

Valor	Asignación
UV (nm)	
237	Cetona α-β insaturada
IR (cm ⁻¹)	
3356.59	OH en C-3
2930.59	CH de -CH ₃ y -CH ₂
1718.03	C=O de cetona en C-20
1669.76	C=C en C-5
1051.97	C-O de R-CO

DISCUSION

En la reacción planteada en este trabajo se empleó como materia prima (3β)-hidroxi-21-(1H triazol-1-il)-16α-epoxipregna-5-en-20-ona, la cual se hizo reaccionar con cloruro de cromo, con el fin de eliminar el epóxido ubicado en C-16 del anillo esteroidal, este paso

de reacción se comparó con el método convencional de síntesis más utilizado para la eliminación de epóxidos, arrojando como resultado un rendimiento del 77% contra un 56%, además con un tiempo de reacción de 5 minutos contra 2 horas de reacción y dos pasos para llevar a cabo esta.

Por medio de métodos espectroscópicos se corrobora que el compuesto obtenido fuera el deseado, observando los grupos más representativos de nuestro compuesto final.

CONCLUSIONES

Se sintetizó un nuevo derivado de (3 β)-hidroxi-21-(1H triazol-1-il)-16 α -epoxipregna-5-en-20-ona, como posible antiandrógeno, para el tratamiento de la hiperplasia prostática benigna y/o el cáncer de próstata, implementando el concepto de química verde y comparándolo con el método utilizado en química convencional.

Se logró la optimización de la reacción implementando el cloruro de cromo obteniendo un rendimiento mucho mejor (77%) que el obtenido en el método de química convencional (56%), además se logró la eliminación del epóxido en un solo paso de reacción y a menor tiempo.

BIBLIOGRAFIA

- (s.f.). Obtenido de <http://www.aeu.es/approstate.aspx>
- (s.f.). Obtenido de <http://www.cancer.org/cancer/prostatecancer/overviewguide/prostate-cancer-overview-what-is-cancer>
- Labrie, F., Luu, V., & otros., y. (2005). Is deshydroepiandrosterone a hormone? *J. Endocrinol*, 187, 169-196.
- Newschanffer, C., Otani, K., Mc Donald, M., & Penberthy, L. (2000). Causes of death in elderly prostate cancer patients and comparison nonprostate cancer cohort. *J. Natl.*, 92, 613. Cáncer Inst.
- Pájaro, N., & Olivero, J. (s.f.). Química Verde: Un Nuevo Reto, ciencia e ingeniería neogranadina. 21-2, 169-182.
- Siegel, R., Naishadham, D., & Jemal, A. (2013). Cancer Statistics 2013. *American cancer society. Cancer. J. Clin.*, 63, 11–30. CA.

Q.39.P. Manual de actividades experimentales de cinética química y catálisis (un enfoque de la Química Verde)
Handbook of experimental activities for chemical kinetics and catalysis (an approach of Green Chemistry)

Yolanda Marina Vargas-Rodríguez*, Adolfo Obaya Valdivia, G. Iveth Vargas Rodríguez,
Alejandra Rodríguez Pozos

*Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán,
Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María
Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740.
ymvargas@unam.mx*

RESUMEN

Con el objetivo de reducir el impacto económico y ambiental que generan el tratamiento y disposición de los residuos de los experimentos de laboratorio, en este trabajo se presenta una serie de diez experimentos de Cinética Química y Catálisis para los laboratorios del Ciencias Químicas. El diseño y adaptación de los experimentos se realizó en función de los principios de la química verde. Eliminandose los reactivos auxiliares para la cuantificación del avance de la reacciones en el 90% de los experimentos, el seguimiento de las reacciones de estos experimentos se realizó por métodos fisicoquímicos (espectrofotometría, conductividad, potenciometría y presión de gas generado), en lugar de reacciones volumétricas de cuantificación. En algunos experimentos, también se disminuyeron concentraciones de reactivos auxiliares para mantener la fuerza iónica y el pH constante, debido a que se eliminaron los efectos de dilución. Además, se disminuyeron las concentraciones de reactivos para tener concentraciones suficientemente diluidas como para ajustarse a la ecuación de Beer-Lambert. Las metodologías diseñadas son menos peligrosas, utilizándose en la medida de lo posible materias primas renovables. Para reducir la cantidad de residuos, los volúmenes de las reacciones se minimizaron al volumen requerido para el llenado de la celda del espectrofotómetro, para cubrir la celda de conductividad o el electrodo de pH. Como resultado el 80.45% de los residuos fueron soluciones acuosas con solutos biodegradables, 3.6% reutilizables y únicamente 15.96 % requirieron tratamiento posterior, minimizando el impacto económico y ambiental que presenta el tratamiento y disposición de los residuos del laboratorio.

Palabras clave: Química verde, residuos biodegradables, experimentos de cinética química y catálisis, aprendizajes significativos.

ABSTRACT

Aiming to reduce the economic and environmental impact generated by the quenching and disposal of waste from the laboratory experiments, this paper presents a series of 10 experiments of chemical kinetics and catalysis for laboratories of the chemical sciences. Designed experiments cover the topics of chemical kinetics, effect of temperature on the speed of reaction and homogeneous catalysis, enzymatic catalysis, heterogeneous catalysis, and in each of them quickly parameters are determined by different methods. Design and / adaptation of the experiments was carried out according to the principles of green chemistry. Eliminating ancillary reagents for the quantification of the progress of the reactions in 90% of the experiments, the monitoring of the reactions of these experiments was performed by physicochemical methods (spectrophotometry, conductivity, potentiometry and generated gas pressure), instead of volumetric reactions of quantification. In some experiments, also decreased concentrations of reagents auxiliary to maintain constant pH, and ionic strength since the effects of dilution were eliminated. In addition, concentrations of reagents were reduced to have sufficiently dilutes concentrations as to conform to the Beer-Lambert. Equation designed methodologies are less dangerous, using to the extent possible renewable raw materials. To reduce the amount of waste, the volumes of the reactions is minimized to the volume required for the filling of the spectrophotometer cell, to cover the cell in conductivity or pH electrode. As a result the 80.45% of waste were aqueous solutions with biodegradable solutes, 3.6% reusable and only 15.96% required further processing, minimizing the economic and environmental impact that presents the treatment and disposal of waste from the laboratory.

Keywords: Green Chemistry, biodegradable waste, laboratory experiments, chemical kinetics, catalysis.

INTRODUCCION

La Cinética Química y la Catálisis son temas fundamentales en los programas de estudio de las Ciencias Químicas, Biológicas, Farmacéuticas e Ingenierías. La Cinética Química se aplica al estudio de: mecanismos de reacción, estabilidad e incompatibilidad de fármacos, procesos de absorción, distribución y eliminación de fármacos (Fersht, 1985); (Frost & Pearson, 1961); (Fonseca & Berrocal, 2004). En tanto que la catálisis es de importancia para el estudio de los procesos metabólicos (Chang, 2008); (Lehninger, 1982) y para el diseño de reactores homogéneos y heterogéneos (Levenspiel, 2002). Industrialmente los procesos catalíticos se utilizan en la producción de combustibles para automóviles, camiones y aviones, en la síntesis de materiales poliméricos, para la salud se obtienen fármacos e intermediarios, para la agricultura se producen fertilizantes, herbicidas y pesticidas, para la alimentación se generan margarinas, etcétera.

La carreras de Ciencias Químicas, presenta en sus planes de estudios las asignaturas de Cinética Química y Catálisis. Es importante mencionar que el manual de experimentos de la asignatura fue originalmente desarrollado con experimentos clásicos de la literatura (Brennan & Tipper, 1974); (Crockford & Nowell, 1975); (Daniels, y otros). Estos experimentos aunque cumplen con los objetivos académicos, generan una gran

cantidad de residuos. Para reducir el impacto económico y ambiental que presenta el tratamiento y disposición de los residuos del laboratorio de Cinética Química y Catálisis, desde hace algunos semestres se han venido haciendo esfuerzos por desarrollar nuevos experimentos aplicando los principios de la química verde en la enseñanza experimental, tabla 1. (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2011); (Obaya & Vargas, 2011). Actualmente se tiene un manual de experimentos que genera 1300 mL de residuos líquidos, de los cuales el 33.85% son biodegradable y el 66.15% requiere un tratamiento para su disposición. También se generan 3.0 g de sólidos, de los cuales el 66.6% son biodegradables y el 33.3 % es confinado (Vargas-Rodríguez & Rodríguez-Vargas, 2007).

Tabla 61. Aplicación de los principios de la química verde en la enseñanza aprendizaje experimental.

	Principio de la química verde	Enfoque en el diseño de experimentos para la enseñanza aprendizaje.
1	Prevenir y/o minimizar residuos	Se deben diseñar experimentos en los que no se generen residuos o que se obtenga la menor cantidad de ellos (semimicro o microescala). Se preferirán reacciones que tengan un rendimiento alto y una buena selectividad.
2	Economía atómica:	Los métodos en lo que procedan reacciones químicas, deben diseñarse de manera que se incorporen al máximo todos los reactivos en el producto final, minimizando la formación de subproductos, por lo tanto será más sencillo disponer de un residuo.
3	Diseñar experimentos que utilicen y generen sustancias con el mínimo de toxicidad	Siempre que sea posible, utilizar materiales y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4	Generar productos eficaces pero no tóxicos	Reducir la toxicidad de los productos o residuos, pero mantener el objetivo del experimento.
5	Reducir el uso de sustancias auxiliares	Se debe evitar, en lo posible, el uso de sustancias como: disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etcétera. En el seguimiento de reacciones o en la cuantificación se preferirá métodos físicoquímicos (conductividad, absorbancia, etcétera.) en lugar de valoraciones químicas y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posibles.
6	Disminuir el consumo energético:	Se preferirán experimentos que se lleven a cabo a temperatura y presión ambientes.
7	Utilizar materias primas renovables:	La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8	Evitar derivados innecesarios:	Se debe evitar en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9	Preferir la catálisis	Se deben emplear catalizadores lo más selectivos posible, preferentemente reutilizables para experimentos posteriores, en lugar de reactivos estequiométricos.
10	Generar productos biodegradables	Se deben diseñar experimentos de tal manera que al finalizar los productos y/o residuos que se obtengan, se degraden después de su uso.
11	Analizar los procesos en tiempo real, para prevenir la contaminación	Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir el análisis y el control en tiempo real del proceso (índice de refracción, potencial redox, cromatografía en capa fina, cromatografía de gases, etcétera.
12	Minimizar el riesgo de accidentes químicos:	Se deben elegir sustancias en los experimentos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

MATERIALES Y METODOS

Se revisó el manual de experimentos de Cinética Química y Catálisis, que actualmente es utilizado por los alumnos de las carreras de Ciencias Químicas, se analizó cada experimento desde el punto de vista académico y de la química verde, utilizando los principios de la química verde en la enseñanza experimental. En el primer caso se tomaron en cuenta que cumplieran con los objetivos del programa de estudios. Posteriormente se diseñaron, adaptaron y/o integraron de la literatura otros experimentos. Finalmente los experimentos se evaluaron en un grupo piloto de laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se obtuvo un manual de laboratorio con diez experimentos que se presentan en la Tabla 2. Se observan en primer lugar los aprendizajes significativos de cada uno de los temas que integran el programa de estudios: cinética química, efecto de temperatura en la rapidez de la reacción, catálisis homogénea, catálisis enzimática y catálisis heterogénea, dando énfasis en la determinación de los parámetros de rapidez (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2005).

En la tabla 2, se muestran las técnicas de análisis utilizadas para la determinación del avance de las reacciones. En el noventa por ciento de los experimentos se utilizaron métodos fisicoquímicos (espectrofotometría, conductividad, potenciometría y volumen de gas), en lugar de reacciones volumétricas de cuantificación, eliminando el uso de sustancias auxiliares. En el experimento tres no fue posible eliminar las sustancias auxiliares, por lo que se utilizó la técnica de yodometría mediante una “reacción reloj”, para utilizar cantidades mínimas fijas de reactivos.

Para reducir la cantidad de residuos, los volúmenes de las reacciones se minimizaron al volumen requerido para el llenado de la celda del espectrofotómetro, para cubrir la celda de conductividad o el electrodo de pH.

El experimento de Cinética de reacción entre el ión férrico y el ión yoduro, tradicionalmente seguido por yodometría y con un exceso de sales para mantener la fuerza iónica y el pH constante, se modificó para seguir el avance de reacción por espectrofotometría, por lo que se redujeron los reactivos auxiliares para mantener la fuerza iónica y el pH constante, debido a que el nuevo experimento no presenta fenómenos de dilución.

Tabla 62. Descripción de los Experimentos de Cinética Química y Catálisis

No.	Título	Aprendizajes significativos
1	Cinética de hidrólisis de acetato de etilo con hidróxido de sodio	-Orden de reacción global -Método integral gráfico
2	Cinética de la reacción reloj de yodo de persulfato con yoduro	-Efectos termodinámicos y cinéticos que rigen una reacción química -Pseudo orden de reacción -Método de Powell -Método de determinación de constantes
3	Cinética de decoloración de fenolftaleína con hidróxido de sodio	-Orden de reacción a partir de la constante de rapidez condicional -Método de tiempo de vida media
4	Cinética de reacción entre el ión férrico y el ión yoduro	-Órdenes de reacción parciales -Método rapidez inicial
5	Hidrólisis básica de acetato de etilo en función de la temperatura	-Teorías de la rapidez de reacción -Energía de activación -Factor de frecuencia - ΔH^\ddagger , ΔU^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔG^\ddagger
6	Yodación de acetona	-Catálisis Homogénea -Mecanismos de reacción -Método de aislamiento de Ostwald
7	Descomposición de urea por ureasa de frijol de soya	-Cinética enzimática -Temperatura de actividad máxima -Rapidez máxima ($r_{m\acute{a}x}$) -Constante de Michaelis (K_M) -Método de rapidez inicial
8	Cinética de adsorción de azul de metileno en bentonita	-Catálisis heterogénea -Orden de cinética de adsorción
9	Cinética de adsorción de antocianinas de jugo de arándano en bentonita	-Catálisis heterogénea -Orden de la cinética de adsorción
10	Descomposición de peróxido de hidrógeno por óxido de manganeso	-Catálisis heterogénea -Mecanismo de reacción -Método de van't Hoff

La descomposición de urea por ureasa, la cual regularmente se realiza en una solución amortiguadora de fosfatos y en donde el avance de reacción se lleva a cabo por valoración de amoníaco, con ácido clorhídrico. En el experimento aquí descrito, se siguió por conductividad, eliminando los reactivos auxiliares (ácido clorhídrico y fosfatos). Adicionalmente se utilizó ureasa extraída de frijol de soya (materias primas

renovables y biodegradables), eliminando los reactivos auxiliares utilizados para la extracción y purificación de la ureasa comercial.

Tabla 63. Técnica de análisis, cantidad y tipo de residuos generados en los experimentos.

No	Experimento	Técnica de análisis	Residuos	
			Cantidad	Tipo
1	Cinética de hidrólisis de acetato de etilo con hidróxido de sodio	Potenciometría	10 mL	Disoluciones acuosas con solutos biodegradables
2	Cinética de la reacción reloj de yodo de persulfato con yoduro	Yodometría	10 mL	Requieren tratamiento
3	Cinética de decoloración de fenolftaleína con hidróxido de sodio	Espectrofotometría	16 mL	Reutilizables
4	Cinética de reacción entre el ión férrico y el ión yoduro	Espectrofotometría	45 mL	Requieren tratamiento
5	Hidrólisis básica de acetato de etilo en función de la temperatura	Potenciometría	20 mL	Disoluciones acuosas con solutos biodegradables
6	Yodación de acetona	Espectrofotometría	16 mL	Requieren tratamiento
7	Descomposición de urea por ureasa de frijol de soya	Conductividad	220 mL 1.0 g	Disoluciones acuosas con solutos biodegradables
8	Cinética de adsorción de azul de metileno en bentonita	Absorbancia	4 mL 4 mg	Agua Adsorbente requiere tratamiento
9	Cinética de adsorción de antocianinas de jugo de arándano en bentonita	Absorbancia	4mL 4 mg	Agua Adsorbente ecoamigable
10	Descomposición de peróxido de hidrógeno por óxido de manganeso	Volumen	100 mL 1 g	Agua Catalizador reutilizable

Para las cinéticas de adsorción se utilizaron, adsorbentes ecoamigables (bentonitas), así como jugo de arándano (materias prima renovable y biodegradable).

Las metodologías diseñadas son menos peligrosas, debido a la disminución de las concentraciones de reactivos para tener concentraciones suficientemente diluidas para ajustarse a la ecuación de Beer-Lambert. Además de utilizar y generar en la medida de lo posible materias primas biodegradables.

El 80% de los experimentos se realizan a temperatura y presión ambiente, minimizando el uso de energía.

En la tabla 3, se presenta también la cantidad y el tipo de residuos generados en cada experimento, los cuales se clasificaron en tres tipos: biodegradable (sólidos, agua o disoluciones acuosas con solutos biodegradables), reutilizables y residuos que requieren un tratamiento previo a su disposición.

Al realizar los diez experimentos en el grupo piloto, se generaron 465 mL de residuos, obteniéndose una minimización de los residuos líquidos, de 1300 mL del manual anterior en donde no se consideran los principios de la química verde, figura 1.

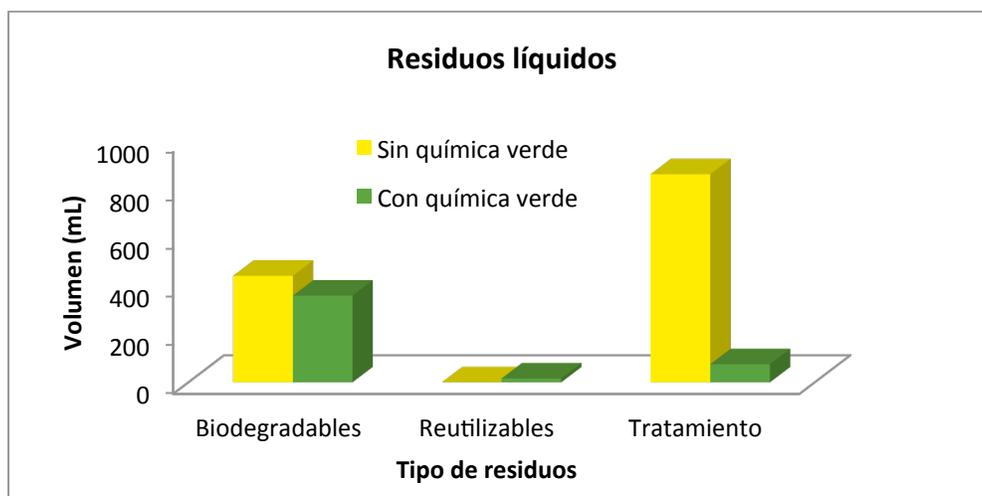


Figura 115. Comparativo de los residuos líquidos generados en los experimentos.

Los residuos líquidos presentan la siguiente clasificación: 358 mL (80.45%) son soluciones acuosas con solutos biodegradables, 16 mL (3.6 %) son soluciones acuosas de hidróxido de sodio, reutilizables para el mismo experimento o para neutralizar residuos ácidos, 71 mL (15.96 %) son soluciones acuosas que se confinan para tratamiento posterior (Figura 2).



Figura 116. Tipo de residuos líquidos de los experimentos de acuerdo a su disposición

En cuanto a los residuos sólidos, se redujeron en 33% (de 3.0 a 2.008 g), de los cuales 1 g es biodegradable (residuos de frijol de soya), 4 mg de bentonita contiene azul de metileno adsorbido y es confinado (0.2%), 4 mg de bentonita contiene antocianinas adsorbidas, siendo un material ecoamigable (0.2%) y 1 g de óxido de manganeso es recuperado y reutilizado (49.8 %), figura 3.

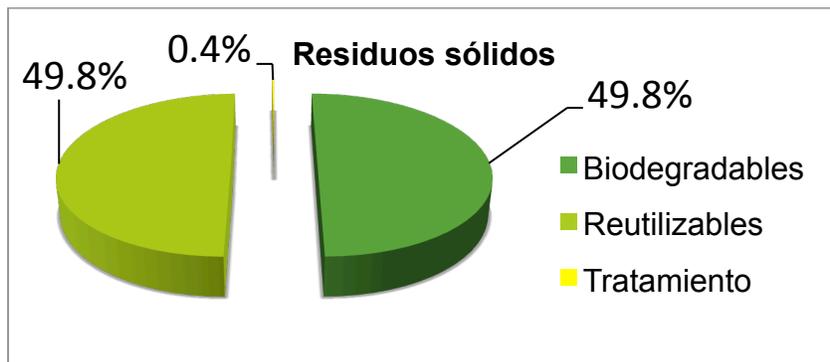


Figura 117. Tipo de residuos sólidos de los experimentos de acuerdo a su disposición

CONCLUSIONES

Se diseñaron 10 experimentos de cinética química y catálisis aplicando los principios de la química verde. El monitoreo del avance de las reacciones se realizó por métodos fisicoquímicos (espectrofotometría, conductividad, pH y presión de gas generado), en lugar de reacciones volumétricas. Además de utilizar algunos materiales primos renovables y de generar en la medida de lo posible residuos biodegradables. Los residuos se redujeron en un 65.8 %, y de estos el 80.45% son soluciones acuosas con solutos biodegradables, 3.6% son reutilizables y únicamente 15.96 % requirieron

tratamiento posterior, minimizando el impacto económico y ambiental que presenta el tratamiento y disposición de los residuos del laboratorio.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a J. Pérez-Huerta y a R. Garduño Monroy por su asistencia técnica. Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos **DGAPA-UNAM PAPIME PE102111 y PAPIME PE101212**.

BIBLIOGRAFIA

- Brennan, D., & Tipper, C. F. (1974). Manual de Laboratorio para Prácticas de Fisicoquímica. 1a ed. Urmo, Bilbao.
- Chang, R. (2008). Fisicoquímica: para las ciencias químicas y biológicas. México: McGraw Hill Interamericana.
- Crockford, H. D., & Nowell, J. W. (1975). Laboratory Manual of Physical Chemistry. New York: John Wiley & Sons,.
- Daniels, F., Alberty, R. A., Williams, J. W., Cornwell, C. D., Bender, P., & Harriman, J. E. (s.f.). Curso de Fisicoquímica Experimental. . México: McGraw-Hill.
- Fersht, A. (1985). Enzyme Structure and Mechanism. New York: W. H. Freeman and Company.
- Fonseca, G. L., & Berrocal, B. L. (2004). Cinética Química aplicada a los procesos de descomposición de los fármacos: conceptos básicos de estabilidad de medicamentos. . San José: Ed. de la Universidad de Costa Rica. .
- Frost, A., & Pearson, R. (1961). Kinetics and mechanism. N.Y: John Wiley and Sons.
- Lehninger, A. L. (1982). Bioquímica: "Las Bases Moleculares de la Estructura y Función Celular". Barcelona: Ediciones Omega,.
- Levenspiel, O. (2002). Chemical Reaction Engineering,. Inc., New York: John Wiley and Sons.

ISBN: 978-9968-641-26-5

Obaya, A., & Vargas, A. (2011). Enseñanza Experimental de la Química Verde. En Química Verde Experimental. México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Vargas-Rodríguez, M., & Obaya, A. (2005). Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química y cinética enzimática. México.: Universidad Nacional Autónoma de México.

Vargas-Rodríguez, Y. M., & Obaya, A. (2011). Cinética Química y Catálisis Verde. En Experimentos de Química Verde. México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Vargas-Rodríguez, Y., & Rodríguez-Vargas, I. (2007). Manual de Experimentos de Fisicoquímica V. México: Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.

Q.40.P. El diagrama de flujo como un semáforo de seguridad ecológica de los experimentos de laboratorio

The flow chart as a light ecological security laboratory experiments

Yolanda Marina Vargas-Rodríguez¹, Adolfo Obaya Valdivia¹, Suemi Lima Vargas², Anabel Hernández Escamilla¹, René Miranda¹, G. Iveth Vargas Rodríguez^{1,*}.

¹Departamento de Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán- Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740.

ymvargas@unam.mx; obaya@unam.mx, ficodos_1304@hotmail.com. ²Centro de Diseño, Cine y Televisión. Sierra Mojada No. 415, Lomas de Chapultepec, C.P. 11000. Delegación Miguel Hidalgo, Distrito Federal. México

RESUMEN

En este trabajo, se presenta una serie de reglas para elaborar un diagrama de flujo ecológico de los experimentos realizados para la enseñanza aprendizaje de la química, se presenta también una codificación para computadora rojo, verde y azul (RGB) y una codificación para impresión magenta, verde, amarillo y negro (MGYK), de 13 colores que van desde el rojo hasta el verde, los cuales serán utilizados como fondo de cada uno de los símbolos del diagrama de flujo, indicando según el color, el número de principios de la química verde que cumple el proceso y de esta forma utilizar de forma visual, al diagrama de flujo ecológico como un semáforo para evaluar que tan respetuoso es con el medio ambiente y con la salud un experimento de laboratorio. Lo anterior, también se aplica al tipo de residuos generados en el contexto de la química verde.

Palabras clave: Química verde, adsorción, cinética, antocianinas, diagrama ecológico

ABSTRACT

This work presents kinetics adsorption of anthocyanins in the cranberry juice and cranberry- apple juices. The experiment is analyzed from a set of rules for the elaboration of an Ecological Flow Chart to be used in experiments for teaching learning of Physical Chemistry to college level. Additionally we present two color code models; in a first one color code model for computers: red, green, blue (RGB) and second one

color code model for printing: Cyan, Magenta, Yellow and Black or Key (CMYK). We show 13 colors ranging from red to green. These colors will be used as base or bottom (blueprint) at Ecological Flow Chart. Each color represents the number of the principles of green chemistry applied in each stage of the experimental process. The foregoing gives result a visual instrument in form of a traffic light to represent the Ecological Flow Chart. This instrument allows evaluate to which extent the experiment regards the principles of green chemistry, including matters concerning to treatment and disposition of residuals. In conclusion, we obtain an Ecological Flow Chart as a Traffic Light for Experimental Chemistry Laboratory with base to Green Chemistry including toxicity of residuals.

Keywords: green chemistry, adsorption, kinetics, anthocyanins, green diagram.

INTRODUCCION

A principios de la década de 1990, Anastas de la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) de los EE UU, acuñan el concepto de QUÍMICA VERDE que se ocupa del diseño de productos o procesos químicos que reduzcan y eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas. Anastas y Warner (1998), publican el libro Green Chemistry: Theory and Practice, que se considera la base de la Química Verde. En este se exponen criterios denominados los Doce Principios de la Química Verde, que ayudan a valorar cuán respetuoso es con el medio ambiente un producto químico, reacción o proceso. Estos principios originalmente se enunciaron hacia procesos industriales, en donde el objetivo es obtener un producto comercial.

Recientemente se publicaron algunas consideraciones a los principios de la química verde para aplicarlos en el diseño de experimentos de laboratorio (Tabla I). En donde se discute la importancia de eliminar el uso de sustancias auxiliares, trabajar en microescala, del diseño de experimentos en los que los residuos contengan el menor número de componentes para que sea más sencillo su tratamiento o disposición, que la toxicidad de las sustancias químicas participantes sea minimizada, etcétera. Adicionalmente, se indicó el valor de presentar un esquema ecológico, para facilitar la identificación y naturaleza de los residuos generados en cada experimento. (Obaya & Vargas-Rodríguez, 2011).

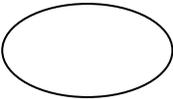
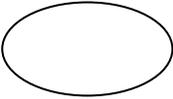
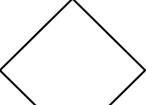
Tabla 64. Aplicación de los principios de la química verde en la enseñanza experimental.

No.	Principio de la química verde	Enfoque en el diseño de experimentos.
1	Prevención de residuos	Se deben diseñar experimentos en los que no se generen residuos o que se obtenga la menor cantidad de ellos (semimicro o microescala). Se preferirán reacciones que tengan un rendimiento alto y una buena selectividad.
2	Economía atómica:	Los métodos en lo que procedan reacciones químicas, deben diseñarse de manera que se incorporen al máximo todos los reactivos en el producto final, minimizando la formación de subproductos, por lo tanto será más sencillo disponer de un residuo.
3	Usar metodologías que generen productos con toxicidad reducida	Siempre que sea posible, utilizar materiales y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente. Diseñar experimentos menos peligrosos tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4	Generar productos eficaces pero no tóxicos	Reducir la toxicidad de los productos o residuos, pero mantener el objetivo del experimento. Generar productos y residuos no tóxicos
5	Reducir el uso de sustancias auxiliares	Se debe evitar, en lo posible, el uso de sustancias como: disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.; en el seguimiento de reacciones o en la cuantificación se preferirá métodos físicoquímicos (conductividad, absorbancia, etc.) en lugar de valoraciones químicas y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posibles
6	Disminuir el consumo energético:	Se preferirán experimentos que se lleven a cabo a temperatura y presión ambientes.
7	Utilizar materias primas renovables:	La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8	Evitar derivados innecesarios:	Se debe evitar en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9	Potenciar la catálisis	Se deben emplear catalizadores lo más selectivos posible, preferentemente reutilizables para experimentos posteriores, en lugar de reactivos estequiométricos.
11	Generar productos biodegradables	Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos. Diseñar experimentos que generen productos y/o residuos que se degraden después de su uso.
10	Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real de los procesos	Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir monitorear analizar y el control en tiempo real del proceso (índice de refracción, potencial redox, cromatografía en capa fina, cromatografía de gases, etc.).
12	Minimizar el potencial de accidentes químicos:	Se deben elegir sustancias empleadas en los experimentos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Diagrama de flujo

Se define a un diagrama de flujo, como una representación de los pasos de un proceso que determina cómo funciona el proceso para producir un resultado. En el caso de los experimentos de laboratorio, el proceso será el desarrollo experimental del mismo y el diagrama deberá ser elaborado de forma previa al experimento. Que el alumno elabore un diagrama de flujo antes de experimentar, implica que los estudiantes se esfuercen para identificar todos los pasos del experimento de forma clara y ordenada y se formen una visión amplia del objetivo del experimento. Los símbolos a utilizar en el diagrama de flujo de proceso se presentan en la tabla 2.

Tabla 65. Simbología del diagrama de flujo

Símbolo	Significado	Aplicación en los experimentos de laboratorio
	Inicio del proceso	Se utilizará para indicar el inicio de un diagrama; de la cual Inicio sólo puede salir una línea de flujo. Llevará el título general y/o de cada etapa del experimento.
	Final del proceso	Se aplicará para indicar el final del experimento, contendrá la palabra residuos, el volumen o peso de ellos, los componentes y sus composiciones respectivas y pueden salir varias líneas del símbolo para el análisis de los principios de la química verde, para indicar la eficiencia atómica, la economía atómica, la biodegradabilidad y para indicar la reutilización, tratamiento, y/o disposición de los residuos.
	Entrada General	Se empleará únicamente para indicar los reactivos que entran al proceso, el volumen, el peso y la concentración.
	Salida General	Se utilizará únicamente para indicar los reactivos que entran al proceso, el volumen, el peso, la concentración.
	Acción/Proceso General	Se destinará para dar una instrucción general que debe realizar el alumno para el desarrollo del experimento. Si es posible se debe indicar la transformación de los reactantes.
	Decisión	Se aplicará para la comparación de dos datos y dependiendo del resultado (falso o verdadero) se toma la decisión de seguir un camino del diagrama u otro.
	Conector	Indica el enlace de dos partes de un diagrama dentro de la misma página.

Codificación de los colores

En este apartado se propone un sistema de caracterización de colores para la realización de diagramas de flujo ecológico. Con esto se pretende generar una codificación de color que permita al alumno reconocer mediante el color de fondo de las tipografías, el sitio en el que se encuentra de la escala de colores de diagrama de flujo ecológico (Tabla 3).

Tabla 66. Codificación del color en función del número de principios de la química verde que cumple el cumple el experimento (PQVCE)

No. PQVCE*	Color observado	Modelo de color RGB	Modelo de color CMYK
0		237, 28, 37	0.00, 0.882, 0.844, 0.071
1		240, 81, 35	0.00, 0.663, 0.854, 0.059
2		237, 110, 5	0.00, 0.54, 0.98, 0.07
3		243, 146, 0	0.00, 0.40, 1.00, 0.05
4		249, 179, 0	0.00, 0.28, 1.00, 0.02
5		255, 210, 0	0.00, 0.18, 1.00, 0.00
6		255, 237, 0	0.00, 0.07, 1.00, 0.00
7		239, 227, 0	0.00, 0.05, 1.00, 0.06
8		214, 217, 0	0.01, 0.00, 1.00, 0.15
9		187, 207, 0	0.10, 0.00, 1.00, 0.19
10		157, 196, 26	0.20, 0.00, 0.87, 0.23
11		122, 185, 41	0.34, 0.00, 0.78, 0.27
12		79, 174, 50	0.55, 0.00, 0.71, 0.32

*No. de principios de la química verde que cumple el experimento.

Considerando los 12 principios de la química verde, se seleccionaron 13 colores, desde rojo hasta el verde pasando por una gama de colores naranja, amarillo y una gama de

colores verdes. Para facilitar al alumno la identificación adecuada de cada color al utilizar la computadora, se presentan los códigos de los colores en el sistema **Red, Green and Blue** (RGB) y para no tener confusiones del color impreso, se muestran los códigos de acuerdo al sistema **Cián, Magenta, Yellow, Black or Key** (CMYK) y finalmente se da el código de Pantones correspondiente a cada color. El color rojo (RGB) indica que se cumplen cero principios de la química verde.

Clasificación de los residuos

Los residuos se clasificarán con base a su disposición como: residuos que requieren tratamiento, reutilizables y disolventes acuosos con solutos biodegradables, de acuerdo a los colores en la tabla 4.

Tabla 67. Codificación del color en función del tipo de residuo

Tipo de residuo*	Color observado	Modelo de color RGB	Modelo de color CMYK
Residuos que requieren tratamiento		255,237,0	0.00, 0.07, 1.00, 0.00
Residuos reutilizables		187,207,0	0.10, 0.00, 1.00, 0.19
Agua, disolventes acuosos con solutos biodegradables		79,174,50	0.55, 0.00, 0.71, 0.32

Evaluación del experimento

Se sugiere hacer un análisis con base en los principios de la química verde, de cada una de las etapas y del proceso global. Es importante mencionar que durante el análisis de un experimento aislado, en ocasiones es difícil definir qué tan respetuoso es un experimento con el medio ambiente, para ello se debe hacer siempre que se pueda, un análisis comparativo desde el punto de vista de la química verde, de un experimento con el antecesor y resumir cuales son los principios de la química verde con los cuales cumple cada experimento.

Para evaluar el principio número uno, prevención de residuos (Tabla 1), es necesario determinar el Factor de eficiencia (E), del experimento global, el cual es definido como la cantidad de residuos en kg generados durante la fabricación de 1kg de producto (ecuación 1), (Sheldon, 2003).

$$E = \frac{\text{masa de residuos (kg)}}{1 \text{ Kg de producto}} \quad (1)$$

Esta factor se definió para procesos industriales, sin embargo en los laboratorios de enseñanza experimental, en donde el objetivo se logra durante la experimentación y no necesariamente en la cantidad de producto obtenido, el cual es generalmente parte de los desechos, es necesario cuantificar los residuos por experimento, en consecuencia se definirá el Factor de Eficiencia en Masa (E_m) como la masa de residuos en kilogramos por experimento realizado (ecuación 2).

$$E_m = \frac{\text{masa de residuos (Kg)}}{1 \text{ Experimento realizado}} \quad (2)$$

Como en muchos experimentos es más sencillo medir la cantidad de residuos que pesarlos, se definirá el Factor de Eficiencia en Volumen (E_v), como el volumen de residuos en litros obtenidos por cada experimento realizado (ecuación 3).

$$E_v = \frac{\text{volumen de residuos (L)}}{1 \text{ experimento realizado}} \quad (3)$$

Con las definiciones anteriores, se tendrá una referencia con la cual comparar un experimento con otro.

Para que se cumpla el principio número dos, los métodos en lo que procedan reacciones químicas, deben diseñarse de manera que se incorporen al máximo todos los reactivos en el producto final, minimizando la formación de subproductos, por lo tanto será más sencillo disponer de un residuo.

La Economía Atómica (EA), es una medida de la incorporación de los materiales utilizados en el producto final. El cual se obtiene dividiendo a la masa molecular del producto por la sumatoria de las masas moleculares de los reactantes, multiplicadas por el correspondiente coeficiente estequiométrico, como se muestra en la ecuación 4. (Trost, 1991).

$$EA = \frac{M}{\sum_{i=1}^n m} \times 100 \quad (4)$$

Metodología para realizar un diagrama de flujo ecológico

1. Seleccionar el experimento.
2. Determinar las etapas del experimento.
3. Utilizar los símbolos adecuados.
4. Documentar las cantidades de reactantes a utilizar.
5. Realizar el balance de materia en cada etapa del experimento.
6. Investigar las propiedades físicas, químicas y toxicológicas de reactantes y productos.
7. Obtener los pictogramas de seguridad para reactantes y productos (Figura 1).
8. Colocar pictogramas de toxicidad, en los símbolos del diagrama (Figura 2).
9. Calcular la cantidad de residuos en volumen o en masa, en función de factor de eficiencia.
10. Determinar la Economía Atómica del experimento.
11. Investigar la biodegradabilidad de residuos.
12. Evaluar el número de principios que cumple el experimento.
13. Indicar el tratamiento o disposición de residuos.
14. Colocar en un recuadro en la misma página del diagrama de flujo, los PQVCE, con el número correspondiente.
15. Establecer el color de fondo que deben llevar el diagrama, con base al número de PQVCE, utilizando el sistema RGB.
16. Colocar el color de fondo de las tipografías en el diagrama de flujo.
17. Analizar el tipo de residuos (biodegradables, reutilizables, requieren tratamiento).
18. Con base a cada tipo de residuo, seleccionar y aplicar el color de fondo para los símbolos de los residuos.
19. Analizar el diagrama de flujo y concluir acerca de que tan respetuoso es el experimento a la salud y al medio ambiente.



Figura 118. Rombos de seguridad utilizados para identificar riesgos en un laboratorio químico.

	CLAVE	DESCRIPCIÓN		CLAVE	DESCRIPCIÓN
	A	Daño al ambiente		Xi	Irritante
	C	Corrosivo		Xn	Nocivo
	E	Explosivo		O	Oxidante
	I	Inflamable		T	Tóxico

Figura 119. Pictogramas Ejemplo de diagrama de flujo como semáforo de seguridad ecológica.

Con el experimento de adsorción de azul metileno sobre bentonita, descrito previamente en Vargas-Rodríguez y Obaya, 2011, se ejemplifica la forma de realizar el análisis del experimento con base a los principios de la Química Verde y el uso del diagrama de flujo como un semáforo de seguridad ecológica (tabla 5, diagrama 1).

Tabla 68. Análisis desde el punto de vista de la química verde del experimento de cinética de adsorción de azul de metileno sobre bentonita

No.	Observación del principio en el práctica	Cumple
1	La mezcla de los reactantes sólo requiere del volumen equivalente al del volumen de la celda del espectrofotómetro, en este caso 4 mL (semimicro), por lo que la cantidad de residuos se minimiza.	√
2	El fenómeno de adsorción a tiempo infinito (168 h), se lleva a cabo al 100%, por lo tanto el líquido es agua, y el sólido es azul de metileno/bentonita.	√
3	El experimento es eficaz y la metodología seleccionada, presenta toxicidad reducida.	√
4	Reducir la toxicidad de los productos o residuos, pero mantener el objetivo del experimento.	√
5	El avance de la reacción se realizó por métodos fisicoquímicos, eliminando el uso de sustancias auxiliares.	√
6	Todo el experimento se desarrolla a temperatura y presión ambientes, disminuyendo el consumo energético.	√
7	La materia prima no es renovable.	No cumple
8	No fue necesaria la formación de grupos de bloqueo. No aplica este principio.	√
9	No es necesario el uso de un catalizador. No aplica este principio.	√
10	La bentonita es ecoamigable, pero tiene azul de metileno, el cual no es biodegradable.	No cumple
11	El experimento se monitorea en tiempo real.	√
12	Al utilizar azul de metileno en concentración de 4 ppm, se minimizó el riesgo potencial de accidentes químicos.	√

La adsorción de azul de metileno sobre bentonita cumple con diez de los doce principios de la química verde, por lo tanto al diagrama de flujo ecológico le corresponde el matiz RGB: 157, 196, 26. Parte de los residuos son agua por lo tanto el color de fondo tiene el matiz RGB: 79, 174, 50, la otra parte es un adsorbente ecoamigable con azul de metileno, y requiere tratamiento por lo tanto le corresponde el matiz RGB: 255, 237,0, de acuerdo a los códigos propuestos en el presente trabajo (Diagrama 1).

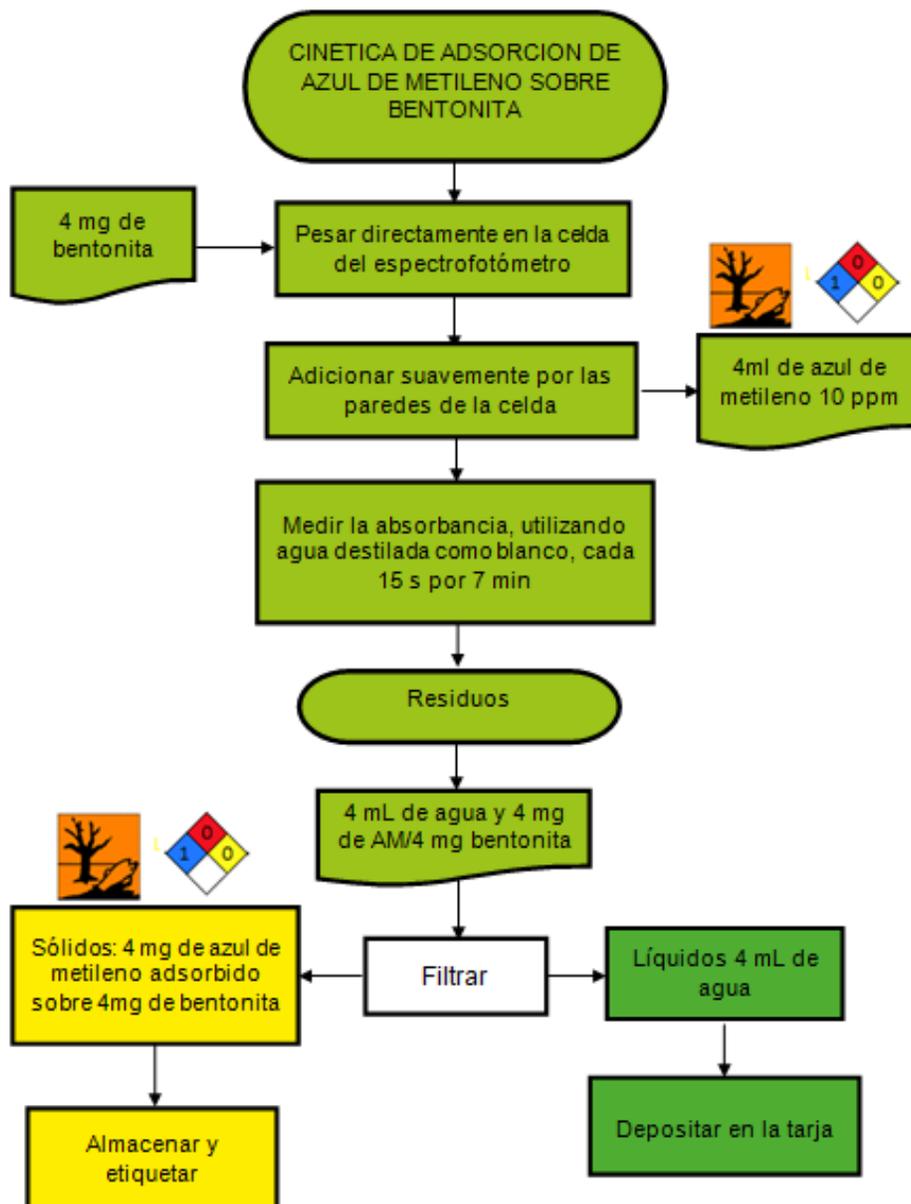


Diagrama 1. Diagrama de flujo como semáforo de seguridad ecológica del experimento de la cinética de adsorción de azul de metileno sobre bentonita.

CONCLUSIONES

Presentamos un Diagrama de Flujo Ecológico para ser usado en la enseñanza aprendizaje de Química Experimental a nivel universitario. Se mostró una serie de 13 colores que se usan como base o fondo, en el diagrama de flujo ecológico y la codificación del color está en función del número de principios de la química verde que cumple el experimento (PQVCE). El diagrama final resulta un instrumento visual como una especie de semáforo que nos indica que tan cerca está el experimento de los principios de la Química Verde.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Jaime Pérez-Huerta y a Raymundo Garduño Monroy por su asistencia técnica. Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIME PE102111 y PAPIIME PE101212.

BIBLIOGRAFIA

- Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York.: Oxford University Press.
- Curzons, A., Constable, D., Mortimer, D., & Cunnigham, V. (2001). So you think your process is green, how do you know? Using principles of sustainability to determine what is green a corporate perspective,. *Green Chemistry*,, 3, 1-6.
- Graedel, T. (2001). Green chemistry as systems science. *Pure Appl. Sci.*, 73 (8), 1243-1246.
- Obaya, A., & Vargas-Rodríguez, Y. M. (2011). La Enseñanza Experimental de la Química desde una Perspectiva Interdisciplinaria y Ecológica. *Química Verde Experimental* ., 27-34. México.: FES-Cuautitlán UNAM.
- Sheldon. (2003).
- Trost, B. (1991). The atom economy: a search for synthetic efficiency,. *Science*, 254: 1471-1477.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., & Obaya, V. A. (2005). Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química y enzimática. México: FES-Cuautitlán UNAM.
- Vargas-Rodríguez, Y., & Obaya, A. (2011). Introducción a Cinética Química y Catálisis Verde. . *Química Verde Experimental* 187-215. México: FES-Cuautitlán UNAM.

Q.41.P. Implementación de prácticas de química verde en el proceso de formación académica de estudiantes de laboratorios de química general y química orgánica en la Escuela de Química de la Universidad Nacional de Costa Rica

Ilena Vega Guzmán, ilenave@gmail.com; Cristina Benavides, cristinabenavidesb@gmail.com; Carmen Mora A, carmorapa@gmail.com; Xinia Vargas, xiniavargas.gonzalez@gmail.com; BQ. José Rodríguez C, jarc389@gmail.com. (+506-2277-3489)

Proyecto de Gestión de Residuos y Reactivos Químicos (PROGERE), Escuela de Química, Universidad Nacional de Costa Rica.

INTRODUCCION

Costa Rica se encuentra actualmente, en una controversia, que ha sido señalada, no solo por los medios de comunicación nacionales sino también por los medios internacionales. Lo cierto es que nuestro país cuenta con una riqueza natural reconocida a nivel mundial, sin embargo, la ausencia de los entes reguladores de las diversas actividades productivas, ha provocado una problemática ambiental asociada a la inadecuada disposición de los desechos, especialmente los peligrosos. (ElPaís.cr., 2013)

A pesar de que en el país existe una vasta normativa para la protección de los recursos naturales y la gestión adecuada de los residuos, tanto ordinarios como peligrosos, sigue dándose un vacío en la gestión que deben de asumir los entes gubernamentales responsables de que dicha normativa se ejecute adecuadamente. Resulta necesario a nivel nacional generar una cultura ambiental que impregne el quehacer de todos los sectores de la población, incluso el sector productivo, que es uno de los que impacta de manera importante los recursos naturales (agua-suelo-aire), generando en algunos casos, no solo residuos ordinarios sino también peligrosos, los cuales contribuyen al deterioro del ambiente.

Desde esta perspectiva un residuo peligroso posee diferentes propiedades químicas y físicas que puede afectar la salud humana y el ambiente, por ejemplo sustancias explosivas, corrosivas, reactivas, tóxicas, inflamables, venenosas, entre otras. El impacto de los residuos depende directamente de su grado de toxicidad y su concentración. (Ruiz, Fernández, Rodríguez, 2001). La producción de los mismos, ha excedido la capacidad de autodepuración del ambiente, permitiendo que la

contaminación se extienda a diferentes matrices, provocando una afectación directa al ser humano. (Estado de la Nación, 2012)

Atendiendo lo anterior, se han desarrollado diferentes ejes de acción que procuran, la mitigación y el control. Son ejemplos de lo anterior, iniciativas tales como:

- ✓ Producción más limpia, desarrollado en 1989 por el PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente en su Programa de la Producción más Limpia)
- ✓ Ecoeficiencia, desarrollado en 1990 por el Consejo Mundial para el Desarrollo Sustentable.
- ✓ Prevención de la contaminación, introducido en la legislación de Estados Unidos en 1990 en el “Acta de Prevención de la Contaminación”

En la actualidad, producto de las gestiones antes indicadas y el desarrollo de tecnologías más amigables con el ambiente, se establece una marcada necesidad de reducir o eliminar el uso las sustancias químicas peligrosas, con la finalidad de utilizar otras que presenten un menor impacto.

Las ideas expuestas logran su asidero conceptual, gracias al aporte de Anastas P, el cual establece con claridad el marco de acción de lo que se denomina Química Verde, indicando lo siguiente:

“La química verde consiste en utilizar compuestos químicos o procesos que sean amigables con el medio ambiente y cuyo uso resulte en una reducción de residuos, procesos de producción más seguros, y reducir (o mejor aún eliminar) la contaminación y el daño ambiental. La química verde fomenta la innovación y promueve la creación de productos que sean sustentables tanto desde el punto de vista económico como el ambiental (EPA, 2008).

Una forma de contribuir con la línea de trabajo que plantea la Química verde es a través de procesos educativos que consolidan un cambio cultural a partir de la implementación de prácticas tendientes a:

- Disminuir la cantidad de reactivos peligrosos.
- Sustituir sustancias que reúnen condiciones de toxicidad alto por otras menos tóxicas y que permiten el cumplimiento de los objetivos deseados.
- Buscar técnicas de laboratorio que demanden un uso racional de los recursos.

METODOLOGIA

Ante esta nueva manera de acceder a los procesos químicos surge en la Escuela de Química de la Universidad Nacional de Costa Rica, un proyecto para la implementación de los principios de la Química Verde. Se opta por renunciar a prácticas de trabajo no

amigables con el ambiente, por acciones en donde el compromiso personal y ambiental sea el eje de trabajo. Se vuelve la mirada a la seguridad en el trabajo de laboratorio, construyendo los materiales necesarios para que los estudiantes conozcan en detalle las características que presentan las sustancias químicas que utilizan, se formulan prácticas de laboratorio que consideran:

- El desarrollo de experiencias de laboratorio en temas fundamentales para la comprensión del contenido químico.
- El énfasis en el desarrollo de destrezas experimentales por parte de los estudiantes.
- La utilización de sustancias con bajas concentraciones.
- El uso de disoluciones de bajas concentraciones.
- La reducción en el uso de reactivos químicos.
- La incorporación de preguntas que obliguen a la reflexión por parte del estudiante, en relación con aspectos específicos en los procedimientos de las prácticas de laboratorio.
- El favorecer la producción de productos químicos sencillos, que motiven al estudiante al conocimiento químico, de manera que le permita relacionar los contenidos académicos con aspectos prácticos y cotidianos.

Además, dentro de las acciones, se promueve la segregación de residuos por familias, de manera que, los estudiantes desechen los diferentes materiales de acuerdo con la naturaleza química de estos, lo anterior con el fin de facilitar la recuperación o tratamiento posterior.

En un inicio, se realizó una revisión de los manuales de laboratorio de las Cátedras de Química General y de Química Orgánica, con el fin de determinar las prácticas críticas. Para esto, se confeccionó e implementó una Matriz de Evaluación de Riesgo, la cual define la importancia de las prácticas en términos de peligrosidad de las sustancias químicas utilizadas, de cantidades generadas y de las concentraciones obtenidas. (Rodríguez, González, Mora, & Solís, 2013)

Las prácticas identificadas como críticas, se sometieron a un análisis con el propósito de eliminarlas o cambiarlas en los manuales de laboratorio vigentes, por citar ejemplos de lo anterior, se tiene que la práctica de Extracción de los Pigmentos de la Espinaca y la de Cromatografía del Achiote, del curso de Química Orgánica, se reemplazaron por la práctica de Extracción de los Componentes de un fármaco. También la síntesis de la nitroacetanilida tradicional se cambió por una síntesis verde utilizando microondas. Este cambio permitió la reducción de residuos orgánicos y el reemplazo de sustancias peligrosas, manteniendo los contenidos académicos pilares en estos temas.

Para los laboratorios que pertenecen a la Cátedra de Química General, se elaboró un libro enfocado en los principios de la Química Verde, que agrupa veintisiete prácticas de laboratorio, debidamente validadas. Esta ponencia analiza algunos de los cambios más significativos en las prácticas de laboratorio de ambas cátedras, así como la importancia de la formación de profesionales en la disciplina Química que asuman el

reto y compromiso de reducir sus impactos ambientales en cada una de las actividades que ejecuten.

RESULTADOS Y DISCUSION

De las prácticas de laboratorio calificadas como críticas por la Matriz, se discutirán tres de las prácticas validadas e implementadas en la Escuela de Química, dos de la Cátedra de Química Orgánica y una de Química General.

Cátedra de Química Orgánica

Práctica de Sustitución Electrofílica Aromática: Nitración de la Acetanilida con microondas.

La práctica de Sustitución Electrofílica Aromática, utilizada en los laboratorios de Química Orgánica II y Biorgánica, se clasificó como crítica según la Matriz de Evaluación de Riesgo. Esta síntesis produce 60,6 g de *orto* y *para*-nitroacetanilida, del cual se utiliza solamente 2,0 g para realizar su recristalización con etanol y el punto de fusión de la *para*-nitroacetanilida aislada, por lo que se desecha el 96,7 % del producto sintetizado (mezcla de *orto*- y *para*- nitroacetanilida), generando una mayor cantidad de residuos químicos que posteriormente deben disponerse de forma especial, implicando un costo adicional por parte de la Escuela de Química y un uso desproporcionado de reactivos.

La síntesis tradicional, requiere de una mezcla de ácido nítrico y de ácido sulfúrico que es muy corrosiva, implicando un riesgo potencial a la salud de los estudiantes que realizan la práctica. La mezcla ácida es adicionada utilizando un embudo de extracción al recipiente de reacción, por lo que los estudiantes durante toda la síntesis se exponen a los vapores generados.

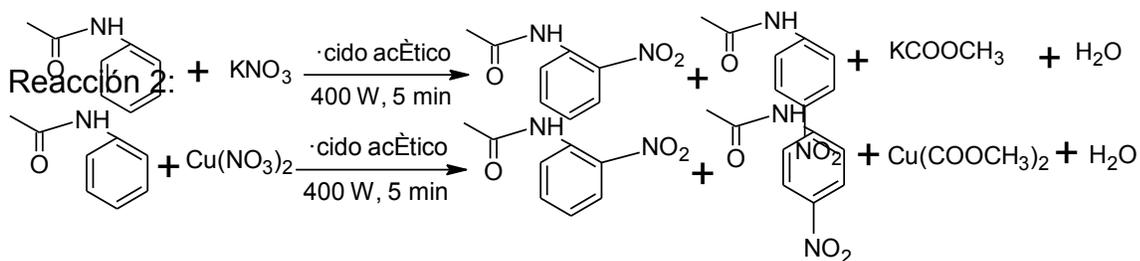
Por las desventajas mencionadas, se sustituyó la síntesis de nitración de la acetanilida por una síntesis verde utilizando energía de microondas. El uso de microondas es uno de los métodos no convencionales que se han desarrollado en la síntesis orgánica, con el fin de que sean amigables con el ambiente y el ser humano (Yadav, Mande, & Ghalsasi, 2012); (Miranda, 2010). Esta síntesis mostró resultados reproducibles en un horno de microondas fijado en 400 W durante 5 minutos.

Si se compara el tiempo de reacción de la práctica convencional, que normalmente se realizaba en 35 minutos, con la nueva propuesta, se obtuvo una reducción significativa, ya que esta se realiza en 5 minutos. Dicha disminución es una de las ventajas que presenta la síntesis asistida por microondas. (Miranda, 2010). Otra ventaja en este tipo de síntesis, es que se evita el uso de volúmenes grandes de disolventes y de reactivos.

Por ejemplo, en la síntesis desarrollada, se utilizó 1,4 g de acetanilida, obteniendo una disminución del 80% respecto a la síntesis convencional, además se requiere de 5 mL de ácido acético, el cual es un disolvente con la propiedad de adsorber efectivamente la radiación de microondas (Yadav, Mande, & Ghalsasi, 2012).

En la práctica se utilizan como agentes nitrantes el nitrato de potasio y el nitrato de cobre II, los subproductos generados fueron el acetato de cobre y el acetato de potasio; y la mezcla de productos de orto- y para- nitroacetanilida (ver reacciones 1 y 2). Por extracción con acetato de etilo y concentración de la fase orgánica en un rotavapor, se obtuvo un sólido de color amarillo pálido que corresponde a la mezcla de orto- y para-nitroacetanilida.

Reacción: 1



De ambos agentes nitrantes, se eligió el nitrato de potasio, ya que al disponerse el residuo de acetato de cobre, el cobre II puede cambiar su estado de oxidación transformándose a Cu VI, el cual representa grandes riesgos a la salud así como al medioambiente. Por el contrario, el potasio puede disponerse más fácilmente. (MSDS Cu(NO3)2, MSDS KNO3)

La mezcla de *orto* y *para*-nitroacetanilida, producto de la reacción 1, se recrystalizó con etanol caliente y posteriormente se determinó el punto de fusión de la *para*-nitroacetanilida purificada, obteniendo un valor experimental de 213,5 °C, con un 0 % de error, ya que el valor teórico es de 213 a 215 °C. (MSDS *p*-nitroacetanilida)

La síntesis de microondas validada, se puso a prueba con un grupo piloto de laboratorio, para compararla con la síntesis tradicional. La relación en la reducción de desechos se muestra en el gráfico 1. Aquí se compara, por medio de barras, el volumen de desechos líquidos generados en la práctica verde propuesta y la tradicional. Dicha gráfica señala una disminución significativa, que corresponde a un 98,8 % en mililitros, demostrando otra de las ventajas que presenta esta síntesis y el cumplimiento del principio de la Química Verde de evitar o reducir la producción de residuos.

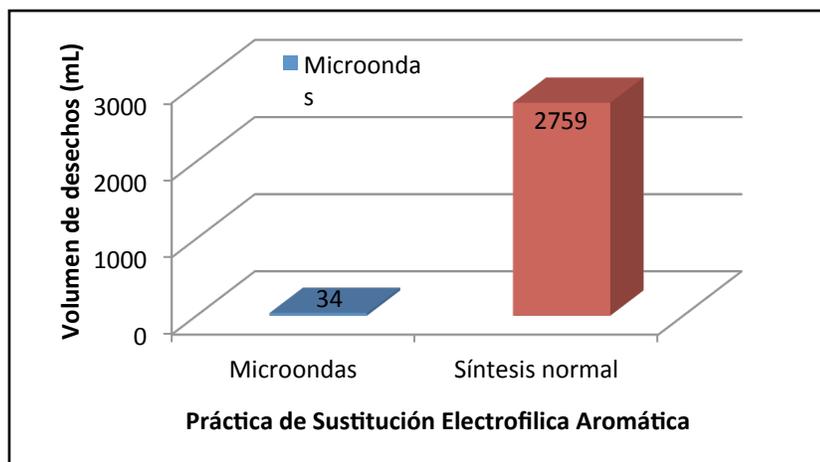


Gráfico 3. Comparación de volumen de desechos entre la práctica tradicional y la propuesta utilizando microondas para la Sustitución Electrofilica Aromática de la Nitroacetanilida.

Práctica de Extracción de los Componentes de un Fármaco.

En los laboratorios de Biorgánica y Química Orgánica I, se realizan dos prácticas calificadas como críticas: la Extracción de los Pigmentos de la Espinaca y la Cromatografía de los Pigmentos del Achiote. Ambos ensayos fueron reemplazados por la Extracción de los componentes activos (cafeína, acetaminofén y aspirina) de una mezcla de fármacos (mezcla de Cafiaspirina® y paracetamol) (Kevin, 2011).

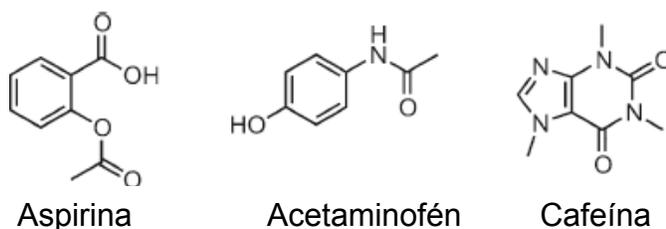


Figura 120. Componentes activos de una mezcla de fármacos (Cafiaspirina® y paracetamol)

En las prácticas tradicionales las sustancias nocivas como el metanol, ciclohexano y el cloroformo, se utilizaban como disolventes, estos se sustituyeron por disolventes acuosos como el fosfato ácido de potasio, cloruro de sodio e hidróxido de sodio. (Kevin, 2011).

En la extracción de los componentes de una mezcla de fármacos, los desechos de los disolventes acuosos solo requieren previa neutralización para su disposición final. En el caso del éter etílico, que es el único disolvente orgánico utilizado, fue evaporado con el

fin de concentrar y separar el último componente activo de la mezcla, por lo que no se generan desechos.

En el gráfico 2 se muestra la comparación de las prácticas convencionales y la propuesta, en términos de generación de desechos líquidos. Tanto en la etapa de extracción como en la de cromatografía, se observa una reducción de desechos de un 60% y de un 32%, respectivamente. Este resultado indica el cumplimiento de dos de los principios de la Química Verde: la disminución de los desechos generados y la sustitución de disolventes contaminantes por disolventes acuosos. (Anastas & Eghbali, 2010)

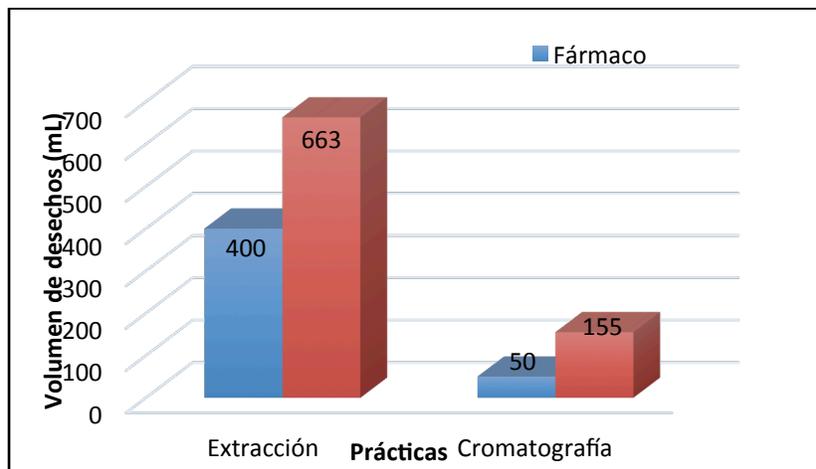


Gráfico 4. Desechos generados (mL) en dos grupos de laboratorios piloto en la práctica de extracción y cromatografía tradicional (Extracción de los Pigmentos de la Espinaca y Cromatografía de los colorantes del Achiote) y la propuesta verde (Extracción y cromatografía de los Componentes de un Fármaco).

La cromatografía de capa fina (ccf) realizada a los componentes del fármaco (gráfico 2), genera 50 mL de residuos de disolventes orgánicos (hexano y el éter etílico), sin embargo la práctica tradicional generaba 155 mL de una mezcla de éter de petróleo, ciclohexano, cloroformo y acetona. Estos disolventes orgánicos presentan un mayor grado de peligrosidad para el ambiente y la salud de los estudiantes.

La práctica de Extracción y Cromatografía de los Componentes de un Fármaco, además de cumplir con principios de la Química Verde, anteriormente mencionados, permitió incluir los conceptos pilares que son evaluados por los docentes en las prácticas críticas, que corresponden a la técnica de extracción líquido-líquido y a la cromatografía de capa fina.

Cátedra de Química General

En La Cátedra de Química General se elaboró un libro de prácticas de laboratorio con un enfoque de Química Verde que versan sobre temáticas acordes con cursos básicos

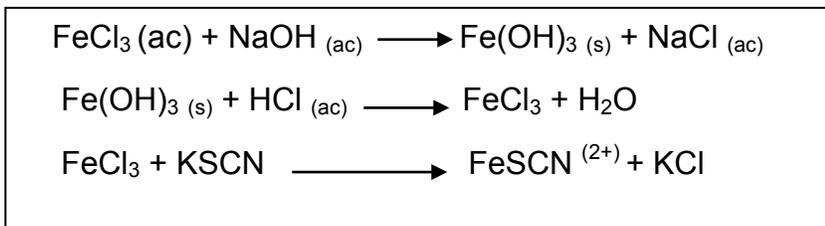
de Química General de Educación Superior. Dentro de las prácticas se analizará en detalle la Marcha analítica cualitativa.

Identificación de los cationes Ca^{2+} , Fe^{3+} y NH_4^+ en una muestra incógnita.

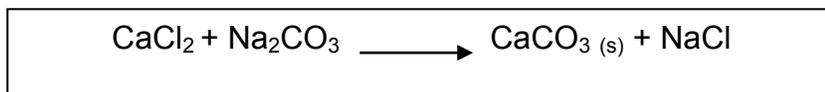
La práctica tradicional que se realiza en los laboratorios de Química General es la de Análisis e identificación cualitativa de los cationes Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} en una mezcla, en la cual las reacciones que se realizan producen residuos peligrosos y de toxicidad significativa como lo son el AgCl , el PbCrO_4 y un precipitado negro de Hg elemental (MSDS AgCl , MSDS PbCrO_4 , MSDS Hg). En la propuesta de Química Verde, los cationes a determinar son sustituidos por Ca^{2+} , Fe^{3+} y NH_4^+ . Para su aislamiento e identificación individual se realizaron reacciones químicas específicas que generaran productos de menor toxicidad e impacto ambiental.

Para la identificación y separación del Fe^{3+} se hizo reaccionar con NaOH y se obtuvo un precipitado de hidróxido de hierro (III) que presenta tonalidad amarilla (reacción 3), el cual se disuelve con ácido, para posteriormente generar un complejo con el tiocianato de color rojo vino. Una vez eliminado e identificado el ión hierro (III), se precipita el ión calcio utilizando carbonato de sodio generando un precipitado blanco de CaCO_3 que permite la identificación de este catión (reacción 4).

Reacción 3:

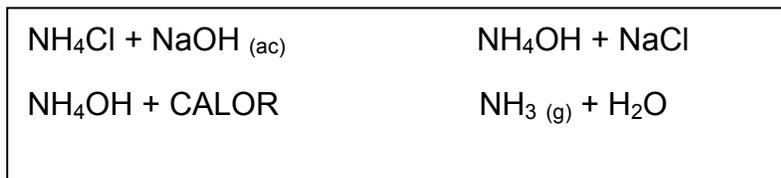


Reacción 4:



Por último en la reacción 5, se muestra como el ion amonio se desprotona con NaOH y la aplicación de calor formando amoniaco, cuya solubilidad disminuye en medio básico, favoreciendo su transferencia a la fase gaseosa para su identificación utilizando papel tornasol.

Reacción: 5



Los productos de estas reacciones (3, 4 y 5) presentan una menor toxicidad facilitando su disposición final, y permitiendo el cumplimiento del principio de la química verde que busca reemplazar reacciones que generan productos que contienen metales pesados como el Hg, Pb y Ag, utilizados en la práctica tradicional (Navas, Calvo, Fonseca, Quesada, & Madrigal, 1998.). Anudado a esto, en el gráfico 3 se muestra que la nueva propuesta permite generar una disminución significativa en el volumen de residuos de un 84 %, cumpliéndose otro principio de la química verde.

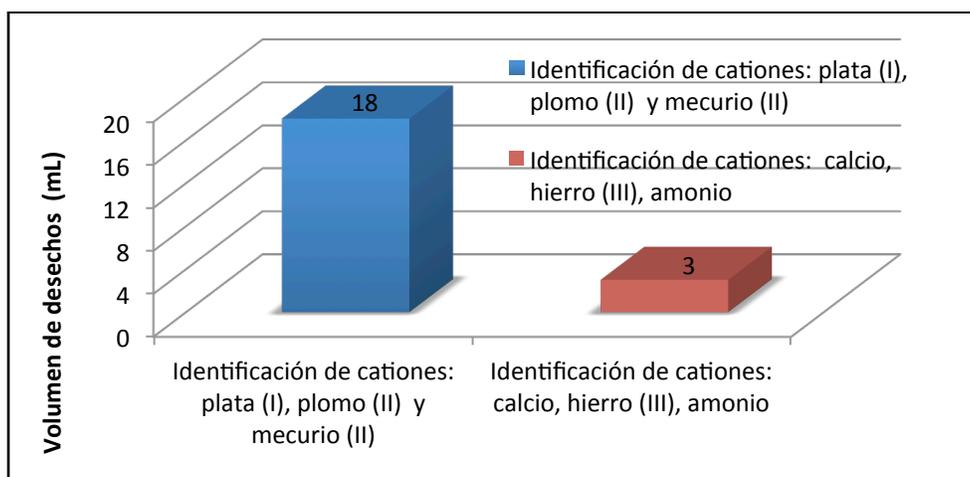


Gráfico 5. Comparación de desechos generados (mL) en la práctica de Análisis de cationes convencional y la nueva propuesta.

CONCLUSIONES

La puesta en práctica de experiencias de laboratorio en donde se utilizan reactivos que causan menor impacto al ambiente y la generación de menores cantidades de residuos, ha posibilitado que la planta de tratamiento de la Universidad Nacional, mejore su eficiencia.

La implementación de prácticas de Química Verde en la Escuela de Química de la Universidad Nacional, permite la reducción de costos en cuanto a la adquisición de reactivos y disposición final de desechos peligrosos, así como la promoción de una cultura ambiental en los estudiantes y docentes.

La nitración de la acetanilida utilizando como energía alternativa el microondas, permitió realizar una síntesis orgánica verde fácil, rápida y de bajo costo. Adicionalmente, esta práctica logró que los estudiantes entendieran el mecanismo de reacción de la nitración, y pusieran en práctica técnicas de recristalización y punto de fusión para la verificación del producto obtenido. Con la implementación de la práctica de extracción de los componentes activos de una mezcla de fármacos, se sustituyeron sustancias orgánicas peligrosas por compuestos acuosos, y además se disminuyó la cantidad de desechos, permitiendo cumplir con los principios de la Química Verde al aplicar la técnica de extracción líquido-líquido y la cromatografía de capa fina.

La práctica de Identificación de los cationes Ca^{2+} , Fe^{3+} y NH_4^+ en una muestra incógnita, se constituye en una opción novedosa que permite la identificación cualitativa de cationes, utilizando sustancias químicas que reúnen bajos niveles de toxicidad. Además se implementan técnicas de laboratorio necesarias en un perfil de salida para estudiantes que egresan de los cursos de Química General.

BIBLIOGRAFIA

(s.f.). Recuperado el 15 de 09 de 2013, de <http://www.aqa.org.ar/iyq1.htm>

EIPaís.cr. (2013). *Alerta ambiental en Costa Rica por el día de la Tierra*. Recuperado el 12 de 09 de 2013, de Diario digital EIPaís.cr.: www.elpaís.cr/frontend/noticia_detalle/1/80453

Accesado: 29 de octubre, 2. (s.f.). Recuperado el 29 de 10 de 2013, de http://www.unep.org/greeneconomy/Portals/88/documents/ger/GER_synthesis_s_p.pdf.

Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301–312. .

Andraos, J., & Dicks, A. (2012). Green chemistry teaching in higher education: a review of effective practices. *Chem. Educ. Res. Pract.*, 13, 69–79.

Cabildo, M., Cornago, M., & otros., y. (2006). *Procesos Orgánicos de Bajo Impacto Ambiental. Química Verde*. Universidad nacional de Educación a Distancia. . *Primera Edición*.

Calvo, M., Carballo, F., Villegas, L., Vargas, X., & Borbón, H. (2011). *Manual de laboratorio de Química Orgánica*. Heredia, Costa Rica: Universidad Nacional.

EPA, E. P. (2008). Obtenido de <http://www2.epa.gov/green-chemistry>

Estado de la Nación. (2012). *XVII Informe del Estado de la Nación. Estado de la Nación y Desarrollo Humano. Capítulo 4*.

- Kevin, D. (2011). Revell Separation of the Components of a Commercial Analgesic Tablet: A Two-Week Sequence Comparing Purification by Two-Base Extraction and Column Chromatography, Murray State University, United States,. *J. Chem. Educ.*, 88, 1413–1415.
- Miranda, R. (2010). *Prácticas de Laboratorio de Química Orgánica Verde*. Editorial Tecnológica de Costa Rica.
- MSDS Cloruro de plata. (s.f.). Recuperado el 05 de 09 de 2013, de <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927255>
- MSDS Cromato de plomo . (s.f.). Recuperado el 05 de 09 de 2013, de <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927205>
- MSDS Mercurio elemental. (s.f.). Recuperado el 05 de 09 de 2013, de <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927224>
- MSDS Nitrato de cobre (II). (s.f.). Recuperado el 05 de 09 de 2013, de <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927142>
- MSDS Nitrato de potasio. (s.f.). Recuperado el 05 de 09 de 2013, de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/101a200/nspn0184.pdf>
- MSDS p-nitroacetanilida. (s.f.). Recuperado el 05 de 09 de 2013, de <http://www.sigmaaldrich.com>
- Navas, M., Calvo, R., Fonseca, M., Quesada, J., & Madrigal, A. (1998.). *Manual de Laboratorio de Química General I*. Heredia, Costa Rica: Universidad Nacional.
- Rodríguez, J., González, A., Mora, C., & Solís, C. (2013). Control Banding para desechos: una matriz para la comparación rápida y simple del impacto sobre el ambiente de los desechos que contienen sustancias químicas. *Revista Uniciencia*, 27, 1, 140-155.
- Ruiz, G., Fernández, J., & Rodríguez, R. (2001). Residuos peligrosos: grave riesgo ambiental. *Revista Avance y perspectiva*,, vol 20, 151-158.
- Yadav, U., Mande, H., & Ghalsasi, P. (2012). Nitration of Phenols Using Cu(NO₃)₂: Green Chemistry Laboratory Experiment, The M. S. University of Baroda, Vadodara 390 002,, . *India. J. Chem. Educ.* , 89, 268–270.

Q.42.P. Análisis de la remoción en continuo del colorante rojo básico 46 sobre cascarilla de arroz

Katherine Velilla¹, Anderson Moreno², Angelina Hormaza³

^{1, 2, 3} Grupo de investigación en Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos, SIRYTCOR. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Carrera 59 63-20. Bloque 16-316, Medellín, Colombia

mkvelillag@unal.edu.co, amorenosan@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCION

A causa de los elevados costos que usualmente demandan los tratamientos convencionales de aguas coloreadas, la mayoría de las industrias causantes de este tipo de contaminación no prestan la atención pertinente a este problema ambiental, descargando dichos efluentes sin tratamiento previo alguno. La coloración de efluentes afecta gravemente el paso de la luz a través del agua y, por ende, obstaculiza el desarrollo normal de la vida acuática afectando el proceso fotosintético de la fauna acuática. Adicionalmente, dichos colorantes generan inconvenientes secundarios como el deterioro estético, efectos cancerígenos y mutagénicos.

Para la remoción de los colorantes de tales aguas de desecho, se han desarrollado varios métodos, entre los cuales se encuentra la adsorción, electrolisis, floculación y oxidación. Sin embargo, entre estos, la adsorción posee la prelación de ser un procedimiento eficiente, económico y de fácil uso. Es por tal, que como solución a dicha problemática, se propone la metodología de adsorción con materiales alternativos, de bajo costo, fácil obtención y alta efectividad en la remoción de los distintos colorantes. Tales características son exhibidas por los residuos agroindustriales los cuales, además de poseer una alta disponibilidad, cuentan con la favorabilidad del impacto ambiental al aprovechar el material de desecho (Zhang, y otros, 2011).

En la presente investigación, se estudió las propiedades adsorbentes de la cascarilla de arroz (CA) para la remoción del colorante Rojo Básico 46, (RB46) como adsorbente alternativo y de bajo costo. Para esto, se llevó a cabo un proceso en fase continua con el propósito de determinar los parámetros más adecuados que permitan alcanzar una remoción eficiente de dicho contaminante. Se evaluó el efecto de altura del lecho, analizando la información mediante el modelo de Thomas no lineal como herramienta para predecir el avance y los parámetros apropiados para el escalamiento del proceso.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó como material adsorbente el residuo agrícola de la cascarilla de arroz (CA), la cual fue molida, lavada y clasificada para seleccionar el tamaño de partícula entre 0.3 y 0.5 mm. Las soluciones de RB46 se prepararon a 200 ppm en agua destilada, manteniendo una relación másica entre el colorante y la sal de 1:100 en peso respectivamente (tomada por estimaciones recomendadas para la tinción de prendas de uso doméstico). El pH de la solución se ajustó con ácido clorhídrico (1M) y/o hidróxido de sodio (1M) hasta un valor de pH 9.0, dado que estudios preliminares mostraron más altas remociones en el intervalo entre 5.0 a 9.0, siendo levemente mayor a un pH de 10.0 y 11.0 (Aleján, Hormaza, & Álvarez, 2011).

Los experimentos de adsorción con flujo continuo se desarrollaron en una columna de vidrio de 50 cm de largo y 2,5 cm de ancho, en la cual la cascarilla de arroz fue empaquetada según la altura deseada. La velocidad de entrada de la solución fue ajustada mediante el uso de una bomba peristáltica y un medidor de flujo. La concentración de RB46 en el efluente fue analizada periódicamente a través de espectrofotometría ultravioleta-visible, en un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35.

El experimento fue realizado para tres alturas de lecho: 6.5 cm (10 g), 12.0 cm (20g) y 19.5 cm (30g), a un flujo de 10 ml min^{-1} , cuyos resultados fueron ajustado y analizados mediante el modelo de Thomas.

El modelo de Thomas es el más usado para la determinación teórica de la evolución del proceso de adsorción en columnas. La expresión para este modelo está dada por:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_o x}{v} - k_{Th}C_o t\right)}$$

Donde k_{Th} ($\text{ml min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) es la constante de velocidad de Thomas; q_o (mg g^{-1}) es la cantidad de RB46 absorbido en el equilibrio por g de adsorbente; x (g) es la cantidad de adsorbente en la columna; v (ml min^{-1}) la velocidad de flujo del efluente; C_o (mg l^{-1}) la concentración inicial de la solución de RB46; C_t (mg l^{-1}) la concentración del efluente en un tiempo t (min). El coeficiente cinético k_{Th} y la capacidad de adsorción de la columna q_o son constantes determinadas mediante una gráfica de C_t/C_o contra t , usando una regresión no lineal (Hang, y otros, 2008).

Los valores para el error estadístico (SS) se obtienen a partir de la siguiente fórmula:

$$SS = \sqrt{\frac{[(C_t/C_o)_{cal} - (C_t/C_o)_{exp}]^2}{n}}$$

En conjunto con el SS se analizó el valor del coeficiente de ajuste (R^2) [4].

RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos obtenidos experimentalmente fueron ajustados al modelo de Thomas mediante regresión no lineal. Los resultados para las diferentes constantes obtenidas en cada experimento, el error (SS) y el ajuste (R^2) se muestran en la Tabla 1.

Tabla 69. Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción de RB46 en CA para el proceso en continuo a varias alturas de lecho.

Z (cm)	Co (g l ⁻¹)	V (ml min ⁻¹)	Modelo de Thomas			
			k_{Th} (ml min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_o (mg g ⁻¹)	SS	R^2
6,5	200	10	0,0886	23,6942	0,0838	0,9365
12	200	10	0,0392	24,6633	0,1108	0,8720
19,5	200	10	0,0168	36,0352	0,1247	0,8484

Analizando los datos presentados en la Tabla 1, se puede observar la tendencia de las constantes del modelo trabajado; así, es evidente que la constante cinética k_{Th} disminuye al aumentar la altura del lecho, mientras que q_o va en aumento. Dado que la constante cinética indica la velocidad de transferencia de masa del colorante al adsorbente, es indicado decir que a menor k_{Th} hay una reducción de la velocidad de transferencia, entendiéndose esto como mayor tiempo de contacto entre la solución de RB46 y la CA, permitiendo que las moléculas de colorante se adsorban mejor sobre la superficie del adsorbente. Esto último se ve reflejado en el aumento de q_o con el aumento de Z, mostrando una mayor capacidad de carga de colorante por gramo de adsorbente.

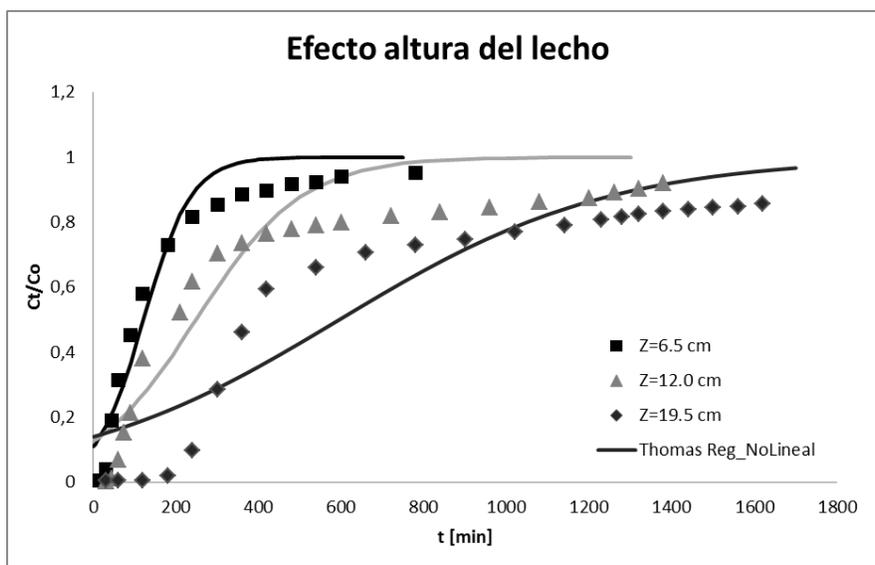


Figura 121. Curva de avance para la remoción de RB46 en CA.

En la Figura 1 se observa como la pendiente de la curva de ruptura es menor al incrementar la altura del lecho, donde tal pendiente representa la zona de transferencia de masa. Una pendiente más inclinada, indica que la transferencia de masa se está dando en un rango de tiempo más prolongado (menor k_{Th}) lo cual, como ya se mencionó anteriormente, implica un mayor tiempo de contacto del colorante con la CA. Además, al tener mayor cantidad de CA en un lecho de mayor altura, hay un incremento en el área superficial del adsorbente, lo cual otorga más sitios activos para la adsorción y por ende mayor capacidad de remoción de RB46.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran un correcto ajuste con errores bajos para los datos experimentales con el modelo de Thomas, lo cual permite su uso para la simulación y escalamiento del proceso en continuo, con miras a buscar alternativas para futuras aplicaciones a nivel industrial.

BIBLIOGRAFIA

- Alemán, A., Hormaza, A., & Álvarez, M. (2011). Remoción de rojo básico de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de la cascarilla de arroz. *Producción + Limpia* 6, 66-75.
- Han, R., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y., & S. J. (2007). Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of hazardous materials* 145, 331-335 .
- Hang, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., & Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource technology* 99, 2938-2946.
- Zhang, W., Dong, L., Yan, H., Li, L., Jiang, Z., Kan, K., . . . Cheng, R. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal* 173, 429-436 .

Q.43.P. Oxidación electroquímica para el tratamiento de agua residual de la industria textil usando ánodos de Ti/PtPb (1%) Ox y Ti/PtPd (10%)Ox

Teresa Zayas^{1,2}, Maritza Morales¹, Antonio Rivera³, Leonardo Salgado⁴

¹Posgrado en Ciencias Ambientales, ²Centro de Química, ³Centro de Investigaciones en Ciencias Microbiológicas del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. A.P. 1613, Puebla (72000) México. tzayasp@hotmail.com:
lsj@xanum.uam.mx

⁴Depto. de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. A.P. 55-534, México D.F. (09340) México.

INTRODUCCION

La industria textil es una de las ramas industriales que produce alto índice de contaminación ambiental ya que emplea una gran cantidad de agua, principalmente, en las operaciones de lavado y teñido (Giavazzi, 2000). El proceso de teñido es el que produce mayor contaminación debido a que requiere el uso no solamente de colorantes, sino también de varios productos especiales auxiliares de teñido, que permiten mejorar la calidad del teñido, la suavidad, la firmeza, la textura, estabilidad dimensional, resistencia a la luz, al lavado, etc. El uso de colorantes en la industria textil provoca que las aguas residuales presenten altas concentraciones de colorantes entre otros productos químicos como pueden ser gomas, sales, humectantes, grasas, espesantes, adhesivos, peróxidos, clorados, silicatos, bases, ácidos, fosfatos, almidón, mordente, acondicionadores, antiespumantes, ceras, colorantes y pigmentos (Gilbert, 2002). Los colorantes textiles consisten de estructuras químicas complejas con sustituyentes que incluyen halógenos, grupos sulfo, azo o nitro; muchos de dichos compuestos son difíciles de degradar por métodos biológicos o fisicoquímicos y por tanto, cuando las descargas de agua residual son vertidas a los cuerpos de agua, los colorantes textiles tienden a persistir en el medio ambiente, provocando la acumulación en los organismos dentro de las cadenas alimenticias (Tortora, Funke, Case, & Casali, 2000) por tal razón, las aguas residuales de la industria textil son consideradas altamente contaminantes. Las investigaciones sobre tratamiento de aguas residuales de la industria textil persiguen obtener una alta eficiencia en la depuración del efluente a bajo costo. La oxidación electroquímica de materia orgánica usando ánodos tipo dimensionalmente estables ha sido aplicada con éxito en la depuración de diferentes efluentes contaminados. Los ánodos tipo dimensionalmente estables (ADE) están constituidos por un soporte de titanio recubierto por óxidos de metales nobles, por lo tanto, la composición química de los ánodos ADE es un factor determinante en el proceso de oxidación. Se ha informado sobre estudios de degradación de compuestos orgánicos con ánodos de: $Ti/Ir_{0.3}Ti_{0.7}O_2$; $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ y $Ti/Ir_{0.2}Ru_{0.2}Ti_{0.6}O_2$ (Motheo &

Pinhedo, 2000); Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ (Rajkumar, Guk Kim, & Palanivelu, Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment., 2006); IrO₂/TaO₂/RuO₂ (Karuppiah & Raju, 2009). En este trabajo se evalúa la eficacia del proceso de oxidación de dos ánodos de diferente composición: Ti/PtPb(1%)Ox y Ti/PtPd(10%)Ox en un efluente que proviene del proceso de teñido y estampado de una industria textil que contiene colorantes dispersos. La evaluación del proceso de electrooxidación del agua residual se realizó mediante medidas de Absorbancia, determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT) y análisis microbiológicos por la prueba de difusión en disco antes y después del tratamiento.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Agua residual de la industria textil

El agua residual utilizada en este trabajo proviene de una industria textil ubicada en el Parque Industrial en la ciudad de Puebla, México. Los parámetros característicos del agua residual cruda se muestran en la Tabla 1.

Tabla 70. Características del agua residual

Parámetros	Agua Residual
pH	6.7
Conductividad	0.42 mS
SDT	250 mg/L
DQO	245 mg/L
Color	24.9 m ⁻¹
Turbidez	54.0 UNF
Absorbancia: 0.270	λ = 428.8 nm

Proceso electroquímico

El sistema electroquímico consistió de una celda electrolítica de 150 mL. El volumen de muestra en todos los experimentos fue de 100 mL. Los electrodos (ánodo y cátodo) fueron introducidos verticalmente dentro de la celda con una distancia de separación entre ambos electrodos de 3 mm y conectados a una fuente de poder externa (DS-304M, marca Zurich) y un multímetro (Steren, modelo MUL-500). Los electrodos utilizados fueron: a) ánodo TiPtPb(1%) o b) ánodo Ti/PtPd(10%)Ox y como cátodo Ti/RuO₂. El cloruro de sodio (NaCl) fue utilizado como electrolito soporte para aumentar la conductividad eléctrica del agua residual. Las variables de estudio fueron la

diferencia de potencial de celda, el tiempo de electrolisis, la concentración de electrolito y pH de la solución. Los espectros UV-vis de las muestras de agua residual fueron registrados antes y después del tratamiento electroquímico. La eficiencia de remoción de color fue determinada a partir del máximo de absorbancia a la longitud de onda, $\lambda = 428.8$ nm. La variación en la demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) fue utilizada como un indicador de la remoción de materia orgánica.

Análisis microbiológico por la prueba de difusión en disco

Se utilizó la técnica de siembra por mezcla-vertido en agar, colocando 100 μ L de muestra de agua tratada o sin tratar más 10 mL de agar Infusión Cerebro Corazón (ICC) de Bioxon, dejándose enfriar e incubándose a 37 °C durante 48 horas. En seguida se realizó el examen microscópico de crecimiento microbiano en la cepa bacteriana. La identificación del crecimiento microbiano presentes en las muestras de agua se realizó con el medio CHROMagar™ Orientation.

RESULTADOS Y DISCUSION

Espectro UV-Vis de agua residual cruda

El espectro de absorción UV-Vis de agua residual cruda se muestra en la Figura 1, donde se observa que en la región de 800 a 350 nm predomina una banda de absorción con un máximo a 0.270 a 428.8 nm, responsable del color amarillo del efluente; en la región de 350 a 200 nm la absorbancia se incrementa debida a las transiciones electrónicas de los colorantes presentes en solución. La absorbancia en 428.8 nm fue utilizada como referencia para evaluar la remoción de color del efluente.

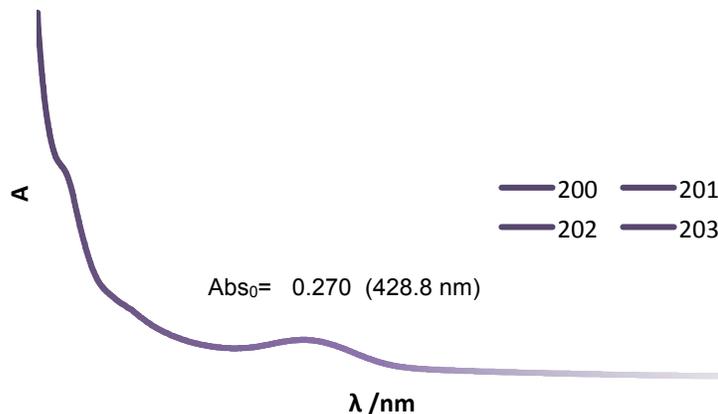


Figura 122. Espectro UV-vis del agua residual cruda de una industria textil.

Oxidación electroquímica del agua residual de la industria textil

Selección y efecto de la composición del ánodo tipo dimensionalmente estables (Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x).

La Figura 2 muestra las curvas de la variación de absorbancia a la longitud de onda en 428.8 nm en función del tiempo de electrolisis para los ánodos tipo dimensionalmente estables: Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x. Las curvas A vs $t_{(min)}$, muestran que la absorbancia en 428.8 nm disminuye con el incremento en el tiempo de electrolisis con ambos ánodos, lo cual implica que el color en las muestras disminuye, sin embargo, con el ánodo de Ti/PtPd(10%)O_x el color disminuye con mayor rapidez a partir de los primeros 5 min y la absorbancia es prácticamente constante a partir de 10 min de electrolisis con valores del orden de 0.027. Para el ánodo de Ti/PtPb(1%)O_x la absorbancia en 428.8 nm disminuye con menor rapidez y solo a partir de 30 min de electrolisis alcanza valores cercanos con aquellos obtenidos con el ánodo Ti/PtPd(10%)O_x, como se observa en la Figura 2 (a).

La variación de la DQO en muestras de agua residual de la industria textil con el tiempo de electrolisis para ambos ánodos (Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x) se muestra en la Figura 2 (b). La DQO disminuye con el incremento en el tiempo de electrolisis en ambos electrodos, sin embargo, es con el ánodo de Ti/PtPd(10%)O_x que se obtiene una mayor reducción de la DQO, en este caso la DQO es prácticamente abatida a partir de 45 min de electrolisis como se observa en la Figura 2 (b), mientras que con el ánodo de Ti/PtPb(1%)O_x el valor más bajo que se obtiene en DQO es de 142 mg/L, lo cual representa un 57% de la remoción de la DQO. De acuerdo con el comportamiento observado en la variación de la absorbancia y de la DQO con el tiempo de electrolisis, es claro que el ánodo constituido por Ti/PtPd(10%)O_x tiene mayor capacidad de remover color y DQO en el agua residual.

La variación del Carbono Orgánico Total (COT) en agua residual de la industria textil sometidas a electrooxidación con los ánodos (Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x) a diferentes tiempos de electrolisis se muestra en la Figura 2 (c).

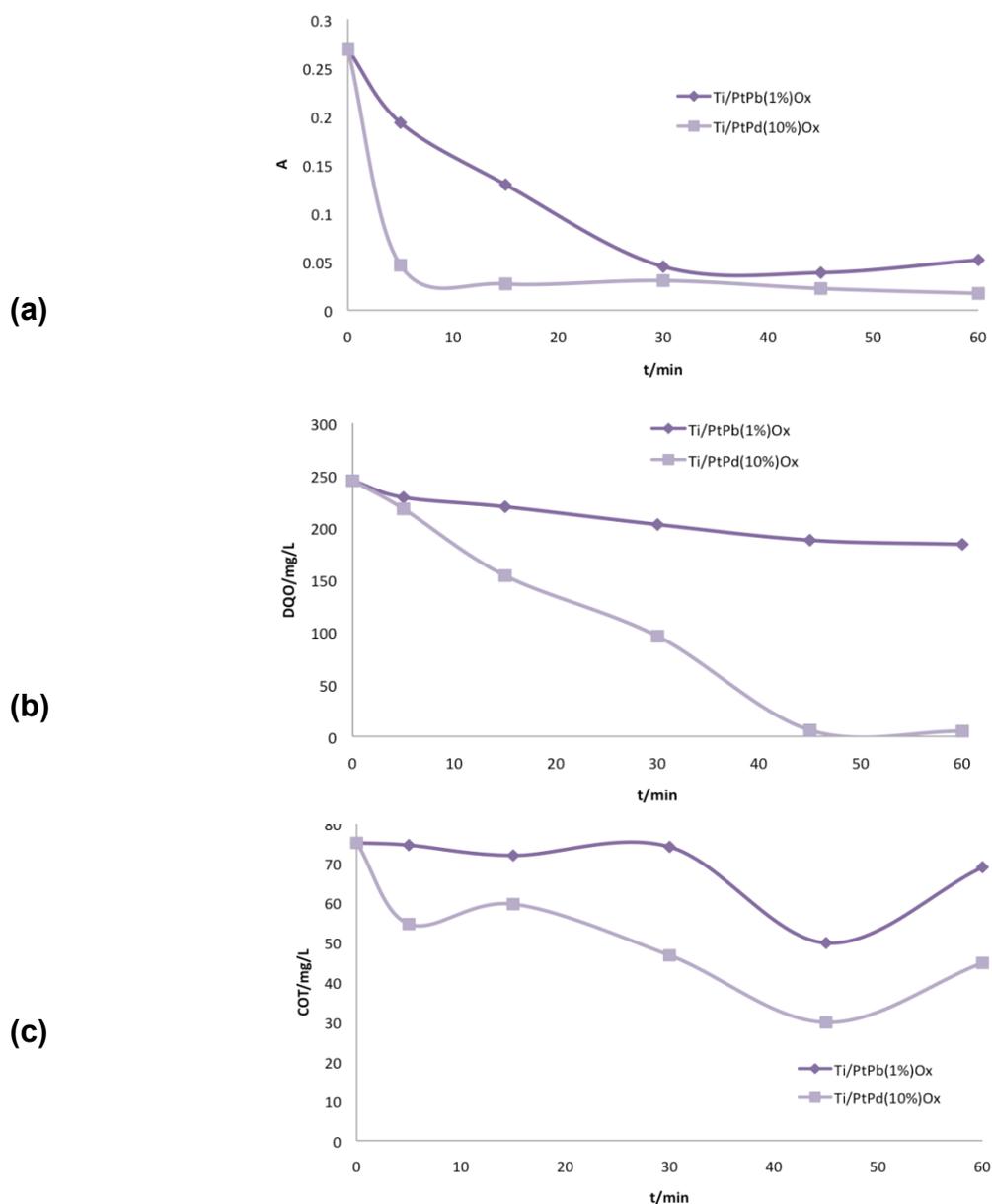


Figura 123. Variación de la absorbancia a una $\lambda = 428.8 \text{ nm}$ (a), DQO (b) y COT (c) en función del tiempo de electrolisis para muestras de agua residual, utilizando ánodos de Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x. Diferencia de potencial de celda: 7 V, pH 6.7 y 2.5 g/L NaCl.

Con el electrodo de Ti/PtPb(1%)O_x durante los 30 min de electrolisis la variación de COT es prácticamente invariable (73 mg/L), pero a 45 min el COT disminuye a 49 mg/L e incrementa nuevamente a 69 mg/L con 60 min de electrolisis. Con el ánodo de Ti/PtPd(10%)O_x se obtiene una disminución continua del COT con el incremento en el tiempo de electrolisis. Por ejemplo el COT disminuye y alcanza la máxima remoción del COT de 29 mg/L que representa el 60.29 % con 45 min de electrolisis como se observa en la Figura 2 (c), sin embargo, con 60 min de electrolisis el COT se incrementa a 44 %. Estos resultados muestran que el electrodo de Ti/PtPd(10%)O_x es más eficaz que el electrodo de TiPtPb(1%)O_x para remover la DQO, COT y color del agua residual textil mediante electrooxidación, por consiguiente en las siguientes secciones reportamos los efectos de la diferencia de potencial de celda, pH y concentración de electrolito para el electrodo de Ti/PtPd(10%)O_x.

Oxidación electroquímica del agua residual de la industria textil con el ánodo de Ti/PtPd(10%)O_x

Efecto de la diferencia de potencial

La Figura 3 (a), representa la variación de la absorbancia en 428.8 nm en función del tiempo de electrolisis para tres valores de potencial (6,7,8 V). Cuando la diferencia de potencial es de 6 V y 5 min de electrolisis la absorbancia se reduce a 0.160 con respecto al valor inicial de 0.270, al incrementar el tiempo de electrolisis la absorbancia disminuye y tiende a un valor constante de 0.040 a partir de 30 min de electrolisis. Una diferencia de potencial de celda de 7 V produce una reducción más significativa de la absorbancia en 428.8 nm desde 5 min de electrolisis (0.040), al incrementar el tiempo de electrolisis la absorbancia disminuye ligeramente y tiende a un valor constante de 0.017 a partir de 45 min de electrolisis. A 8 V la absorbancia en 428.8 nm es prácticamente constante a partir de 15 min de electrolisis con valores del orden de 0.040 similares a aquellos obtenidos con una diferencia de potencial de 6 V. Por consiguiente la electrolisis del agua residual con 7 V puede reducir la absorbancia en 428.8 nm hasta el orden del 94.0 % respecto al valor inicial, es decir, que el color de la solución es prácticamente eliminado. La electrolisis con una diferencia de potencial de 8 V provoca el incremento de la temperatura con el tiempo de electrolisis y por tal razón descartamos las electrolisis con potenciales arriba de 7V.

La Figura 3 (b) muestra la variación de la DQO con el tiempo de electrolisis para las diferencias de potencial de celda de 6,7 y 8 V. En todos los casos la DQO disminuye al incrementar el tiempo de electrolisis y la rapidez con la cual disminuye la DQO es mayor para las diferencias de potencial de 7 y 8 V que para 6 V, sin embargo, con 7 V la DQO es despreciable a partir de 45 min de electrolisis y con 8 V se obtienen valores de la DQO, similares con 7 V, a 60 min, mientras que con 6 V se requieren tiempos más prolongados a 60 min de electrolisis para hacer despreciable la DQO. Por lo tanto, una diferencia de potencial de 7 V permite reducir la DQO en 97% con 45 min de electrolisis, es decir, la carga orgánica se ha reducido satisfactoriamente.

La Figura 3 (c) muestra la variación de la degradación de COT con el tiempo de electrolisis para la diferencia de potencial de celda de 6,7 y 8 V. Con una diferencia de potencial de 6 V, disminuye a 63 mg/L con 30 min de electrolisis y es constante hasta 60 min. Con una diferencia de potencial de 8 V el valor de COT disminuye a 60 mg/L con 15 min de electrolisis y con tiempos de electrolisis entre 30 y 60 min, los valores de COT oscilan entre 65 y 75 mg/L. La curva de variación de COT con el tiempo de electrolisis con una diferencia de potencial de 7 V es diferente de aquellas de 6 y 8 V, ya que el COT disminuye conforme incrementa el tiempo de electrolisis hasta un valor de 29.8 mg/L con 45 min, posteriormente, con 60 min de electrolisis se produce un incremento en COT y alcanza un valor de 44 mg/L.

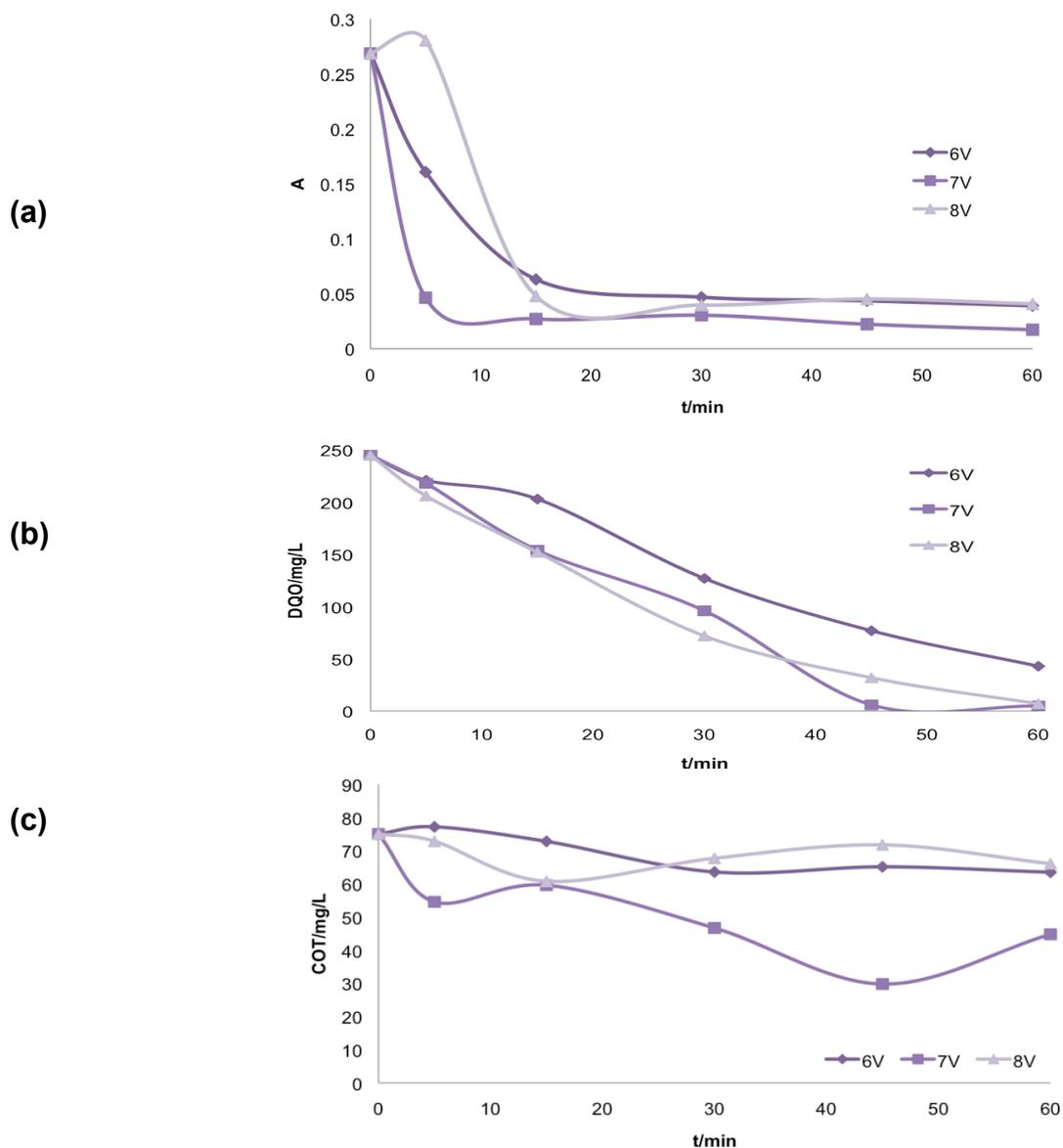


Figura 124. Variación de la absorbancia a una $\lambda = 428.8$ nm (a), DQO (b) y COT (c) en función del tiempo de electrolisis para muestras de agua residual, utilizando el ánodo de $\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{O}_x$. Diferencia de potencial de celda: 6 y 7 V, pH 6.7 y 2.5 g/L NaCl.

Efecto de la concentración de electrolito NaCl

Las concentraciones de cloruro de sodio que se utilizaron fueron de 2.5, 3.5 y 4.5 g/L. La electrolisis de agua residual en presencia de NaCl fue analizada en función del tiempo de electrólisis con una diferencia de potencial de 7 V. Se encontró que la variación de absorbancia en 428.8 nm en función del tiempo de electrolisis muestra un comportamiento similar para todas las concentraciones de NaCl (Figura 4 (a)).

La presencia de NaCl en las muestras de agua residual de la industria textil durante la electrolisis es capaz de reducir la absorbancia a valores despreciables en 5 min de electrolisis y se mantiene constante hasta 60 min de electrolisis. Por lo tanto, el NaCl como electrolito en agua residual de la industria textil, además de favorecer la conductividad del medio, también favorece la reducción de la absorbancia en 428.8 nm y por tanto, elimina el color de la solución. De acuerdo al comportamiento observado en la Figura 4 (a), es apropiado elegir la menor concentración de electrolito (NaCl) en el tratamiento de electrooxidación, ya que no hay una variación significativa en la absorbancia con concentraciones mayores de electrolito.

La Figura 4 (b) muestra la variación de la DQO con el tiempo de electrolisis para las diferentes concentraciones de electrolito (NaCl). Se observa que existe una influencia del concentración de electrolito sobre la DQO. En presencia de electrolito la DQO disminuye al aumentar el tiempo de electrolisis, sin embargo, el decremento en la DQO es más rápido conforme incrementa la concentración de electrolito. Con 3.5 y 4.5 g/L de NaCl la DQO disminuye y alcanza valores relativamente bajos del orden de 18 mg/L a partir de 30 min y disminuye ligeramente con tiempos de electrolisis más prolongados. Con una concentración de 2.5 g/L de NaCl la disminución de la DQO es menos rápida y alcanza valores despreciables del orden de 7 mg/L a partir de 45 min. La variación de COT con el tiempo de electrólisis para dos concentraciones de NaCl se muestra en la Figura 5. Ambas curvas muestran un comportamiento similar entre 15 y 60 min de electrolisis, no obstante, los valores de COT para los mismos tiempos de electrolisis son ligeramente más altos con 2.5 que con 3.5 g/L de NaCl.

Los valores obtenidos en cada caso sugieren que COT es constante entre 15 y 45 min de electrolisis y un decremento en COT se produce con 60 min de electrolisis: 64.43 y 54.59 g/L, en presencia de 2.5 y 3.5 g/L de NaCl, respectivamente. Este resultado sugiere que la electrolisis en presencia de NaCl no tiene una variación significativa sobre la magnitud de COT.

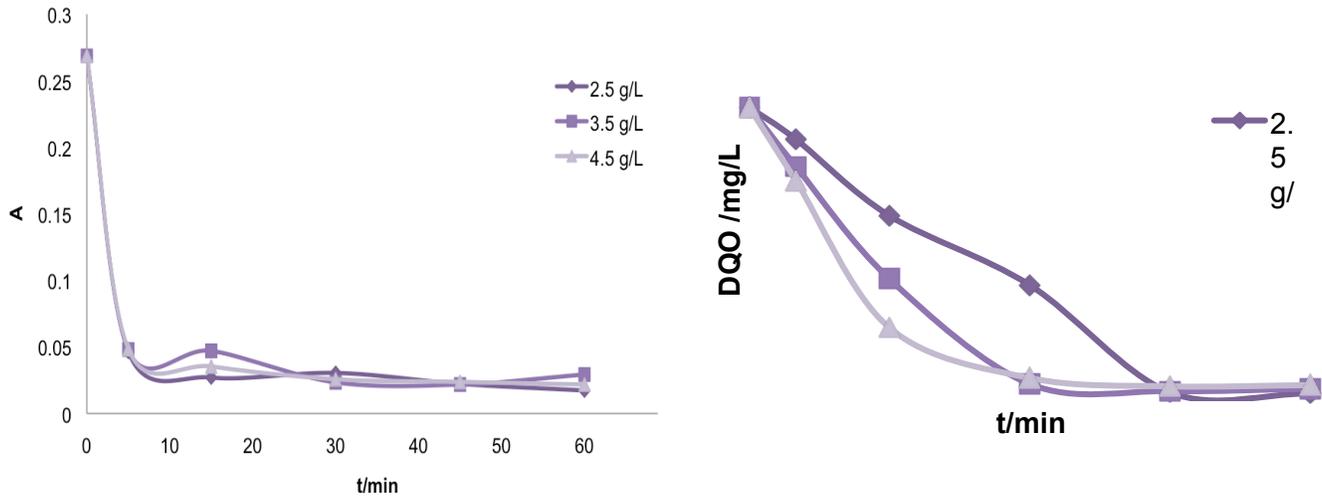


Figura 125. Variación de la absorbancia a una $\lambda = 428.8 \text{ nm}$ (a) y DQO (b) en función del tiempo de electrolisis para muestras de agua residual, utilizando el ánodo de $\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{O}_x$. Diferencia de potencial de celda: 7 V, pH: 6.7, NaCl: 2.5, 3.5 y 4.5 g/L

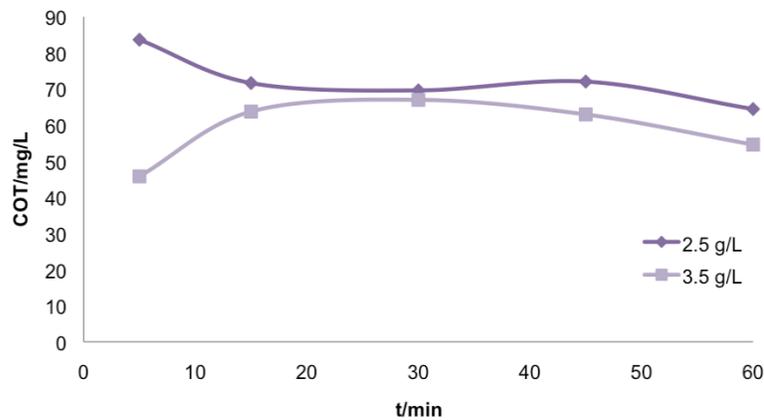


Figura 126. Variación de COT en función del tiempo de electrolisis para muestras de agua residual, utilizando el ánodo de $\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{O}_x$. Diferencia de potencial de celda: 7 V, pH: 6.7, NaCl: 2.5, 3.5 g/L.

Efecto de pH

La Figura 6 muestra la variación del porcentaje de remoción de absorbancia ($\lambda=428.8 \text{ nm}$), DQO y COT en muestras de agua residual que fueron sometidas a electrolisis durante 60 min con 7 V en presencia de 2.5 g/L de NaCl. El % de remoción de absorbancia del agua residual en estas condiciones es del orden de 94% y es independiente del pH en el intervalo de 2 a 10. El porcentaje de remoción de la DQO es del orden de 97% en el intervalo de pH de 2 a 7 y disminuye a 78% cuando el pH fue

de 9.7 esto indica que en condiciones alcalinas (9.7), el % de remoción de la DQO no es favorecido. El porcentaje de remoción de COT con el pH muestra un comportamiento aleatorio con pH 2 la remoción es igual a 47%, posteriormente disminuye a 27% con pH 4, nuevamente incrementa a 40% con pH 7 y finalmente disminuye a un valor de 5.8% con pH 9.7.

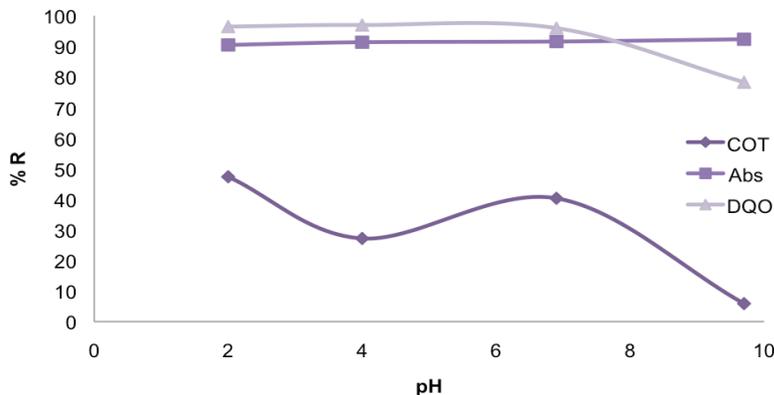


Figura 127. Porcentaje de remoción en DQO, A y COT en función del pH con el ánodo: Ti/PtPd(10%)O_x, diferencia de potencial de celda 7 V, y NaCl: 2.5 g/L y 60 min de electrolisis.

Prueba por difusión en disco

Composición del ánodo (Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x)

El proceso de electroxidación utilizando los ánodos Ti/PtPb(1%)O_x y Ti/PtPd(10%)O_x con respecto al análisis microbiológico por la prueba de difusión en disco mostró, que el agua cruda de coloración amarilla es positiva a microorganismos de la familia *Enterobactericea*, registrando una cantidad $> 1 \times 10^3$ UFC/mL, como se puede observar en la Figura 7 (a). El agua tratada con la composición del ánodo Ti/PtPb(1%)O_x, mostró que de 5 a 30 min de electrolisis los microorganismos de la familia *Enterobactericea* fueron incontables y solo a 45 y 60 min de electrolisis se obtuvieron 210 y 40 UFC/mL, respectivamente (Figura 7 (b)). Mientras que cuando se utilizó el ánodo Ti/PtPd(10%)O_x, después de 5 min de tratamiento electroquímico se confirmó la inhibición microbiana (Figura 7 (c)). Los datos reflejan el resultado de muestras por triplicado.

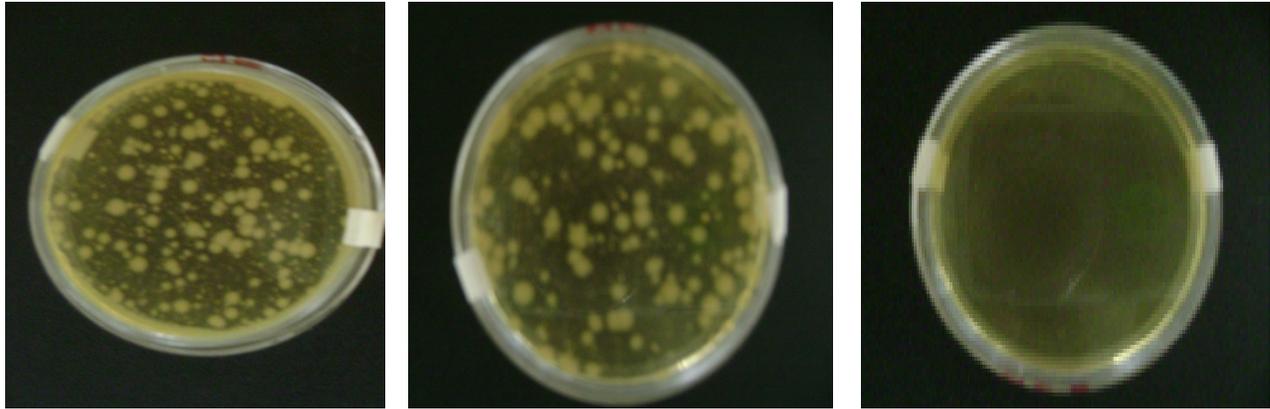


Figura 128. Comparativo entre las muestras de agua cruda (a), tratadas con el ánodo Ti/PtPb(1%)O_x y 5 min de electrolisis (b) y tratadas con el ánodo Ti/PtPd(10%)O_x a 5 min de electrolisis (c), en agar ICC de Bioxon, con un tiempo de incubación de 48 horas.

La Figura 8 muestra los espectros UV-Vis del agua residual cruda y del agua residual con tratamiento electroquímico, el cual consistió en aplicar electrólisis a 7 V durante 60 min con el ánodo Ti/PtPd(10%)O_x en presencia de 2.5 g/L de NaCl. La comparación de los espectros muestra que después del tratamiento electroquímico la banda de absorción inicial en 428.8 nm ha sido abatida, lo cual es consistente con los valores bajos en absorbancia y DQO que se han mencionado anteriormente.

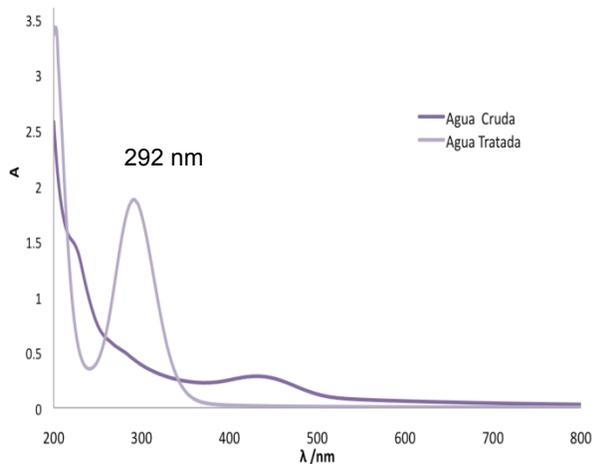


Figura 129. Espectros UV-Vis de agua residual cruda y agua residual con tratamiento electroquímico.



Figura 130. Agua residual amarilla tratada a diferentes valores de pH, 7 V, y NaCl: 2.5 g/L y 60 min de electrolisis.

En el espectro UV-Vis del agua residual con tratamiento electroquímico surge una banda con máximo en 290 nm correspondiente a la presencia del ion hipoclorito generado electroquímicamente a partir del NaCl en solución (Rajkumar, Joo Song, & Guk Kim, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, 2007). Esto indica que el proceso de oxidación electroquímica de agua residual con el ánodo de $\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{O}_x$ se lleva a cabo mediante el mecanismo indirecto de oxidación, donde la materia orgánica es oxidada a través del ion hipoclorito generado previamente (Panniza & Cerisola, 2006); (Rajkumar & Gum Kim, Oxidation of various reactive with in situ electro-generated active chlorine dyeing industry wastewater treatment, 2006). La Figura 9 muestra una imagen del agua residual textil de colores amarillos tratados electroquímicamente a diferentes tiempos de electrólisis.

CONCLUSIONES

De los resultados más relevantes del estudio de la descontaminación de un efluente textil por oxidación anódica, se pueden concluir lo siguiente: El ánodo $\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{O}_x$ presenta un mejor desempeño para reducir los valores de A, DQO y COT comparado con el ánodo $\text{Ti/PtPb}(1\%)\text{O}_x$. A una diferencia de potencial de celda: 7 V, pH 6.7, 2.5 g/L NaCl. El efecto de pH en el proceso de electrooxidación de agua residual textil en presencia de 2.5 g/L de NaCl con tiempo de electrolisis y diferencia de potencial constante, informa que la Abs y DQO que se obtiene es 94 % y 96 %, respectivamente y es independiente del pH. Sin embargo, la variación de COT es aleatoria con el pH. Los resultados de espectroscopia UV-Vis muestran la formación del ión hipoclorito durante el proceso de electrólisis, lo cual sugiere que el proceso sigue el mecanismo indirecto con la participación del ión hipoclorito.

BIBLIOGRAFIA

- Giavazzi, P. (2000). Reciclado del aguas en la industria textil. *Revista de Química Textil, Vol.147*.
- Gilabert, J. E. (2002). Química Textil. *Tomo I Materias Textiles*. . Universidad Politécnica Valencia.
- Karuppiah, M. T., & Raju, G. B. (2009). Anodic Degradation of CI Reactive Blue 221 Using Graphite and IrO₂/TaO₂/RuO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (4), 2149 – 2156.
- Motheo, A. J., & Pinhedo, L. (2000). Electrochemical degradation of humic. *The science of the total Environment acid, Vol 256*, 67-76.
- Panniza, M., & Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Reserch, Vol. 4*, 1174-1184.
- Rajkumar, D., & Gum Kim, J. (2006). Oxidation of various reactive with in situ electro-generated active chlorine dyeing industry wastewater treatment. *Hazardous Materials B136*.
- Rajkumar, D., Guk Kim, J., & Palanivelu, K. (2006). Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment. En C. E. Technology.
- Rajkumar, D., Joo Song, B., & Guk Kim, J. (2007). Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments, Vol. 72*.
- Tortora, G. J., Funke, B. R., Case, C. L., & Casali, A. K. (2000). Microbiologia. *Porto Alegre: Artes Médicas, 6ta. Ed.*

Q.44.P. Evaluación del efecto salino en la remoción del rojo básico 46 sobre cascarilla de arroz

Efraín Zuluaga¹, Anderson Moreno², Angelina Hormaza³
1, 2,3Grupo de investigación en Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos, SIRYTCOR. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia—Sede Medellín. Carrera 59 63-20. Bloque 16-316, Medellín, Colombia
zdefrain@unal.edu.co, amorenosan@unal.edu.co, ahormaza@unal.edu.co

INTRODUCCION

Múltiples investigaciones relacionadas con la adsorción de colorantes disueltos han señalado que los residuos agroindustriales exhiben una alta capacidad de remoción (Redlich & Peterson, 1959). La cascarilla de arroz (CA) ha sido empleada para la retención de una amplia gama de este tipo de contaminantes. Por tanto, la utilización de estos subproductos se perfila como una alternativa innovadora frente al método tradicional de adsorción, que no satisface las expectativas de un proceso sostenible, económico, de fácil implementación y de favorable impacto ambiental. Dado que los efluentes textiles contienen sales, la evaluación de su efecto es de gran importancia pues permite alcanzar una mejor aproximación a sus condiciones reales.

Para el tratamiento de efluentes coloreados a escala industrial, es importante analizar el efecto de la sal y las consecuencias que este puede causarle al proceso; industrias de tinción utilizan la sal para mejorar el proceso de teñir telas, por lo cual se pretende realizar esta investigación.

En este trabajo se evaluó el efecto de la sal en la remoción del colorante Rojo Básico 46 (RB46) sobre CA bajo sistema discontinuo, utilizando tres condiciones, colorante sin sal y sin fijador, colorante con alto contenido de sal y sin fijador, y colorante con sal en proporción industrial, es decir, en una relación 1:10:100 de colorante, fijador y sal respectivamente. El estudio se llevó a cabo mediante el análisis de dos errores, ϵ (%) y SSE.

MATERIALES Y METODOS

Para la adsorción se utilizó como adsorbente la cascarilla de arroz proveniente de las trilladoras del departamento de Córdoba – Colombia, como material adsorbente y se

evaluó el efecto de la sal en la remoción del colorante rojo básico 46. El proceso de adsorción fue evaluado bajo sistema discontinuo y a través de un Diseño Estadístico de Experimentos.

La construcción de las isothermas se realizó en recipientes de vidrio de 100 mL a diferente concentración entre 4 a 200 mg/L, se mantuvo constante la dosificación del adsorbente, el volumen de solución, pH, y las diferentes cantidades de sal. Adicionalmente la agitación se realizó durante más de 12 horas a temperatura constante de 25, 40 y 55 °C. Posteriormente, se midió la concentración final de cada muestra en reposo por medio de la absorbancia, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer UV- Vis Lamba 35. Las soluciones madres se prepararon en balones volumetricos de 1 L con 200 mg del colorante RB46 en cada uno de ellos y las tres condiciones de sal ante dicho. Se ajustó el pH a un valor de 8 unidades. Esta solución se homogenizó durante 5 minutos por ultrasonido. En cada frasco se adicionó 25mg de CA lavada con un tamaño de partícula de 0.30 - 0.50 mm.

Modelo de Redlich-Peterson

Este modelo Redlich y Peterson (R-P) (Aksu & Isoglu, 2006) fue estudiado para ajustar los datos obtenidos al modelo y de esta manera representar el equilibrio de adsorción. Esta isoterma combina elementos de la ecuación de Langmuir y Freundlich. Se analizó la ecuación en forma no lineal y lineal (ver ecuación 1 y 2):

Modelo de Redlich y Peterson en forma no lineal:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g} \quad \text{Ec. (1)}$$

Modelo de Redlich y Peterson en forma lineal:

$$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(B) \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde q_e es la cantidad de colorante adherido en la CA [mg/g], C_e la concentración de equilibrio del contaminante [mg/L], A y B son constantes de la isoterma R-P, g es un factor de heterogeneidad comprendido entre 0 y 1. Dicho modelo es ampliamente usado y visto como un intermedio entre la isoterma tipo Freundlich y la isoterma tipo Langmuir, ya que el mecanismo de adsorción es un híbrido que no sigue el postulado ideal de adsorción por monocapas. (Redlich & Peterson, 1959), (Aksu & Isoglu, 2006), (Pérez, González, & Delgado, 2011).

Análisis de error

Se emplearon diferentes funciones de error para evaluar las constantes de isotermas. Las 2 funciones de error utilizadas fueron:

- Error porcentual promedio entre los valores experimentales y predichos ε (%):

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(q_{e,e} - q_{e,c})}{q_{e,e}} \right| * 100 \quad \text{Ecuacion (3)}$$

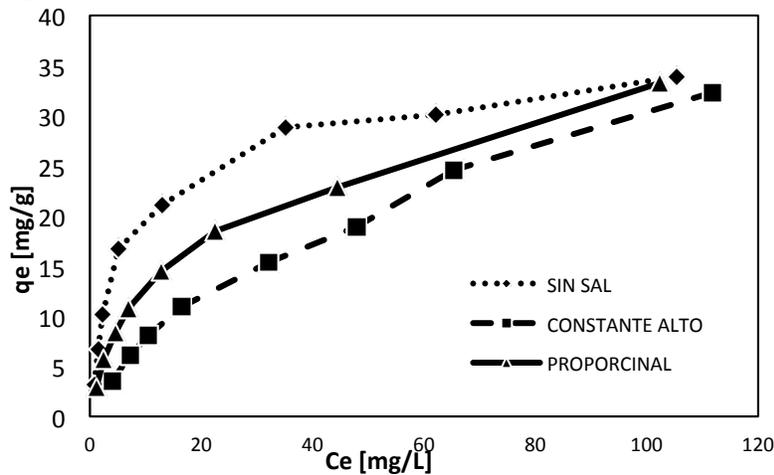
- Error suma de cuadrados (SSE).

$$\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,exp})^2_i \quad \text{Ecuacion (4)}$$

Donde n es el número de puntos de datos experimentales, $q_{e,c}$ son los datos predichos (calculados) con el modelo de R-P y $q_{e,e}$ son los datos experimentales. (Han, Wang, Zou, Wang, & Shi, 2007)

DISCUSION DE RESULTADOS

De la Figura 1., se puede observar que la cantidad de colorante RB46 sin sal aumenta la capacidad de adsorción con respecto a los que tienen sal en la solución, es decir, que entre mayor cantidad de sal en el sistema, la adsorción se ve influenciada en la cantidad de colorante adherido en la CA y por lo tanto la eficiencia disminuye notablemente. La razón de este efecto es que la sal presente hace competencia entre los iones del colorante RB46 y los cationes metálicos de la sal por los sitios disponibles en el proceso de adsorción, es decir aumenta la fuerza iónica y disminuye los sitios activos, por lo que la capacidad de la adsorción del RB46 disminuye (Han, Wang, Yu, Zou, Shi, & Liu, 2007).

Figura 131. Isotermas de adsorción, sin sal, proporcional y alta concentración de sal.

Con el fin de optimizar el diseño de un sistema de adsorción para eliminar tintes de efluentes, es importante establecer la correlación más apropiada para las curvas de equilibrio. Se analizó la isoterma R-P y los resultados para las diferentes constantes y los errores se muestran en la Tabla 1.

Tabla 71. Parámetros del modelo de Rendlich-Peterson para la adsorción de RB-46 en CA.

		REDLICH-PETERSON					
Condiciones		A	B	g	R2	ε(%)	SSE
Lineal	Alto contenido de sal	1,068	0,063	0,815	0,986	4,399	9,520
	Proporcional	3,303	0,236	0,808	0,989	3,089	7,380
	Sin sal	8,065	0,638	0,742	0,922	14,82	72,60
No Lineal	Sal alto	1,711	0,360	0,556	0,996	4,193	2,47
	Proporcional	4,190	0,444	0,715	0,997	3,146	2,37
	Sin sal	6,115	0,218	0,954	0,992	7,983	7,61

En la Tabla 1., se puede observar como el ajuste se aproxima a 1 y los errores disminuyen cuando se trabajó con sal en cantidad proporcional, lo cual nos indica un mejor comportamiento de la isoterma trabajando la remoción del RB-46 en la CA con el modelo de Rendlich-Peterson.

La investigación actual muestra que los métodos lineales y no lineales son adecuados tanto para predecir las curvas de isotermas con los parámetros del modelo de Rendlich-Peterson pero el método no lineal presenta mejores resultados con errores menores. Este modelo presentó mejor ajuste para la condición del colorante con sal en proporción industrial con un coeficiente $R^2 = 0.9966$ en modo no lineal; para el efecto de alto contenido de sal, el ajuste bajo el mismo modelo fue de $R^2 = 0.9964$. En definitiva, el efecto salino resulta ser significativo y señala una disminución de la capacidad de adsorción con una constante de reparto menor.

CONCLUSIONES

Los valores obtenidos a partir de las funciones de error mostraron que con sal en cantidades proporcionales se obtuvieron resultados donde la isoterma de R-P tenía los valores de error más bajas. Además se pudo comprobar cómo la variable sal, pueden afectar la adsorción en el sistema del colorante RB46 y CA, por ello la importancia de estudiar los efectos de la sal y que tanto afecta el proceso.

BIBLIOGRAFIA

- Aksu, Z., & Isoglu, I. (2006). A Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Material* , 137, 418-430.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., & Liu, H. (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Material* 141, 713-718. 22.
- Han, R., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y., & Shi, J. (2007). Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Material* 145, 331- 335.
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v.31, 168-181.
- Redlich, O., & Peterson, D. (1959). A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem*, 63, 1024-1026.
- Wong, Y., Szeto, Y., Cheung, W., & McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan - equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39, 695-704.

Q.45.P. Protocolo experimental en un contexto de química ambiental

Rosa Ma. González Muradás*; Pilar Montagut Bosque.

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Universidad 3000, México, D.F., 04510

* muradas@servidor.unam.mx

INTRODUCCION

Los retos de mantener un ambiente libre de contaminación y cómo manejar los desechos químicos son temas de creciente preocupación para todos los científicos, educadores y público en general. La mejor manera de tener éxito en este esfuerzo es mediante la eliminación de residuos químicos desde la fuente misma en que se originan. La reducción del uso de sustancias químicas para el nivel mínimo al que los experimentos pueden llevarse a cabo de manera efectiva se conoce como *Química a microescala*.

Desde la década de 1990, se ha visto un creciente interés sobre cómo la Química experimental puede realizarse en una escala mucho menor que la practicada tradicionalmente, utilizando equipo mucho más simple (frascos viales, frascos gotero, jeringas, placas de pozos, pipetas Beral, entre otros implementos) y, por lo tanto, más barato que el material tradicional de vidrio utilizado en un laboratorio. La microescala puede considerarse como una técnica alternativa al trabajo experimental, que se basa en el respeto al medio ambiente, está enfocada en la reducción de fuentes de contaminación, la sustitución de materiales y la disminución a la exposición de contaminantes, con la significativa reducción de reactivos y, por consiguiente, de desechos. (Nieto, Sansón, Carrillo, Montagut, & González, 2006).

Pero, ¿en qué consiste? A nivel de producción es un método de prevención de la contaminación del medio ambiente, asegurando la realización de procesos químicos utilizando pequeñas cantidades de productos químicos sin comprometer la calidad y el nivel de aplicaciones químicas en la educación y la industria. Vista así, la microescala se manifiesta tanto como una alternativa de trabajo en el laboratorio como una perspectiva diferente a las prácticas tradicionales en química.

Conviene aclarar que la microescala no sólo es una técnica con las ventajas ya descritas, sino que es ampliamente utilizada en el campo profesional, por ejemplo, en el uso de microelectrodos selectivos en técnicas espectrofotométricas y polarográficas, técnicas analíticas, pruebas piloto de químicos especiales, en la investigación y desarrollo de producción en plantas piloto.

A pesar de que se trabaja con cantidades muy pequeñas, esto no compromete los estándares en educación ni el rigor analítico. Es una técnica que utiliza menores cantidades de reactivos, comparada con las técnicas de macroescala en que se utilizan de: 10-50 g de reactivos sólidos y de 100-500mL de reactivos líquidos, que comparados con los de la microescala: 25-100 mg de reactivos sólidos y de 100-2000 μ L de reactivos líquidos, representan una notoria ventaja de estas últimas en los aspectos mencionados: "Hacer más con menos".

Al trabajar en microescala se propicia un cambio cultural en la forma tradicional de las prácticas de laboratorio, en cómo se utilizan las sustancias, fomenta además la creatividad e inventiva en el diseño de materiales de laboratorio, promueve la observación cuidadosa de los alumnos, reduce el nivel de riesgo en el manejo de sustancias tóxicas, minimiza el número de accidentes, disminuye la cantidad de desechos generados durante las prácticas.

Con respecto a la pedagogía en el laboratorio que involucra la microescala, favorece el uso de reactivos alternos, nuevos atajos en las reacciones y el uso de solventes alternativos, produciéndose menos productos contaminantes. El principio de las 3 R (Reduce, Recicla y Reutiliza) es parte integral de la Química en microescala. Su aplicación en la enseñanza ocurrió por primera vez en los cursos de Química Orgánica, ya que éstos fueron los primeros en que se hizo consciente la necesidad de controlar los residuos peligrosos (Singh, Szafran, & Pike, 1999). Otra ventaja es que se pueden percibir los experimentos con la misma nitidez y precisión que en macroescala, pero utilizando cantidades más pequeñas de reactivos, razón por la cual muchos profesores la adoptaron en otras áreas de la enseñanza de la Química.

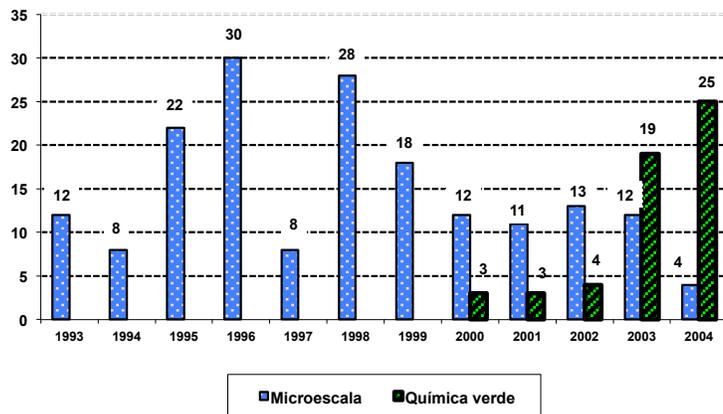
Actualmente, una visión holística incorpora la *Química Verde* al currículo escolar, (Kirchhoff, 2011). El interés en los materiales educativos está creciendo y ya se están desarrollando para este fin. Un ejemplo son los experimentos "verdes" que se están llevando a cabo en los laboratorios, al utilizar agua en lugar de solventes orgánicos. Un químico entrenado en esta metodología tendrá un impacto significativo en la solución de los problemas relacionados con el medio ambiente (Montagut, Nieto, & Sansón, 2006).

El grado de divulgación de la microescala y la química verde lo podemos ver a través del gran número de publicaciones en el Journal Chemical Education

La **Gráfica 1** muestra el aumento de las publicaciones relacionadas con Química Verde, con respecto a la microescala, a partir del año 2000.

Gráfica 3

Artículos publicados en el J. Chem. Ed.



METODOLOGIA

Con esta filosofía y a través de nuestra experiencia como docentes universitarias, desde hace varios años (iniciamos en 1994) un grupo de profesoras de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, aplicamos las ventajas de la microescala y diseñamos protocolos para la enseñanza experimental de la química, para nivel universitario y recientemente para el bachillerato. Ha sido un gran trabajo de equipo ya que adaptamos prácticas tradicionales de los cursos de química. También se incluyeron experimentos nuevos con modificaciones, para convertirlos en trabajos prácticos (Caamaño, 2004) de “química verde”.

Las actividades experimentales que se presentan están diseñadas para desarrollarse a nivel microescala, como ya mencionamos es una técnica alternativa de trabajo experimental, y que integra algunos de los 12 principios publicados por Anastas y Warner en 1998 dentro de la “química verde” (una *química* responsable con el ambiente); se mencionan a continuación:

Prevención: es mejor prevenir la formación de residuos que <<tratarlos>> una vez creados.

Economía de átomos: diseñar métodos que maximicen la utilización de todos los materiales desde el inicio hasta el final del proceso.

Síntesis químicas menos peligrosas: los métodos deben diseñarse de tal manera que se utilicen y generen sustancias con poca o nula toxicidad para la salud y el ambiente.

Diseño de productos químicos seguros: diseñar productos que funcionen y no sean tóxicos.

Uso de solventes: debe discontinuarse su uso cuando sea posible y si no lo es, procurar que sean inocuos.

Diseño de procesos energéticos eficientes: el uso de energía en los procesos químicos impacta en el ambiente y la economía. Deben buscarse métodos que se lleven a cabo a temperatura y presión normales.

Uso de materiales renovables: fomentar su utilización cuando sea técnica y económicamente practicable.

Reducción de derivados: realizar modificaciones en los procesos con el fin de disminuir el empleo de reactivos adicionales

Catalizadores: favorecer el empleo de catalizadores selectivos.

Diseño de degradación de productos: que al término de su función, los productos se degraden y no contaminen.

Metodologías en tiempo real para prevenir la contaminación: llevar a cabo el monitoreo del proceso y control de la formación de contaminantes.

Química segura para prevenir accidentes: seleccionar sustancias que disminuyan el riesgo de accidentes, explosiones y fuego.

Con estos protocolos queremos lograr una mejor comprensión de la ciencia, en la que el estudiante se involucre activamente, asuma la responsabilidad de su aprendizaje y el cuidado del ambiente (Nieto, Sansón, Carrillo, Montagut, & González, 2006).

Recordemos que para aprender ciencia hay que tomar en cuenta los siguientes aspectos:

1. *Una fase de diseño y planificación*, durante la cual se hacen preguntas, se formulan hipótesis, se idean procedimientos experimentales y se seleccionan las técnicas.
2. *Una fase de realización*, en la que se ponen en práctica varias operaciones y se recogen datos.
3. *Una fase de reflexión*, en la que se examinan e interpretan los hallazgos experimentales desde distintas perspectivas teórica.
4. *Una fase de registro y elaboración de un informe*, en la que se registran el procedimiento y su razón fundamental, así como los distintos hallazgos conseguidos, las interpretaciones y las conclusiones extraídas para uso personal o para comunicarlas a otros.

La forma en que vamos a trabajar pretende que el alumno tenga un papel activo y protagonista en el aprendizaje, por ello se sugieren actividades en las que debe discutir con sus compañeros, formular hipótesis, diseñar experiencias, etc.

Se proponen actividades experimentales que además de motivar al estudiante, lo familiaricen con hechos y fenómenos del entorno cotidiano.

Cabe resaltar que el laboratorio es un lugar idóneo para promover y fomentar cambios de actitud y culturales, que lleven a los alumnos, a sensibilizarse por la búsqueda de alternativas para optimizar recursos, tanto renovables como no renovables (Carrillo, González, Montagut, Nieto, & Sansón, 2000).

Esta forma de trabajo intenta cambiar el enfoque de la enseñanza experimental de manera que facilite un aprendizaje significativo, que propicie en los alumnos el interés real y profundo por la ciencia. Al incorporar el uso de la **Microescala** como técnica alternativa de trabajo experimental, se favorece la sensibilización hacia la conservación del medio ambiente y el manejo adecuado de los recursos, con el fin de fomentar un cambio de actitud hacia una “Química Verde” a través de:

- Propiciar la utilización racional de recursos
- Hacer conciencia sobre la contaminación y conservación del medio ambiente
- Desarrollar habilidades para trabajar en el laboratorio con mayor precisión
- Reducir el nivel de riesgo en el uso de sustancias tóxicas
- Minimizar el número de accidentes
- Fomentar la creatividad e inventiva en el diseño de materiales de laboratorio con mayor precisión
- Tomar conciencia de la importancia del escalamiento de los experimentos, en macro y microescala
- Reducir la cantidad de desechos y tratarlos en la misma fuente de emisión

A continuación se describen las partes que estructuran el protocolo de los experimentos a realizar (Carrillo, González, Montagut, Nieto, & Sansón, 2000).

Introducción

Mediante un texto corto, se pretende motivar al alumno con ejemplos que lo acerquen y lo sitúen en su entorno de acuerdo al tema principal.

Tareas

Se plantean claramente los conceptos, habilidades, actitudes y destrezas que pretendemos que el alumno desarrolle durante el trabajo experimental.

Problema

A través de una pregunta inicial se plantea al alumno un reto o desafío a realizar, que lo lleva a tomar conciencia del concepto que desarrollará. Se acompaña de reflexiones iniciales que permiten activar y explorar las ideas previas que tienen los alumnos.

Actividades prelaboratorio

Para planear y organizar el trabajo experimental se sugiere una serie de actividades previas entre ellas: elaborar un mapa conceptual, cálculos estequiométricos, consultar bibliografía, etc.

Actividad experimental

Además de las actividades involucradas en el desarrollo procedimental se incluyen preguntas de reflexión, se intercalan alertas que son llamadas de atención acerca del manejo y precauciones con los reactivos.

Cálculos y resultados

En este apartado se incluyen las actividades de registro, manejo de datos y trazado de gráficas.

Cuestionario

Se plantean preguntas sobre los aspectos a reforzar o destacar de la actividad experimental, así como las dificultades de tipo metodológico o técnico y la forma en que se resolvieron.

Manejo y disposición de residuos

Esto es de suma importancia para cumplir con uno de los principios de Anastas (1998). Al final de cada experimento se presenta un diagrama de manejo de residuos. Se refuerza la formación de actitudes responsables ante la contaminación ambiental.

Reflexiones finales

Se incluyen problemas relacionados con la vida real para que el alumno aplique los conceptos adquiridos y prediga resultados en situaciones nuevas. Se promueve la discusión grupal el desarrollo de valores y la toma de decisiones.

Cápsulas químicas

Se ofrece una información adicional pertinente al estudiante para apoyarlo en diferentes momentos del trabajo experimental.

Bibliografía

Se indican las fuentes de información que se consideraron para fundamentar cada experimento.

CONCLUSIONES

Después de nuestra experiencia, utilizando estos protocolos experimentales, se hicieron las adecuaciones pertinentes y se han editado 5 versiones modificadas y actualizadas con nuevos problemas prácticos, ya que diferentes análisis realizados (Tamir & García, 1992); (Hodson, 1992) muestran que en la mayoría de los casos las actividades prácticas que se realizan en las instituciones educativas se sitúan en el nivel más bajo de indagación, lo que limita los objetivos que pueden desarrollarse y el grado de motivación de los alumnos, ya que cuanto menor es su participación menos se implican en el trabajo experimental. Esto indica que es importante tener una selección variada y progresiva en los niveles de indagación de las actividades prácticas planteadas.

Para nuestros protocolos nos hemos basado en la clasificación de Herron, (1971); Tamir, (1989)

Nivel de indagación	Problema	¿Quién proporciona el método experimental?	Respuesta	Ejemplos
0	Profesor / libro de texto	Profesor / libro de texto	Profesor / libro de texto	Desarrollar habilidades técnicas, comprobaciones o verificaciones
1	Profesor / libro de texto	Profesor / libro de texto	Alumno	Ayudan a resolver preguntas aplicando un método dado
2	Profesor / libro de texto	Alumno	Alumno	Planificar el experimento, seleccionar estrategias, variables, control, etc.
3	Alumno	Alumno	Alumno	Mayor autonomía en la toma de decisiones de diseño y planificación

Podemos considerar tres aspectos importantes en los resultados de este cambio en la enseñanza experimental:

- El primero de ellos es en relación con los beneficios ambientales que se logran por la disminución considerable de residuos.
- El segundo es el ahorro de recursos dentro de las instituciones educativas, basta conocer que en la Facultad de Química de la UNAM, la matrícula para el primer semestre es aproximadamente de 1300 alumnos, por lo cual la disminución en la cantidad de reactivos es un factor de gran importancia.
- El último de ellos aunque no menos importante es el aprendizaje logrado por los alumnos y la responsabilidad ambiental que ellos adquieren a través del curso experimental en microescala.

Estamos convencidas que a través de esta propuesta, la enseñanza experimental de la química, incidirá directamente en el logro de aprendizajes significativos y en una formación integral con responsabilidad social en los alumnos.

BIBLIOGRAFIA

Anastas, P., & Warner, J. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. . 30. New York: Oxford University Press.

Caamaño, A. (2004). Experiencias, experimentos ilustrativos, ejercicios prácticos e investigaciones. . *¿Una clasificación útil para los trabajos prácticos?*, 39, 8-19. Alambique.

Carrillo, M., González, R., Hernández, G., Montagut, P., Nieto, E., Sandoval, R., y otros. (2001). *Química General. Manual de Microescala*. . *Cuarta edición*. México: Pearson Educación de México, S.A. de C.V.

Carrillo, M., González, R., Montagut, P., Nieto, E., & Sansón, C. (2000). *Microescala I Laboratorio. Serie Química General*. Facultad de Química, UNAM.

Herron, M. (1971). The Nature of Scientific Enquiry. *School Science Review*, 79, 171-172.

Hodson, D. (1992). Redefining and Reorienting Practical Work in School Science. *School Science Review*, 79, 171-172.

Kirchhoff, M. (2011). Topics in Green Chemistry. *Journal of Chemical Education*, Vol. 78, 12, 1577.

Montagut, P., Nieto, E., & Sansón, C. (2006). Química Verde y Microescala. Por un Futuro Mejor. *Alambique*, 47, 89.

Nieto, E., Sansón, C., Carrillo, M., Montagut, P., & González, R. (2006). Manual de Prácticas Química General I. *Microescala*. Facultad de Química, UNAM.

Singh, M., Szafran, Z., & Pike, R. (1999). Microscale Chemistry and Green Chemistry: Complementarie Pedagogies. *Journal of Chemical Education*, Vol. 76(n. 12), 1684-1686.

Tamir, P. (1989). Taining Teachers to Teach Effectively in the Laboratory. *Science Education*, 73 (1) , 59- 69.

Tamir, P., & García, P. (1992). Características de los ejercicios de practicas de laboratorio. *Enseñanza de las Ciencias*, 10 (1), 3-12.

Q.46.P. Es igual... pero no es lo mismo. Propuesta didáctica verde para la enseñanza de la Estequiometría
It is equal... but not the same. Didactic Green Proposal for teaching Stoichiometry

Elizabeth Nieto Calleja^{1*}, Myrna Carrillo Chávez¹, Gisela Hernández Millán¹.

¹*Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria. C.P. 04510, México, D.F. México*

[*liz@unam.mx](mailto:liz@unam.mx)

RESUMEN

En este trabajo presentamos una propuesta didáctica que fomenta el manejo responsable de los reactivos y productos generados en una reacción química y que pretende hacer consciente al alumno de que es tan importante saber cuánto se va a formar de productos, como el tratar o eliminar los residuos, elegir materias primas que se puedan reutilizar y que sean económicamente viables y seguras. Con este enfoque hemos elaborado un conjunto de prácticas de las cuales presentamos, como ejemplo, un experimento relacionado con el tema de estequiometría, que desde nuestro punto de vista cumple con el reto de “hacer química” de una manera responsable con el ambiente, desde una perspectiva de la Química Verde.

El profesor realiza un experimento cuyo objetivo es demostrar mediante una reacción redox que los coeficientes estequiométricos se refieren a proporciones molares. En 5 vasos de precipitados se colocan 2.53g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 40 ml de agua, el vaso 1 (es testigo), en los siguientes se agregan diferentes cantidades de aluminio: 2.6 g, 0.41g, 1.37g y 0.27g. Esta práctica permite comprender que no es lo mismo poner a reaccionar cantidades iguales en masa de los reactivos, que agregarlos en la proporción estequiométrica de la ecuación química balanceada: $2\text{Al}(s) + 3 \text{CuCl}_2(\text{ac}) \rightarrow 3\text{Cu}(s) + 2 \text{AlCl}_3(\text{ac})$.

Cada experimento menciona la forma de desechar los residuos o los cuidados que hay que tener con las sustancias, como las que se muestran a continuación:

El $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es tóxico por ingestión e inhalación. Irrita los ojos, la piel, las vías respiratorias y las mucosas de la boca y esófago. El aluminio no reporta toxicidad alguna. En los vasos 2 y 5 no hay residuos tóxicos. El Cu y el Al que sobran, se

reutilizan en otros experimentos. Ocurre una reacción simultánea que produce H₂, debida al exceso de aluminio presente.

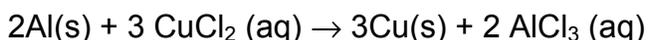
Podemos concluir que si tomamos en cuenta los principios de la Química Verde como una metodología de cuidado al medio ambiente, podremos prevenir la contaminación en vez de remediarla. Promoviendo un cambio cultural en los alumnos.

Palabras clave: propuesta didáctica, estequiometría, experimento verde

ABSTRACT

In this paper we present a didactic proposal that promotes the responsible management of the reagents and the products generated in a chemical reaction and that aims to make the student aware that it is important to know how much products will be formed, as well as the treatment and elimination of the residues, choosing reusable, economically viable and safe raw materials. With this approach we have developed a set of practices from which we present, as an example, an experiment related to the topic of stoichiometry, that from our point of view meets the challenge of "doing chemistry" in a responsible manner with the environment, from a Green Chemistry perspective.

The teacher performs in front of the students an experiment that aims to demonstrate through a redox reaction that the stoichiometric coefficients refer to molar ratios. In 5 beakers 2.53g of CuCl₂•2H₂O are placed with 40 mL of water, the beaker 1 is set as witness, in the following beakers different amounts of aluminum are added: 2.6 g, 0.41g, 1.37g y 0.27g. This practice allows us to understand that is not the same to put to react equal mass amounts reagents, that to add them in the stoichiometric ratio of the balance chemical equation:



Each experiment shows how to dispose of residues or the cares needed to be taken with substances, as shown below: The CuCl₂•2H₂O is toxic by ingestion and inhalation. It irritates eyes, skin, respiratory tract and mucous membranes of the mouth and esophagus. Aluminum does not report any toxicity. In beakers 2 and 5 there are not toxic residues. The Cu and Al left over, are reused in other experiments. A simultaneous reaction occurs that produces H₂, due to the aluminum excess present.

We can conclude that if we take into account the principles of Green Chemistry as a methodology of environmental care, we can prevent pollution rather than remediate it; promoting a culture change in students.

Keywords: didactic proposal, stoichiometry, green experiment.

INTRODUCCION

Como profesoras de la Facultad de Química preocupadas darle más amplio a la enseñanza experimental y considerando que el trabajo de laboratorio es un pilar en la educación científica y no sólo un apoyo, y que es el único modo de experimentar muchos de los fenómenos y hechos que aborda la ciencia, además de propiciar el desarrollo de habilidades intelectuales particulares e indispensables para el desarrollo profesional, decidimos trabajar en la elaboración de nuevas propuestas experimentales que nos permitan reconceptualizar y diversificar el trabajo práctico, resaltando la importancia de elegir experimentos que cumplan el reto de “hacer química” de una manera responsable con el ambiente, es decir desde una perspectiva de Química Verde.

Estas propuestas tienen como objetivo el diseño de actividades experimentales con las cuales los alumnos logren aprender ciencia pero también entender su naturaleza, sus métodos y la relación que tiene con el medio ambiente.

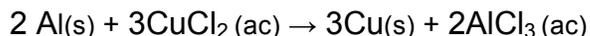
Presentamos un ejemplo de esta propuesta que fomenta el manejo responsable de los reactivos y productos generados en una reacción química circunscrita en el tema de la estequiometría, que como docentes sabemos que presenta dificultades en su aprendizaje, ya que involucra conceptos abstractos como mol, simbología química entre otros, se adaptó una experiencia de Wood,(2006).

El experimento se basa en una reacción redox, cuyo objetivo es mostrar a los alumnos que los coeficientes estequiométricos en una ecuación química se refieren a proporciones molares; que no es lo mismo poner a reaccionar cantidades iguales de los reactivos, que agregarlos en la proporción que indican los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada

Además hacer consciente al alumno de que es tan importante saber cuánto se va a formar de productos, como el tratar de reducir o eliminar los residuos, elegir materias primas que se puedan reutilizar y que sean económicamente viables y seguras.

METODOS

El experimento consiste en poner a reaccionar cantidades diferentes de papel aluminio metálico con cloruro de cobre (II) que se mantiene constante en todas las reacciones



Se sugiere al profesor, como estrategia didáctica, que propicie la predicción, la observación y la explicación por parte de los alumnos. Para ello se recomienda que después de presentarles la ecuación química balanceada y preguntarles qué significan

los coeficientes de la misma, entre todos se formulen lo que sucederá en las siguientes situaciones:

- Qué sucederá al poner a reaccionar **masas iguales** de ambos reactivos.
- Qué pasará al hacer reaccionar los **mismos moles** de cada reactivo.
- Al combinar los reactivos en la **proporción 2:3 en masa**.
- Al combinarlos en una **proporción 2:3 en moles** (cantidades estequiométricas).

Una vez realizada las predicciones, efectuar ante el grupo la demostración experimental y con base en lo observado contrastar hipótesis y dar explicaciones.

El siguiente cuadro resume las cantidades de reactivos por experimentos.

vaso	H ₂ O	CuCl ₂ •2H ₂ O	Al
A	40 mL	2.53 g (15 mmol)	0.0
B	40 mL	2.53 g(15 mmol)	2.6 g (93.7mmol)
C	40 mL	2.53 g(15 mmol)	0.41 g (15.1 mmol)
D	40 mL	2.53 g(15 mmol)	1.37 g (50.7mmol)
E	40 mL	2.53 g(15 mmol)	0.27 g (10 mmol)

RESULTADOS

Con el propósito de propiciar un cambio en la forma de diseñar los experimentos de Química General, que puedan transformarse en verdaderos experimentos verdes, vamos a presentar una evaluación para determinar el acercamiento verde que se tiene actual, tomando como referencia los 12 principios de la Química Verde propondremos los cambios que deben realizarse para minimizar la contaminación que generan los productos formados durante la actividad experimental y lo queda sin reaccionar.

Descripción de lo que se obtiene en cada actividad del experimento:

Esta experiencia es muy ilustrativa para comprender que no es lo mismo poner a reaccionar cantidades iguales en masa de los reactivos, que agregarlos en la proporción que indican los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada.



Vaso A: Es la disolución testigo sólo tiene la presencia de los iones Cu^{2+} de color azul.



Vaso B: Se forma una pequeña cantidad de cobre metálico y permanece sin reaccionar casi todo el aluminio. Se tienen las misma relación de masas (1:1) de ambos reactivos, pero en moles se nota que hay 6 veces más aluminio que Cu^{2+} , siendo éste el reactivo que limita la reacción, por lo cual ya no queda Cu^{2+} incolora y queda Aluminio sin reaccionar. que para desecharlo se enjuaga, se filtra y se seca para reutilizarlo



Vaso C: Se forma la misma cantidad de cobre metálico que en el vaso B y queda sin reaccionar una menor cantidad de aluminio que en el vaso anterior. Ahora la relación es 1:1 en moles, pero como lo indica la ecuación química por cada dos moles de aluminio se requieren tres moles de la sal de cobre, por esta razón, la sal de cobre se termina y la disolución queda incolora.



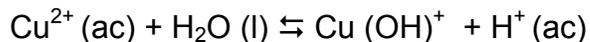
Vaso D: En este ensayo también se observa que queda aluminio sin reaccionar y que se forma la misma cantidad de cobre metálico. El Cu^{2+} sigue limitando la reacción. La disolución queda incolora. No queda Cu^{2+} sin reaccionar



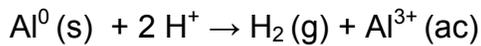
Vaso E: Se observa que ya no queda aluminio sin reaccionar, la relación es 2:3 en moles, reacciona todo el aluminio y los iones Cu^{2+} Cuando se tiene esta situación, se dice que se han puesto a reaccionar cantidades estequiométricas de los reactivos. La disolución queda incolora y se forma el cobre sólido como en los casos anteriores.

El documento aporta información adicional al profesor para realizar este experimento.

Si los alumnos preguntan por el evidente desprendimiento de un gas, explicarle que esta es una reacción que ocurre simultáneamente. Debido a la reacción de hidrólisis ácida debida a la disolución de la sal de cloruro de cobre (II) dihidratado como se indica a continuación, se forman iones H^+



Esto quiere decir que los iones H^+ así formados reaccionan con el aluminio presente que los reduce a hidrógeno por lo que se observa un desprendimiento abundante de burbujas.



El documento también proporciona algunas indicaciones (mínimas) de seguridad:

- Usar guantes y lentes de protección; asegurarse de que el lugar donde se realice este experimento esté bien ventilado.
- El cloruro de cobre (II) dihidratado es tóxico por ingestión e inhalación. Irrita los ojos, la piel, las vías respiratorias y las mucosas de la boca y esófago.
- Si hay contacto con la piel, lavar con abundante agua y quitarse las ropas contaminadas.
- Para el papel aluminio no se reporta toxicidad alguna.
- La disolución del vaso A puede reutilizarse o desecharse con agua al drenaje.
- Los residuos de los experimentos B) y D) se filtran y la fase acuosa se desecha al drenaje agregando suficiente agua.
- La parte sólida (cobre metálico más papel aluminio) puede separarse manualmente, guardarlos, para reutilizarlos en otros experimentos.

DISCUSION

La justificación de este experimento, es porque se puede apreciar cualitativamente la cantidad de cobre formado (de color rojo), la desaparición del color azul de la disolución de cloruro de cobre (II), darse cuenta del aluminio que queda sin reaccionar y que el

cloruro de aluminio formado al ser incoloro, es una reacción que ocurre espontáneamente aspectos que son importantes para el tema de estequiometria que trata.

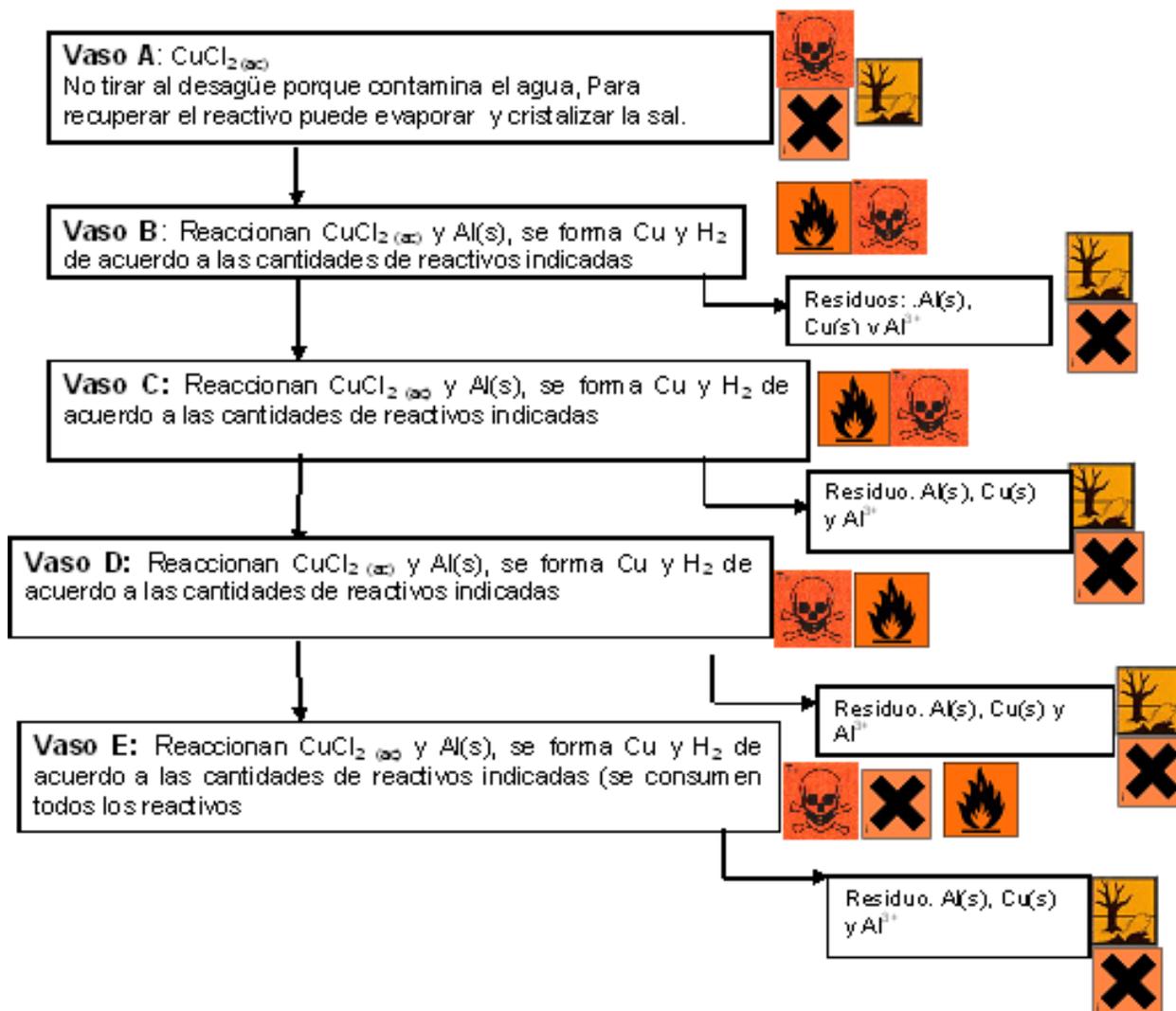
Sin embargo, no puede considerarse un experimento verde porque se dan pocas indicaciones del manejo de reactivos y del tratamiento de residuos producidos, no hace consciente al alumno, de los riesgos que implica el estar trabajando con una reacción secundaria, donde se genera un gas (hidrógeno) que tiene riesgo en su manipulación, se privilegian los aspectos didácticos a los de contaminación, se menciona el tener una reacción colateral no es relevante debido a que el aluminio se encuentra en una proporción tal que se garantiza que el Cu^{2+} reaccione completamente.

Cambiar este experimento a verde, tiene que poner en igualdad de condiciones los aspectos didácticos como los de seguridad y ambientales, porque elegir un buen ejemplo para promover aprendizajes significativos en la estequiometria, no justifica que se minimice los efectos tóxicos o de riesgo de lo que se forma y de cómo se tratarán las sustancias relacionadas al experimento.

Uno de los aspectos que hay que modificar, sin lugar a dudas es que no se pueden tirar al desagüe los residuos acuosos, porque estos pueden contener Cu^{2+} , o Al^{3+} , hay que tener cuidado en recuperarlos, evaporando y recuperando por cristalizando para su reutilización posterior en todas las actividades de este experimento, lo mismo cuando queda aluminio metálico sin reaccionar o cobre metálico formado, en ambos casos conviene enjuagarlos con agua, filtrarlos, secarlos y guardarlos en recipientes limpios para reutilizarlos en otros experimentos.

En cuanto a la reacción colateral, hay que tener previsto que se trabaje en campana de extracción de gases, o bien en un lugar ventilado y lejano a cualquier fuente de ignición.

Se propone la incorporación de un diagrama de flujo experimental como el siguiente:



CONCLUSIONES

Presentar algo sólo con el interés de que el alumno vea un cambio químico sorprendente o impresionarlo con la “magia” de la química, es perder la oportunidad de enseñar conceptos científicos y describir las propiedades de los sistemas. Los experimentos deben tomarse como un proceso no como un hecho puntual, por ello la forma de presentarlos es de vital importancia.

Si se reúnen estas características y se eligen adecuadamente los experimentos podremos propiciar el desarrollo de la capacidad de observación en nuestros alumnos, mostraremos el manejo adecuado de equipo de laboratorio y de sustancias químicas, podremos también hablar de riesgos y tratamiento de desechos de manera responsable.

Utilizando la Química Verde como una metodología de cuidado al medio ambiente, su objetivo primordial es prevenir la contaminación, **¡no remediarla!**, a partir de esta forma de concebir los experimentos, se crea un cambio cultural que busca la preservación de los recursos naturales de nuestro planeta.

Así mismo, reduciendo o eliminando el uso y la generación de sustancias peligrosas, permite además ampliar las alternativas de reactivos a utilizar y encontrar rutas nuevas que favorezcan la realización de reacciones en condiciones más suaves al medio ambiente.

BIBLIOGRAFIA

Kind, V. (2004). Más allá de las apariencias. *Ideas previas de los estudiantes sobre conceptos básicos de química. Aula XXI, , capítulo 5.*

Wood, C., & Breyfogle, B. (2006). Interactive demonstrations for Mole Ratios and Limiting Reagents. *Journal of Chemical Education, Vol. 83 (No.5).*

Q.47.P. El tratamiento de residuos en el laboratorio como enseñanza de la Química Verde

Pilar Montagut Bosque*, Rosa Ma. González Muradás

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Universidad 3000, México, D.F., 04510, México.

pilarmb@prodigy.net.mx; pilarmb@unam.mx

El desarrollo de la Educación Ambiental ha estado más relacionado con los problemas del medio ambiente (contaminación de aire y agua, destrucción de la capa de ozono) y su repercusión en la sociedad, que con una política de educación en el ámbito educativo. No hay un modelo definido de enseñanza-aprendizaje para las cuestiones ambientales ya que este modelo debe ir más allá de la mención y crítica de los problemas ambientales que afectan a la sociedad. Tal como señala López (2010) “La educación ambiental es un área nueva del conocimiento que tiene que ver con muchas otras disciplinas. En ella debe haber un diálogo de saberes que abarquen el conocimiento científico y retomen las enseñanzas ancestrales, pues se trata de una visión compleja de la realidad que estudia el vínculo existente entre sociedad y naturaleza”.

Las recomendaciones internacionales plantean que se requiere incorporar la educación ambiental como un eje transversal en los programas de estudio de todas las licenciaturas, para que esté presente en los objetivos formativos de cualquier profesionista. La educación ambiental debe enfocarse a generar en los estudiantes actitudes responsables en los procesos de toma de decisiones en asuntos científico-sociales.

Las Naciones Unidas estiman que la población mundial aumentará a 10,700 millones de personas en el año 2050, y que esta cifra, casi el doble de la actual, creará una enorme demanda de productos químicos y servicios en ese futuro cercano. Por lo tanto, el crecimiento de la industria química irá aparejado con este mundo cambiante, coincidiendo con el aumento de población a la que se atribuye que van unidos los procesos químicos como son:

- Pérdida de especies biológicas en los bosques y mares
- Disminución de la capa de ozono
- Pérdida de suelos por prácticas agrícolas no sostenibles
- Contaminación de los mares, con la consiguiente disminución de recursos alimentarios
- Persistente introducción de contaminantes orgánicos en el ecosistema
- Cambio climático que causa alteraciones en el ciclo hidrológico, como cambio en el nivel del mar, inundaciones, sequías y propagación de enfermedades infecciosas.

Como una alternativa para promover y ayudar, tanto en la educación como en la investigación y divulgación de políticas ambientales que demuestren los aspectos más positivos de la química se crea, en Estados Unidos, en 1997, el Green Chemistry Institute (Montagut, Nieto, & Sansón, 2006).

El ideario de esta alternativa indica que: *La química verde es una filosofía de trabajo cuyo objetivo primordial es prevenir la contaminación, no remediarla: reducir al mínimo, o de ser posible eliminar por completo, la contaminación desde su inicio mediante el uso de procesos “limpios”, evitando al máximo el desperdicio o uso indiscriminado de materias no renovables, así como el empleo de materiales peligrosos o contaminantes en la elaboración de productos químicos que no atenten contra la salud o el medio ambiente.*

Esta filosofía, además de proponer la innovación en la química con beneficios económicos y ambientales, fomenta la interdisciplina, ya que incorpora aspectos de ingeniería, biología, economía y ética.

En el actual plan de estudios de las licenciaturas de Ingeniería Química y de Química que imparte la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de México (UNAM) se ofrecen en el 7° semestre (las carreras constan de 9 semestres) dos asignaturas “obligatorias de elección”, denominadas “Protección ambiental” y “Química Ambiental” que desarrollan en los alumnos la capacidad de pensar críticamente sobre los riesgos asociados a los procesos y productos químicos que algún día enfrentarán en su actividad profesional (Gavilán, Cano, & Aburto, 2013).

Por nuestra parte y con la finalidad de contribuir a un cambio educativo que acerque a la química a la búsqueda cotidiana de la sostenibilidad, en 1994 un grupo de profesoras de la Facultad de Química (UNAM) hemos aplicado las ventajas de la microescala en la elaboración de manuales de experimentos dirigidos tanto al nivel de licenciatura como de bachillerato.

Seleccionar los experimentos, adecuarlos y probarlos a nivel microescala ha sido un arduo trabajo de equipo en el que rescatamos y adaptamos las prácticas tradicionales de los cursos de química que hemos utilizado en nuestra experiencia docente. También se diseñaron experimentos nuevos haciendo las modificaciones pertinentes para convertirlos en trabajos prácticos “verdes”. Los ahorros se han realizado principalmente en tres áreas: reducción de costos en material y reactivos para el laboratorio, reducción de desechos y reducción de tiempo en la realización del trabajo experimental.

Como parte de la educación ambiental en los manuales se incluye el tratamiento de los residuos generados. En el caso de Química General I y Química General II en Microescala -asignaturas del tronco común que se imparten en primer y segundo semestres para todas las licenciaturas que se ofrecen en esta Facultad- supone un reto para los alumnos y más aún para los profesores, convencerlos de las ventajas de llevar a cabo este tratamiento, además de supervisar que sí se realice y no terminen los residuos en la tarja.

Como un primer paso, desde el inicio del primer semestre lectivo a los alumnos a nuestro cargo se les entregaron y explicaron los pictogramas de peligrosidad y después

consultaron las etiquetas de reactivos que contienen esta información. Se les explicaron las acciones a llevar a cabo para aplicar los primeros auxilios que corresponden a las sustancias químicas con las que trabajan así como el manejo de los extinguidores instalados en el laboratorio (Morales Galicia, Reyes-Sánchez, & otros, 2011).

El acuerdo que establecimos con nuestros estudiantes en el laboratorio fue que, para cada experimento, un equipo de alumnos se encargaría del tratamiento de los residuos de todo el grupo, con lo cual se disminuyó la cantidad de reactivos necesarios para realizar esta acción, el tiempo de investigación y simplificar el procedimiento para realizarlo.

También como inicio se pidió a los alumnos que hicieran una investigación de costo/beneficio y relación ciencia-sociedad-tecnología, de acuerdo a los residuos generados (Cruz, García, & Álvarez, 2004). Una vez realizada la indagación, discutieron entre ellos el método más conveniente para tratar esos residuos respondiendo a las siguientes inquietudes:

- ❖ ¿se pueden reciclar para otro experimento?
- ❖ ¿cómo se pueden tratar químicamente?
- ❖ ¿cuál es el costo del tratamiento investigado?
- ❖ ¿qué beneficio aporta a la sociedad el reciclado o bien el tratamiento que va a efectuarse?
- ❖ ¿se puede generar más contaminación con ese tratamiento?

En la siguiente página se muestra el esquema ecológico que propusieron los educandos y que les sirvió de entrenamiento inicial.

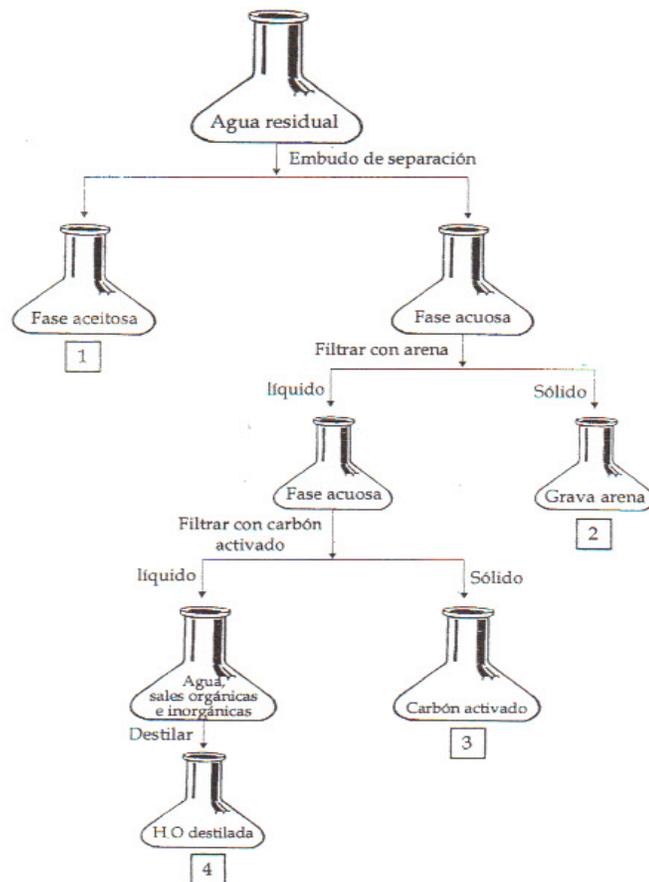
La práctica realizada se llama (Carrillo, González, Montagut, Nieto, & Sansón, 2000):

¿SE PUEDE LIMPIAR EL AGUA? Tratamiento y eliminación de impurezas en aguas residuales

Las tareas a cubrir durante el desarrollo del experimento son:

- conocer los principales procesos que se usan para la separación de mezclas
- describir las propiedades físicas que se relacionan con el tratamiento de agua residual
- aplicar los métodos físicos de separación de mezclas
- valorar la importancia que tiene el agua como recurso natural y su relación con la vida

Eliminación de impurezas en aguas residuales



1. Desechar en un frasco etiquetado. Si es aceite comestible puede desecharse directamente al drenaje
2. Recolectar en una charola de plástico. Tratar con agua caliente jabonosa, enjuagar y dejar secar. Si están mezcladas tamizar para separarlas y guardar en frascos secos y etiquetados para su uso posterior.
3. Guardar en un frasco etiquetado para su reutilización.
4. Recolectar en un frasco etiquetado como agua tratada para su reutilización (no para consumo). El residuo que queda en el matraz de destilación se recolecta para enviar a confinamiento (posibles compuestos orgánicos).

Al finalizar el semestre se realizó una investigación cualitativa y descriptiva para conocer la opinión de un grupo de 40 de alumnos, mediante un cuestionario de respuesta abierta, lo cual permitió que se expresaran libremente acerca de esta experiencia.

La siguiente tabla muestra las respuestas más frecuentes y/o significativas de los alumnos.

Pregunta	Respuestas
1. Menciona los beneficios de realizar el tratamiento de residuos en el laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> - Evitar la contaminación del ambiente (agua, suelos) - Evitar desgaste de tuberías - Reutilizar las sustancias - Evitar daños a la salud de plantas y animales - Comprender mejor el papel de la Química
2. ¿Todos los residuos generados en el laboratorio necesitan ser tratados?	<ul style="list-style-type: none"> - No, algunos no son dañinos - Depende de sus propiedades reactivas y toxicidad
3. ¿Empleaste mucho tiempo en la investigación para tratar los residuos?	<ul style="list-style-type: none"> -Sí, se requiere mucha información sobre las sustancias - A veces fue difícil encontrar la información - Falta más información sobre esto.
4. ¿Qué aprendiste con el tratamiento de los residuos experimentales?	<ul style="list-style-type: none"> - Características y propiedades específicas de las sustancias - Que muchas sustancias pueden volverse a utilizar - Como guardar los residuos - Protección y seguridad en el trabajo experimental - Me ayudó a comprender la ley de la conservación de la materia
5. Es conveniente que se realice esta actividad en una institución educativa	<ul style="list-style-type: none"> - Es parte de nuestra formación como futuros profesionistas y/o científicos - Es importante manejar adecuadamente sustancias que pueden tener gran impacto en el ambiente y en la sociedad. - Sí, cuando llegue a la industria sabré las consecuencias de estos residuos en el ambiente. - Si en todas las escuelas se hiciera esto habría un menor impacto en medio ambiente.

<p>6. ¿Qué relación encuentras entre el tratamiento de los residuos, con respecto a la ciencia, la tecnología y la sociedad (CTS)?</p>	<ul style="list-style-type: none">- Se tiene un compromiso con uno mismo y con la sociedad- La ciencia con ayuda de la tecnología ayuda a evitar, prevenir y reducir la contaminación del ambiente y por lo tanto no dañar a la sociedad- Para nosotros es la aplicación más cercana de la ciencia en beneficio de la sociedad y la tecnología para desarrollar nuevas técnicas de tratamiento.- Se crea curiosidad por innovar en estos tratamientos.- Se necesitan los conocimientos de la ciencia, los materiales de la tecnología y una sociedad responsable- Adquirir conciencia ecológica y lograr un mundo sustentable
--	--

CONCLUSIONES

A través del cuestionario los alumnos relataron sus propias vivencias acerca del tratamiento de los residuos durante el semestre escolar. También se percataron de que en algunos casos no es necesario realizar el tratamiento de los residuos. Todos coincidieron en que es parte importante de su formación profesional. Con la guía del profesor realizaron una reflexión acerca de la relación entre la educación ambiental, la ciencia y la tecnología y su impacto en la sociedad. Cabe mencionar que ningún alumno de la muestra recordó un tratamiento específico para los residuos, pero si mencionaron algunas técnicas que les resultaron más problemáticas como la filtración de precipitados muy finos y ajustar el pH.

Las habilidades adquiridas por los alumnos con el tratamiento de los residuos abarcan diversos aspectos:

- ✓ la toma de conciencia como científicos, en cuanto a su responsabilidad con el ambiente.
- ✓ la capacidad para investigar en las referencias indicadas los procedimientos necesarios a realizar.
- ✓ se generan habilidades para discernir y elegir el tratamiento más adecuado, de menor costo económico, menos contaminante y, por lo tanto, de mayor beneficio social.
- ✓ se refuerza la formación de actitudes responsables ante la contaminación ambiental

Debemos agregar que también se promueve el trabajo en equipo y la habilidad para argumentar en la discusión grupal.

BIBLIOGRAFIA

- Carrillo, M., González, R., Montagut, P., Nieto, E., & Sansón, C. (2000). Microescala I. 23-36. Serie Facultad de Química. UNAM.
- Cruz, G., García, M., & Álvarez, L. (2004). Diagramas Ecológicos para el curso de laboratorio de Química General. 36-37. Facultad de Química, UNAM .
- Gavilán, I., Cano, S., & Aburto, S. (2013). Diseño de herramientas didácticas basado en competencias para la enseñanza de la química ambiental. *Educación Química, Vol. 24*, 298-308.
- López, L. I. (26 de Enero de 2010). Reforestan con-ciencias. Suplemento especial del periódico el Universal. *el Universal*.
- Montagut, P., Nieto, E., & Sansón, C. (2006). Química verde y microescala: por un futuro mejor. *Alambique*(No. 47), 86-94.
- Morales Galicia, M., Reyes-Sánchez, L., & otros, y. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? *Educación Química, Vol. 22*(No.3), 240-248.

Q.48.P. Hacia una química verde en el laboratorio de química general, en el nivel universitario
Towards a green chemistry in the general chemistry laboratory, at the university level

Myrna Carrillo Chávez, Gisela Hernández Millán, Elizabeth Nieto Calleja

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria C.P. 04510. México, D.F., México,
myrnacch@yahoo.com.mx

RESUMEN

Como educadoras en el área de la química, consideramos que es de gran importancia fomentar en los estudiantes de nivel universitario la preservación del ambiente, así como los recursos naturales no renovables, por lo que consideramos que la educación debe orientarse teniendo esos valores en mente.

Desde esta perspectiva, hemos hecho un esfuerzo en modificar las prácticas del curso que impartimos. En este trabajo se presenta la modificación y adaptación de una actividad experimental con el fin de que resulte una práctica más amigable con el ambiente.

La actividad experimental lleva por título “Conservación de la materia en un ciclo de transformaciones químicas, de un metal de importancia biológica”

En la práctica tradicional se parte de cobre metálico y ácido nítrico (tóxico y corrosivo), y como producto de la reacción se genera el gas dióxido de nitrógeno (NO₂), siendo éste muy tóxico, irritante y contaminante ambiental.

Dentro del contexto de la química verde, eliminamos el uso o generación de sustancias peligrosas y contaminantes y los sustituimos por otros reactivos (disolución de nitrato de cobre (II)), cumpliendo de esta manera con los principios de la química verde No. 1 que se refiere a la *prevención* y el No.12 sobre la utilización de *químicos seguros para prevenir accidentes*. Además, incorporamos el uso de la Microescala como técnica alternativa de trabajo experimental, que favorece la sensibilización hacia la conservación del ambiente y el manejo adecuado de los recursos, con el fin de fomentar una actitud favorable en los estudiantes hacia una “Química verde”.

El protocolo modificado se presentará a detalle en el congreso.

Palabras Clave: educación, microescala, química verde, actividades experimentales

ABSTRACT

As educators in the area of chemistry that we are, we believe that it is very important encourage students at university level the preservation of the environment, as well as natural resources not renewable, so we believe that education should be directed with these values in mind. From this perspective, we have made an effort to modify the practices of the course we teach. This paper presents a review and adaptation of an experimental activity in order to be a friendlier environment practice. The experimental activity is entitled "Conservation of matter in a cycle of chemical transformations of a metal of biological significance". In the traditional practice we part of metallic copper and nitric acid (toxic and corrosive). In addition, as a product of the reaction is generated gas nitrogen dioxide (NO_2), which is very toxic, irritant and polluting environmental.

Within the context of green chemistry, we eliminate the use or generation of hazardous substances and pollutants and replace them with other reagents (dissolution of copper nitrate (II)), complying this way with the principles of green chemistry No. 1 which refers to the prevention and the No.12 on the use of chemical insurance to prevent accidents. In addition, we incorporate the use of the microscale as an alternative technique of experimental work, which promotes awareness of the conservation of the environment and proper management of resources, in order to foster a positive attitude in students towards a "Green Chemistry".

The modified protocol will retail at the Congress.

Keywords: education, microscale, green chemistry, experimental activities.

INTRODUCCION

La Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), es una institución educativa que ofrece 5 licenciaturas en el área de química.

Como educadoras en esta área, consideramos que es de gran importancia fomentar en los estudiantes de nivel universitario la preservación del ambiente, así como los recursos naturales renovables y no renovables, por lo que consideramos que la educación debe orientarse teniendo esos valores en mente.

Consideramos que es de gran importancia transmitir esa filosofía a nuestros estudiantes para que el día de mañana su desempeño como profesionistas contribuya a cuidar el ambiente y en consecuencia para que la sociedad contemple con mejores ojos nuestra actividad. (Educación Química., 2009).

El compromiso de la facultad de química de la UNAM, como institución educativa y formadora de los químicos del mañana es precisamente concientizar a los alumnos sobre las ventajas de la “química verde” y a valorar la importancia de la conservación del medio ambiente.

Desde esta perspectiva, hemos hecho un esfuerzo en modificar las prácticas del curso que impartimos, desarrollando experimentos de laboratorio, adecuados al nivel educativo del estudiante, para ilustrar algunos de los principios de la “química verde” (Anastas & Warner., 1998), al considerar, que el laboratorio es un lugar idóneo para promover y fomentar cambios de actitud y culturales que lleven a los alumnos a sensibilizarse por la búsqueda de alternativas para optimar recursos, tanto renovables como no renovables, así como al empleo de tecnologías que contribuyan al desarrollo de una “Química Verde”

Bajo este enfoque y utilizando técnicas de microescala, en este trabajo se presenta un ejemplo de cómo estamos adecuando y/o modificando algunas de las actividades experimentales que conforman el programa de la asignatura Química General I, con el fin de que resulten prácticas más amigables con el ambiente.

El trabajo que hemos venido realizando, básicamente consiste en seleccionar los experimentos, adecuarlos y probarlos a nivel microescala, esto ha resultado un arduo trabajo de equipo, en el que rescatamos y adaptamos las prácticas tradicionales de nuestros cursos de química. También se diseñaron experimentos nuevos, haciendo las modificaciones pertinentes para convertirlos en trabajos prácticos "verdes", con una calidad superior a la que presentan los manuales de prácticas tradicionales.

También queremos mencionar que la microescala en química es una técnica que se basa en el respeto al medio ambiente, en la prevención de la contaminación acompañada por la significativa reducción de reactivos y, por consiguiente, de desechos. Es importante destacar que la microescala se ha implementado sin comprometer los estándares en educación ni el rigor analítico y sus técnicas son "amigables" con las aplicaciones industriales. Entre sus grandes ventajas podemos mencionar la disminución en el riesgo de accidentes en el laboratorio, debido a la reducción de cantidades de reactivos utilizadas. También, admite sustituciones que favorecen la realización de reacciones en condiciones más suaves que reducen la exposición al medio ambiente.

En el ejemplo que presentamos, se muestran los aspectos más relevantes en términos de la metodología propuesta:

DESARROLLO

La actividad experimental "*Conservación de la materia en un ciclo de transformaciones químicas de un metal de importancia biológica*" (Carrillo & otros, 2002), de manera general, se lleva a cabo utilizando como reactivos: cobre metálico y ácido nítrico concentrado, (corrosivo, tóxico y contaminante) y como productos de la reacción se obtienen nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$ y dióxido de nitrógeno, NO_2 (gas altamente tóxico y contaminante). En la propuesta que hacemos, se sustituye el uso de ácido nítrico concentrado y cobre metálico, por una disolución 0.2M de nitrato de cobre (II), previniendo de esta manera el desprendimiento de un gas altamente tóxico y contaminante como es el NO_2 .

Esta modificación ilustra en primer término, el efecto de cambiar la naturaleza de los reactivos en una reacción química: eliminando el empleo de un ácido altamente corrosivo como lo es el ácido nítrico concentrado, teniendo de esta manera un experimento más seguro para los estudiantes.

Método tradicional

Los alumnos colocan una muestra pequeña de cobre, limpia y previamente pesada, en un vaso de precipitados y agregan, poco a poco, la cantidad calculada de ácido nítrico concentrado. Hasta lograr la disolución completa del cobre.

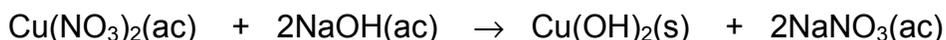
Ecuación química que se lleva a cabo:



Posteriormente, diluyen la disolución obtenida al doble de su volumen agregando agua destilada. Mezclan bien y agregan, gota a gota y agitando, la disolución de hidróxido de sodio (6M), calculada este quiometricamente, una vez formado el precipitado se filtra la disolución.

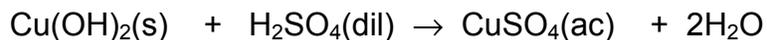
Nota: Si el líquido filtrado todavía conserva el color azul agregan más disolución de hidróxido de sodio (6M), hasta que quede incoloro y volver a filtrar nuevamente.

Ecuación química que representa el cambio:



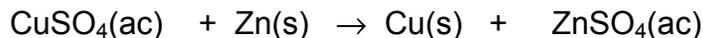
El precipitado obtenido se lava con pequeñas cantidades de agua destilada. Al precipitado formado se le agrega el ácido sulfúrico 6M, lentamente hasta disolver por completo el precipitado. Reciben la sal de cobre disuelta en un vaso de precipitados. Concentran la disolución, a un volumen aproximado de 20 mL

Ecuación química:



A la disolución de sulfato de cobre (II), se le agrega la cantidad de cinc necesaria para reducir todo el cobre

Ecuación química:



El producto obtenido se filtran, en un papel filtro previamente pesado, lavan muy bien con agua destilada el sólido hasta que el papel pH no de reacción ácida.

Colocan el papel filtro, con el precipitado, extendido sobre un vidrio de reloj y secan en la estufa (110°C). Dejan enfriar en el desecador y pesan el papel con el producto sólido (Cu).

Se recupera el cobre para su posterior uso y NO hay residuos que contaminen el ambiente.

Propuesta o metodología modificada

Se inicia el experimento con 25 mL de una disolución 0.2M de nitrato de cobre (II).

Se elimina el uso del ácido nítrico concentrado (sustancia altamente corrosiva, tóxica y contaminante).

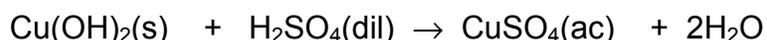
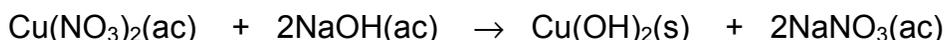
Al no utilizar este reactivo (HNO₃), también estamos evitando la formación de un subproducto de la reacción, nos referimos al dióxido de nitrógeno (NO₂), gas altamente tóxico y contaminante.

Las modificaciones hechas al experimento, están acordes con los principios No. 1 y 12 de la "química verde", (Anastas, Warner, 1998), que nos dicen:

1. *Prevención*: es mejor prevenir la formación de residuos que "tratarlos" una vez creados.

12. *Química segura para prevenir accidentes*: seleccionar sustancias que disminuyan el riesgo de accidentes, explosiones y fuego.

La secuencia de reacciones es la siguiente.



En este último paso del proceso es importante hacer notar que como residuo queda una disolución muy diluida de sulfato de cinc, la cual se neutraliza con una disolución de NaHCO_3 y posteriormente podemos desechar por la tarja.

En la siguiente tabla se presentan las modificaciones hechas a los reactivos utilizados

Método tradicional	Propuesta modificada
Uso de Cu^0 y HNO_3 concentrado, como subproducto de la reacción de generaba NO_2	Partir de 25 mL de una disolución 0.2M de nitrato de cobre (II)
Empleo de una disolución de NaOH 6M*	Se utilizan 20 mL de una disolución de NaOH 0.5M
Empleo de una disolución de H_2SO_4 6M*	Se utiliza 10 mL de una disolución de H_2SO_4 0.5 M

- Como puede observarse se han modificado las concentraciones del NaOH y del H_2SO_4 (utilizando disoluciones más diluidas), de modo que su manejo resulte más seguro para los estudiantes.

En esta práctica, se involucran algunos principios de la química verde; uso de pequeñas cantidades de reactantes, utilización de disoluciones diluidas, práctica de razonamientos teóricos previos a fin de utilizar reacciones selectivas que eviten el consumo innecesario de reactantes y la obtención de subproductos no deseados.

CONCLUSIONES

Estamos convencidas que el ir modificando y adecuando nuestras actividades experimentales bajo un protocolo de “química verde” es muy favorable, puesto que pensar en más de 1000 estudiantes de primer ingreso a la universidad que ya no están generando en los laboratorios de enseñanza productos tóxicos y contaminantes resulta muy motivador y amigable para el ambiente, también se promueve el pensamiento crítico y al utilizar materiales menos tóxicos se tienen experimentos más seguros para los estudiantes. Algo muy importante es que los alumnos relacionan los conceptos científicos con sustentabilidad y manejo responsable.

Consideramos que la química verde y la microescala son pedagogías complementarias, al permitir que las ideas de reducción de fuentes de contaminación, la sustitución de materiales y la disminución a la exposición de contaminantes sean efectivas en el laboratorio académico.

No cabe duda de que los principios, alcances y metodología han demostrado los aspectos más positivos de la química. El éxito de la química verde depende directamente del entrenamiento y la dedicación de las nuevas generaciones de químicos, los estudiantes de hoy.

BIBLIOGRAFIA

Anastas, P., & Warner. (1998). *J. Green Chemistry. Theory and Practice*. New York,: Oxford University Press.

Carrillo, C., & otros, y. (2002). *Microescala. Química General, 4ª Ed.* México: Pearson.

Educación Química. (2009). De aniversario. *Educ. quím., 20. Revista Educación Química., 394-397.*