

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 81 N° 2
ABRIL - JUNIO - 2015



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2015 - marzo 2017)

Presidente	: Dr. José Juárez Eyzaguirre
Vice-Presidente	: Dr. Fernando Quevedo Ganoza
Secretario	: Dr. José del Carmen Aliaga Arauco
Past Presidente	: Dr. Mario Ceroni Galloso
Tesorera	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
Secretaria del Consejo	
Directivo	: Q.F. Nora Herrera Hernández
Directora de Biblioteca	: Q.F. Gabriela Soriano Chávez
Director Administrativo	: Mg. Quím. Neptalí Ale Borja
Vocales	
	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
	: Q.F. Juan José León Cam
	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián
	: Dra. Ana Valderrama Negrón
	: Q.F. Mario Antonio Bolarte Arteaga
	: Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
	: Ing. Quím. Ana María Medina Escudero
	: Ing. Quím. Patricio Muñoz Huillcas

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidente: Ing. Quím. Patricio Muñoz Hillcas

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM
UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
(Rev Soc Quím Perú)
ISSN 1810 - 634X
Revista Trimestral

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui
Editor en Jefe : Luis Valles Fernández
Miembros : Ana Valderrama Negrón
Julio Santiago Contreras

Comité Consultivo

Beyer, Lothar Universidad de Leipzig - Alemania	Picasso, Gino Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
Calvo Buendía, Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	Rueda Sánchez, Juan Carlos Pontificia Universidad Católica del Perú
Guija Poma, Emilio Universidad Científica del Sur - Perú	Rabinovich Jaitín, Daniel University of N. Carolina, USA
Muñoz Jáuregui, Ana Universidad San Martín de Porres	María del Rosario Sun Kou Dpto. Ciencias, Sec. Química, PUCP
Lock Sing, Olga Pontificia Universidad Católica del Perú	Gutiérrez Correa, Marcel Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú
Santiago Contreras, Julio Facultad de Quím. e Ing. Quím.	Guzmán Duxtan, Aldo Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - Perú
UNMSM - Perú	Alarcón Cavero, Hugo Arturo Facultad de Ciencias. UNI - Perú
Valderrama Negrón, Ana Univ. Nac. de Ingeniería, Perú	Cjuno Huanca, Jesús UNMSM - Perú
Angulo Cornejo, Jorge Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

Sede: Av. Nicolás de Araníbar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925 Fax: (511) 265-9049

e-mail: revsqp@gmail.com / sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú

Certificado N° 95-1567

Vol 81

ABRIL - JUNIO 2015

N°2

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol. 81 – N° 2 – 2015)

Editorial..... 79

Trabajos Originales

- Composición química de aceites esenciales de 10 plantas aromáticas peruanas, por Candy Ruiz, Camilo Díaz, Rosario Rojas. 81

- Estudio de la reactividad de cúmulos de oro y oro-plata usando la teoría del funcional de la densidad conceptual, por Javier D. Guzmán, Adolfo E. Ensuncho, Jesús M. López. 95

- Evaluación de capas de bloqueo en celda solares sensibilizadas de óxido de titanio nanoestructurado, por Russell Nazario, Williams Savero Torres, Eduardo Palacios y María Quintana. 109

- Biosorción de Pb (II) de aguas residuales de mina usando el marlo de maíz (*Zea mays*), por Franklin Oré Jiménez, Carmencita Lavado Meza, Salvador Bendezú Montes. 122

- Adsorción del colorante amarillo anaranjado en solución acuosa utilizando carbones activados obtenidos a partir de desechos agrícolas, por Adolfo E. Ensuncho, Juana R. Robles, José G. Carriazo. 135

- Preparación, caracterización y evaluación de la estabilidad electroquímica de electrodos $Ti/Co_3O_4-xIrO_2$, por Wilner Valenzuela Barrientos, Adolfo La Rosa-Toro Gómez. 148

- Remoción de cromo (VI) a partir de agua sintética, a nivel, de laboratorio, mediante el uso de hidróxidos dobles laminares (HDL), por Erika Murgueitio, Willian Pinto, José Landívar. 160

- Preparación de sensores basados en óxido de Fe dopados con Pt para la detección de metano, por Gino Picasso, Daniel Balboa, Rosario Sun-Kou 171

- Determinación de rojo de pirogalol usando un electrodo de carbono vítreo modificado con película de oro y cisteamina por voltamperometría de adsorción (adsv). Posible uso como sensor electroquímico, por Karen Bolaños, Yaritza Leiva, Adrián Mariño, Claudia Cuéllar, Carolina Quimbaya, Paola Castiblanco, Manuel Otiniano, Edgar Nagles. 185

INFORMACIONES 193

Revista Arbitrada

Derechos reservados: Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.

Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como, los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las "Instrucciones para los autores", la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidos a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (disco compacto o al correo electrónico sqperu@gmail.com) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas:

Cuando todos los autores son socios: S/. 120,00

Cuando todos los autores no son socios: S/. 200,00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 150,00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 110,00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/. 30,00 por cada autor en exceso.

Si el trabajo es enviado del extranjero, será US \$ 15,00 más por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/. 30,00.

Si alguna parte del trabajo, y a pedido de los autores, necesitara ser impreso a color, asumirán el 100 % del exceso del costo señalado por la imprenta.

The publication of each work is subject to payment of the following ones:

When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/. 120,00

When all the authors are not partners: S/. 200,00

If among the authors there are partners and non partners: S/. 150,00

If the authors reside abroad US \$ 110,00

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 15,00 for each author in excess.

Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico sqperu@gmail.com

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar"). Los decimales deben llevar coma.
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en **negrita**. Las abreviaturas de las revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y List of Journals Indexed in Index Medicus. (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

Nueva Ley Universitaria

¿Perfecta? No lo es. Pero no se le puede negar que busca insistentemente elevar el nivel académico del Sistema Universitario Peruano. La Superintendencia Nacional de Educación Superior Universitaria (SUNEDU), creada por dicha ley, tiene ese objetivo.

La talla del nivel académico de un centro de educación, cualquiera que éste sea, la da el “profesorado”. Esto nadie lo pone en duda. La garantía del futuro éxito profesional de los jóvenes estudiantes depende, en gran parte, de la calidad humana y profesional de sus profesores. Esta calidad es la que SUNEDU debe garantizar. Para conseguirlo debe velar para que el título profesional y los grados académicos de Magíster y Doctorado de los profesores sean de un buen nivel. La ley ha puesto la valla muy alta para el acceso a la docencia universitaria en sus diferentes categorías: auxiliar, asociado, principal e investigador.

En los rankings universitarios latinoamericano o mundial quedamos muy atrás. Nuestras universidades están lejos de conseguir, per se, el despegue a mediano plazo. No llegamos a tener una masa crítica en cuanto a la calidad que se espera conseguir del profesorado o de infraestructura (laboratorios). Por eso, es de suponer que la SUNEDU tenga ya listo un plan de emergencia para enviar a cientos de los mejores jóvenes profesionales a universidades de USA o Europa, altamente calificadas, para obtener los grados de Magíster (M. Sc.) y de Doctorado. Así lo han hecho algunos países de nuestro entorno en décadas pasadas. A su regreso al Perú se crearía las Unidades de Posgrado para obtener los grados correspondientes e Institutos de Investigación, regionales, por integración de universidades públicas y privadas.

Fuentes gubernamentales aseguran que no habría problema de financiamiento para implementar este proyecto, y si el presupuesto de la nación no alcanza, ahí está el fondo creado con los dineros no gastados por el gobierno central o los gobiernos regionales en estos últimos años. Además, el Perú tiene las mayores reservas internacionales de divisas de toda Latinoamérica. ¿Habría mejor inversión que usar un pequeño porcentaje de estos ahorros en la mejora de la educación del país?

A su regreso deben encontrarse con una infraestructura que les facilite llevar a cabo sus proyectos de investigación; y desde luego, recibir una remuneración, acorde con su nuevo estatus, que permita vivir sin sobresaltos a ellos y su familia.

Decía al inicio de estas pocas líneas que esta ley no es perfecta, y como ejemplo, un botón: Al referirse a la obligatoriedad de aprender idiomas, manifiesta que para el grado de Bachiller (art. 45.1) necesita tener conocimiento de un idioma extranjero, de preferencia inglés o un idioma nativo. Para el grado de Magíster (art. 45.4), dominar un idioma extranjero o nativo. Para el Doctorado (art. 45.5) el dominio de dos idiomas extranjeros, pudiendo reemplazarse uno por un idioma nativo.

Hay que ser más explícitos; el primer idioma extranjero debe ser el inglés; el segundo, otro idioma extranjero o uno nativo (para universidades del interior del país). Un profesional, y con mayor razón un magíster o doctor que no domine el inglés corre el riesgo de estancarse.

La mayoría de los trabajos científicos publicados (papers) aparecen en inglés o se traducen rápidamente a dicho idioma. Los diferentes eventos científicos internacionales, como congresos, simposios, cursos, etc., se ofrecen en inglés, aun en los países donde este idioma no es el materno.

Si buscamos mejorar sustantivamente la calidad académica y de investigación en nuestras universidades, proveámoslas de los mejores medios para conseguirlo. ¡No lastremos el desarrollo del país!

Luis Valles F.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ACEITES ESENCIALES DE 10 PLANTAS AROMÁTICAS PERUANAS

Candy Ruiz, Camilo Díaz, Rosario Rojas*

RESUMEN

Con el objetivo de encontrar aceites esenciales que puedan ser usados como atrayentes o repelentes de *Thrips tabaci*, una plaga que afecta al espárrago, en el presente trabajo se estudia la composición química de los aceites esenciales de 10 plantas aromáticas peruanas: *Jungia paniculata* (DC.) A. Gray, *Piper hispidum* Sw., *Ambrosia arborescens* Mill., *Ambrosia peruviana* Willd., *Luma chequen* (Feuillée ex Molina) A. Gray., *Minthostachys setosa* (Briq.) Epling, *Lepechinia meyenii* (Walp.) Epl., *Ruta chalepensis* L., *Ruta graveolens* L., *Aristolochia silvatica* Barb. Rod. Se reporta por primera vez la composición de los aceites esenciales de *J. paniculata* (“matico de la sierra”), *A. peruviana* (“marco hembra”), *L. meyenii* (“pachasalvia”) y *A. silvatica* (“huampishcuna”).

Palabras clave: Aceite esencial, cromatografía de gases, Perú, plantas aromáticas

ABSTRACT

CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS FROM 10 PERUVIAN AROMATIC PLANTS

With the aim of discovering essential oils that could be used as attractants or repellents of *Thrips tabaci*, an insect that affects asparagus, we report here the chemical composition of essential oils obtained from 10 Peruvian aromatic plants: *Jungia paniculata* (DC.) A. Gray, *Piper hispidum* Sw., *Ambrosia arborescens* Mill., *Ambrosia peruviana* Willd., *Luma chequen* (Feuillée ex Molina) A. Gray., *Minthostachys setosa* (Briq.) Epling, *Lepechinia meyenii* (Walp.) Epling, *Ruta chalepensis* L., *Ruta graveolens* L., *Aristolochia silvatica* Barb. Rod. Chemical composition of essential oils from *J. paniculata* (“Matico de la sierra”), *A. peruviana* (“Marco hembra”), *L. meyenii* (“Pachasalvia”) and *A. silvatica* (“Huampishcuna”) are reported here for the first time.

Key words: Aromatic plants, essential oils, gas chromatography, Perú

INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales son compuestos del metabolismo vegetal; la mayoría de ellos son volátiles y son responsables del aroma de las plantas.¹ Dependiendo de la especie, se calcula que un aceite esencial puede contener entre 50 a 300 compuestos químicos, los cuales pertenecen a los grupos de hidrocarburos terpénicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, compuestos fenólicos, fenilpropanoides, entre otros.² Las características químicas

Unidad de Investigación en Productos Naturales, Laboratorios de Investigación y Desarrollo, Facultad de Ciencias y Filosofía. Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú, rosario.rojas@upch.pe

específicas de los aceites esenciales varían en función de la zona de cultivo y condiciones ambientales.³

Los aceites esenciales cumplen un rol ecológico como atrayentes de polinizadores y dispersores de frutos y semillas; además pueden actuar como repelentes de insectos y forman parte de la defensa química de las plantas. Tienen importancia comercial en la industria de alimentos, farmacéutica, de sabores/fragancias, cosmética y de productos de aseo.² Asimismo, el empleo de aceites esenciales es una opción importante para el control de insectos, hongos y nemátodos, como una alternativa al uso de plaguicidas sintéticos.

Con el objetivo de encontrar aceites esenciales que puedan ser usados como atrayentes o repelentes de *Thrips tabaci*, una plaga que afecta al espárrago, en el presente trabajo se estudia la composición química de 10 plantas aromáticas peruanas. Los aceites esenciales obtenidos serán evaluados en campos de cultivo de espárrago con miras a conocer su potencial para el control del *Thrips*.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipos. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A acoplado a detector FID y a un detector selectivo de masas Agilent Technologies 5975.

Colecta e identificación de plantas. Las muestras vegetales fueron colectadas e identificadas por el biólogo Camilo Díaz, entre mayo a junio del 2014. Para cada una de las plantas se depositó un voucher en el herbario de la sección de Ciencias Farmacéuticas de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Obtención de aceites esenciales. Cada aceite esencial fue obtenido por destilación por arrastre con vapor de agua a partir de material vegetal fresco. Una vez destilado el aceite esencial, este se separó por diferencia de densidades utilizando una probeta-florentino graduada. Luego de separar el aceite esencial de la fase acuosa, este se filtró sobre sulfato de sodio anhidro, almacenándose luego en un frasco ámbar a una temperatura de 4 oC.

Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Para el análisis de cada muestra se utilizó 20 µL del aceite esencial en 980 µL de diclorometano, que fueron luego inyectados en el cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de masas. La separación de los compuestos en la mezcla fue llevada a cabo mediante una columna capilar apolar DB-5MS (60 m x 250 µm x 0,25 µm) (J & W Scientific de 5% fenil-polimetilsiloxano).

La temperatura del inyector se mantuvo a 250 oC y la inyección se realizó en modo split (50:1). El programa de temperaturas del horno fue como sigue: temperatura inicial de 50 °C, mantenida por 5 minutos; posteriormente luego se incrementó a 10 °C/min hasta 100 °C, 3 °C/min hasta 150 °C, 7 °C/min hasta 200 °C, 1 °C/min hasta 230 °C, 2 °C/min hasta 250 °C y finalmente a 10 °C/min hasta 270 °C, manteniendo la temperatura final por 1 min. El tiempo de corrida fue de 77,8 minutos, utilizando helio como gas de arrastre a un flujo constante de 1mL/min.

Los constituyentes de los aceites esenciales fueron identificados utilizando el software proporcionado por Agilent: MSD Chemstation (versión E02.00.493), por comparación de los espectros de masas de cada pico con los de la librería de espectros de masas de las bases de datos Flavor 2 y la del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, 08).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra los volúmenes de aceite esencial obtenido para cada una de las 10 plantas estudiadas. El rendimiento de obtención de aceite esencial varió de 0,01 a 0,99% (*Jungia paniculata* y *Minthostachys setosa*, respectivamente).

Tabla 1. Rendimientos de obtención de aceites esenciales de 10 plantas peruanas

Nombre científico (Nombre común)	Familia (No. Voucher)	Parte de la planta usada (Lugar de colecta)	Peso (kg)	Volumen Aceite esencial (mL)	Rendimiento % (v/p)
<i>Jungia paniculata</i> (DC.) A. Gray (matico de la sierra)	Asteraceae (HEPLAME-CDS- 13140-2014)	Tallo y hoja (Huaraz)	7,3	1	0,01
<i>Piper hispidum</i> Sw. (matico hoja lisa)	Piperaceae (HEPLAME-CDS- 13116-2014)	Hojas (Iquitos)	12,2	23	0,19
<i>Ambrosia arborescens</i> Mill. (marco macho)	Asteraceae (HEPLAME-CDS- 13126-2014)	Tallo y hoja (Huánuco)	21,8	9	0,04
<i>Ambrosia peruviana</i> Willd. (marco hembra)	Asteraceae (HEPLAME-CDS- 13125-2014)	Tallo y hoja (Huánuco)	9,4	16	0,17
<i>Luma chequen</i> (Feuillée ex Molina) A. Gray. (arrayán)	Myrtaceae (HEPLAME-CDS- 13128-2014)	Tronco (Huaraz)	18,2	35	0,19
<i>Minthostachys setosa</i> (Briq.) Epling (muña)	Lamiaceae (HEPLAME-CDS- 13137-2014)	Tallo y hoja (Huaraz)	19,2	19	0,99
<i>Lepechinia meyenii</i> (Walp.) Epling (pachasalvia)	Lamiaceae (HEPLAME-CDS- 13143-2014)	Tallo y hoja (Huaraz)	6,5	20	0,31
<i>Ruta chalepensis</i> L. (ruda macho)	Rutaceae (HEPLAME-CDS- 13142-2014)	Tallo y hoja (Huaraz)	13,7	30	0,22
<i>Ruta graveolens</i> L. (ruda hembra)	Rutaceae (HEPLAME-CDS- 13141-2014)	Tallo y hoja (Huaraz)	9,4	25	0,27
<i>Aristolochia silvatica</i> Barb. Rod. (huampishcuna)	Aristolochiaceae (HEPLAME-CDS- 13114-2014)	Troncos (Iquitos)	11,0	13	0,12

En las tablas 2 a 11 se muestra las composiciones químicas relativas de los componentes de los aceites esenciales de las 10 plantas estudiadas.

En la tabla 2 se puede observar que los componentes mayoritarios del aceite esencial de *Jungia paniculata* son β -Cariofileno (35,91%), D-Limoneno (7,18%) y α -Cariofileno (5,82%). Casado et al. reportaron que el extracto de *J. paniculata* posee actividad antioxidante y antiinflamatoria.⁴ D'Agostino et al. reportaron para el extracto metanólico los glicósidos de flavonoides 3-O- β -D-glucopiranosido 3,5,7,8,4'-pentahidroxiflavona y 3-O- β -D-(6''-galloil)-glucopiranosido de kaempferol.⁵ Esta es la primera vez que se reporta la composición química del aceite esencial de *Jungia paniculata*.

Tabla 2. Composición del aceite esencial de *Jungia paniculata* ("matico de la sierra")

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
<i>o</i> -Cimeno	18,05	0,31
D-Limoneno	18,24	7,18
3,7-Dimetil- 6-octenal	22,48	0,42
Mentona	22,95	0,65
Acetato de lavandulol	30,80	0,51
Copaeno	31,21	0,84
β -Cariofileno	32,63	35,91
α -Bergamoteno	32,74	1,83
Decahidro-1,1,7-trimetil-4-metileno-1H-Cicloprop[e]azuleno	33,12	0,38
α -Cariofileno	33,59	5,82
α -Curcumeno	33,97	3,85
β -Farneseno	34,16	0,39
N.I. (C ₁₅ H ₂₆ O)	35,02	0,79
N.I. (C ₁₅ H ₂₄ O)	36,16	1,17
Óxido de cariofileno	37,09	36,49
N.I. (C ₁₅ H ₂₄ O)	37,83	2,86
N.I. (C ₁₅ H ₂₄ O)	39,45	0,60

N.I.: No identificado

En la tabla 3 se resume los componentes del aceite esencial de *Piper hispidum*. Los componentes mayoritarios son α -Felandreno (22,30%), Eucaliptol (15,49%) y α -Pino (14,82%). Pino et al. estudiaron el aceite esencial de *P. hispidum* proveniente de Cuba, reportando para él diferentes componentes mayoritarios: β -Eudesmol (17,5%) y trans-6-vinil-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimetil-5-isopropenilbenzofurano (12,9%).⁶

Tabla 3. Composición del aceite esencial de *Piper hispidum* (“matico hoja lisa”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
α-Pineno	15,14	14,82
β-Pineno	16,60	6,40
β-Mirceno	16,66	1,19
α-Felandreno	17,44	22,30
3-Careno	17,53	2,84
α-Terpineno	17,77	0,70
o-Cimeno	18,03	0,95
D-Limoneno	18,21	8,77
β-Felandreno	18,33	1,47
Eucaliptol	18,39	15,49
γ-Terpineno	19,15	1,19
Copaeno	31,18	0,84
β-Elemeno	31,50	1,05
β-Cariofileno	32,58	2,43
Allo-aromadendreno	33,09	0,61
α-cariofileno	33,56	0,48
Germacreno D	34,19	0,91
Eremofileno	34,44	1,22
Biciclogermacreno	34,57	2,79
δ-Cadineno	35,02	0,65
N.I. (C ₁₃ H ₁₄ O ₃)	39,31	12,90

N.I.: No identificado

En la tabla 4 se observa que los componentes del aceite esencial de *Ambrosia arborescens* son Germacreno D (36,96%) y β-Himachaleno (30,62%). De Leo et al. estudiaron el extracto de *A. arborescens* y reportaron diferentes sesquiterpenos y diterpenos entre los cuales destacan: eudesm-11(13)-en-4β,9β-diol, 15R,16-dihidroxi-3-oxoisopimar-9(11)-eno, 15S,16-dihidroxi-3-oxoisopimar-9(11)-eno, 1α-hidroxi-7-oxo-iso-anhidroplopanona, 10α-hidroxi-11,13-dihidro-5-epi-psilostachyin y 4-O-β-d-glucopiranosido de 4β-hidroxipseudoguaian-12,6-ólido, además de otros 12 sesquiterpenos.⁷

Figura 4. Composición del aceite esencial de *Ambrosia arborescens* (“marco macho”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
Santolina trieno	13,95	0,50
Origaneno	14,82	0,76
α -Pino	15,13	0,69
Sabineno	16,34	4,87
β -Pino	16,60	0,72
β -Mirceno	16,66	1,52
1,6-Dimetilhepta-1,3,5-trieno	16,77	0,76
α -Felandreno	17,43	1,09
α -Terpineno	17,77	0,47
D-Limoneno	18,20	1,23
γ -Terpineno	19,16	0,88
α -Terpinoleno	20,18	0,71
N.I. (C ₁₀ H ₁₄ O)	20,76	0,70
5-(1,1-dimetiletil)-1,3-ciclopentadieno	21,60	1,63
Copaeno	31,19	0,55
β -Elemeno	31,50	1,18
β -Cariofileno	32,59	2,42
α -Cariofileno	33,56	0,71
β -Himachaleno	33,92	30,62
α -Curcumeno	33,97	2,31
Germacreno D	34,24	36,96
α -Farneseno	34,40	1,62
β -Selineno	34,47	2,12
α -Selineno	34,62	2,29
α -Amorfeno	34,99	0,23
δ -Cadineno	35,03	1,38
α -Gurjuneno	35,48	0,81
N.I. (C ₁₅ H ₂₄ O)	37,51	0,28

N.I.: No identificado

En la tabla 5 se observa que los componentes del aceite esencial de *Ambrosia peruviana* son Germacreno D (32,66%), β -Himachaleno (16,78%), acetato de bornilo (10,97%) y Biciclogermacreno (10,20%). Aponte et al. reportan la presencia de diversos sesquiterpenoides en el extracto etanólico de las hojas de *A. peruviana*.⁸ Esta es la primera vez que se reporta la composición química de su aceite esencial, el cual es algo similar a la del aceite esencial de *A. arborescens*.

Figura 5. Composición del aceite esencial de *Ambrosia peruviana* (“marco hembra”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
α -Pino	15,14	2,27
Canfeno	15,73	2,07
Sabineno	16,35	0,64
β -Pino	16,62	7,39
N.I. (C ₉ H ₁₄)	16,77	1,13
β -felandreno	18,34	1,17
1,2,5,5-tetrametil-1,3-ciclopentadieno	21,01	0,69
1,6-Dimetilhepta-1,3,5-trieno	21,61	2,79
Alcanfor	22,76	0,90
Acetato de bornilo	27,95	10,97
Copaeno	31,20	0,60
β -Cubebeno	31,51	1,66
β -Cariofileno	32,60	2,56
β -Farneseno	33,06	0,41
α -Cariofileno	33,57	1,04
β -Himachaleno	33,91	16,78
Curcumeno	33,96	1,67
N.I. (C ₁₅ H ₂₄ O ₂)	34,04	0,50
Germacreno D	34,25	32,66
Biciclogermacreno	34,61	10,20
δ -Cadineno	35,04	0,64
Carotol	37,58	0,84
N.I. (C ₁₂ H ₁₈ O ₂)	38,11	0,42

N.I.: No identificado

En la tabla 6 se observa que los principales componentes del aceite esencial de *Luma chequen* son D Limoneno (49,71%) y Eucaliptol (13,79%). Vallverdú et al. encontraron que los compuestos mayoritarios fueron α -pineno (57,3%) y eucaliptol (7,5%).⁹ Mientras que Gonçalves et al. encontraron como componentes mayoritarios a α -pineno (57,1%), eucaliptol (12,1%) y linalool (5,5%).¹⁰

Figura 6. Composición del aceite esencial de *Luma chequen* (“arrayán”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
Origaneno	14,84	0,49
α -Pineno	15,16	7,32
Sabineno	16,36	0,44
β -Pineno	16,62	1,60
α -Felandreno	17,46	0,52
<i>p</i> -Cimeno	18,07	3,15
D-Limoneno	18,28	49,71
Eucaliptol	18,44	13,79
γ -Terpineno	19,19	1,77
Acetato de mirtenilo	29,27	0,56
β -Elemeno	31,53	1,41
β -Cariofileno	32,61	2,58
Aromadendreno	33,12	0,61
α -Cariofileno	33,58	0,57
Allo-aromadendreno	33,71	0,48
α -Gurjuneno	33,94	0,80
β -Selineno	34,48	3,72
2-Isopropenil-4 α ,8-dimetil-1,2,3,4,4 α ,5,6,7-octahidronaftaleno	34,64	5,34
γ -Cadineno	35,00	0,55
δ -Cadineno	35,05	0,76
Nerolidol	36,06	1,84
Óxido de cariofileno	37,05	2,00

N.I.: No identificado

En la tabla 7 se observa que los componentes mayoritarios del aceite esencial de *Minthostachys setosa* son Timol (22,30%), D-Carvona (13,01%) y Mentona (9,18%). Senatore F. obtuvo aceite esencial de *M. setosa* con un rendimiento de 0,68%; el componente mayoritario fue el monoterpeno pulegona.¹¹

Figura 7. Composición del aceite esencial de *Minthostachys setosa* (“muña”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
Origaneno	15,24	1,55
α -Pinoeno	15,53	0,63
Sabineno	16,57	0,42
β -Mirceeno	16,83	1,61
α -Terpineno	17,77	0,63
<i>o</i> -Cimeno	17,97	4,54
<i>trans</i> -Ocimeno	18,06	0,66
D-Limoneno	18,12	3,63
<i>cis</i> -Ocimeno	18,38	1,39
γ -Terpineno	18,87	2,90
Mentona	21,54	9,18
D-Isomentona	21,76	1,96
<i>d</i> -Dihidrocarvona	22,47	5,38
Carvona	22,63	0,43
Pulegona	23,32	2,44
D-Carvona	23,42	13,01
N.I. (C ₁₀ H ₁₆ O ₂)	23,60	6,07
Piperitona	23,66	5,49
Carvacrol	24,33	6,56
Acetato de timol	25,17	0,75
Eucarvona	25,30	0,78
Timol	25,56	22,30
N.I. (C ₁₀ H ₁₄ O ₂)	25,64	1,59
β -Cariofileno	26,87	2,89
α -Cariofileno	27,48	0,44
Germacreno D	27,88	1,96
Biciclogermacreno	28,12	0,81

N.I.: No identificado

En la tabla 8 se observa que los componentes principales del aceite esencial de *Lepechinia meyenii* son α -Pino (29,87%), Eucalipto (13,25%) y β -Pino (9,64%). Chirinos et al. encontraron que el extracto de *L. meyenii* posee buena actividad antioxidante.¹² Esta es la primera vez que se reporta la composición química de su aceite esencial.

Figura 8. Composición del aceite esencial de *Lepechinia meyenii* (“pachasalvia”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
α -Pino	15,17	29,87
Canfeno	15,73	0,36
β -Pino	16,62	9,64
β -Mirceno	16,68	1,77
α -felandreno	17,45	0,49
3-Careno	17,56	9,89
α -Terpineno	17,79	0,57
<i>p</i> -Cimeno	18,05	0,51
D-Limoneno	18,24	9,77
β -felandreno	18,36	2,32
Eucalipto	18,41	13,25
γ -Terpineno	19,18	0,94
4-Careno	20,20	0,85
N.I. (C ₁₂ H ₁₈ O ₂)	28,30	0,63
Acetato de mirtenilo	29,26	0,38
Copaeno	31,20	0,82
α -Gurjuneno	32,20	0,71
β -Cariofileno	32,61	4,44
Aromadendreno	33,11	2,14
α -Cariofileno	33,58	0,77
Curcumeno	33,96	0,51
α -Farneseno	34,02	0,60
Varidifloreno	34,45	1,17
α -Amorfeno	35,00	0,79
δ -Cadineno	35,05	1,97
Guaiol	37,41	4,82

N.I.: No identificado

En la tabla 9 se observa que los componentes en mayor abundancia en el aceite esencial de *Ruta chalepensis* son 2-Undecanona (58,16%) y 2-Nonanona (25,26%). Por otro lado, el aceite esencial de *Ruta graveolens* también posee los mismos compuestos mayoritarios: Undecanona (40,88%) y 2-Nonanona (28,96%) (Tabla 10). Ferhat et al. reportaron que los aceites esenciales de *Ruta chalepensis*, *Ruta montana* y *Ruta graveolens* contienen 2-Undecanona (1,79-84,2%), 2-decanona (0,1-11,6%), 2-nonanona (5,2-33,6%) y 2-nonanilacetato (2,8-20,9%).¹³

Figura 9. Composición del aceite esencial de *Ruta chalepensis* (“ruda macho”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
2-Nonanona	20,14	25,26
5,6-dietenil-1-metil ciclohexeno	22,44	3,65
2-Decanona	23,92	1,47
N.I. (C ₁₃ H ₂₄ O ₂)	25,43	7,47
2-Undecanona	28,01	58,16
N.I. (C ₁₂ H ₂₄ O)	30,41	1,03
2-Dodecanona	31,33	0,64
N.I. (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	32,26	1,50
2-Tridecanona	34,14	0,82

N.I.: No identificado

Figura 10. Composición del aceite esencial de *Ruta graveolens* (“ruda hembra”)

COMPUESTO	t _R (min)	ABUNDANCIA RELATIVA (%)
2-Nonanona	20,13	28,96
Acetato de 2-Octilo	21,61	0,39
N.I. (C ₁₁ H ₁₆)	22,13	0,43
5,6-dietenil-1-metil-ciclohexeno	22,43	4,22
2-Decanona	23,91	1,19
N.I. (C ₁₃ H ₂₄ O ₂)	25,43	16,29
2-Undecanona	27,98	40,88
2-Metil undecanal	30,40	0,87
2-Dodecanona	31,32	0,49
N.I. (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	32,25	1,94
β-Cariofileno	32,58	3,40
α-Cariofileno	33,56	0,37
2-Tridecanona	34,13	0,57

N.I.: No identificado

En la tabla 11 se observa que los componentes del aceite esencial de *Aristolochia silvatica* son β -Cariofileno (13,75%), α -Pino (11,12%) y Dihidro aromadendreno (9,96%). Esta es la primera vez que se reporta la composición química del aceite esencial de *A. silvatica*.

Figura 11. Composición del aceite esencial de *Aristolochia silvatica* (“huampishcuna”)

Compuesto	t _R (min)	Abundancia relativa (%)
α -Pino	15,21	11,12
Canfeno	15,78	2,23
β -Pino	16,67	2,64
D-Limoneno	18,28	0,55
Acetato de bornilo	28,00	1,15
Copaeno	31,26	1,43
β -Elemeno	31,57	1,29
α -Gurjuneno	32,25	3,41
β -Cariofileno	32,66	13,75
N.I. (C ₁₅ H ₂₂)	32,87	0,63
β -Gurjuneno	32,99	6,36
Dihidro aromadendreno	33,16	9,96
α -Muurolo	33,28	0,78
N.I. (C ₁₄ H ₂₀)	33,52	0,67
α -Cariofileno	33,62	1,96
N.I. (C ₁₅ H ₂₄)	33,85	0,57
α -Longipino	33,93	0,74
Curcumeno	34,01	2,50
Germacreno D	34,26	1,62
Zingibereno	34,35	2,22
γ -Muurolo	34,59	1,01
Biciclogermacreno	34,64	1,87
Di-epi- α -cedreno	34,74	1,77
α -Amorfeno	35,05	0,97
δ -Cadineno	35,10	5,04
β -Sesquifelandreno	35,16	1,00
Elemol	36,08	6,21
Óxido de cariofileno	37,10	1,05
N.I. (C ₁₅ H ₂₂ O)	38,25	1,41
α -Elemeno	38,67	5,31
N.I. (C ₁₅ H ₂₆ O)	39,28	5,07
N.I. (C ₁₅ H ₂₆ O)	39,36	3,71

N.I.: No identificado

CONCLUSIONES

En el presente estudio se determinó la composición química de 10 aceites esenciales de plantas peruanas por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se reporta, por primera vez, la composición de los aceites esenciales de *Jungia paniculata* (“matico de la sierra”), *Ambrosia peruviana* (“marco hembra”), *Lepechinia meyenii* (“pachasalvia”) y *Aristolochia silvatica* (“huampishcuna”).

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación fue financiado por el Fondo de Investigación y Desarrollo para la Competitividad - FIDECOM (Contrato No. 057-FINCYT-FIDECOM-PIPEA-2013).

BIBLIOGRAFÍA

1. Moreno, S., Crescente, O., Ortiz, S., Quintero, M. Composición química y actividad tóxica del aceite esencial de *Simsia pubescens* Triana. *Rev. Ciencia y Tecnol. Amer.* **2006**; 31: 145-147
2. Stashenko, Elena E. Aceites esenciales. UIS-CENIVAM. Bucaramanga, Colombia 2009. 180 pp.
3. Collura, A. Variaciones del rendimiento y composición química de las especies aromáticas y medicinales. *Bol. Soc. Arg. Invest. Prod. Arom.* **1985**; 4: 6-15.
4. Casado, R., Landa, A., Calvo, J.J., Del Carmen Terencio, M., Calvo, M.I. Anti-inflammatory and antioxidant activities of *Jungia paniculata*. *Pharm. Biol.* 2010; 48: 897-905.
5. D'Agostino, M., Senatore, F., De Feo, V., De Simone, F. Flavonol glycosides from *Jungia paniculata*. *Fitoterapia* **1995**; 66: 283-284.
6. Pino, J.A, Marbot, R., Bello, A., Urquiola, A. Composition of the essential oil of *Piper hispidum* Sw. from Cuba. *J. Essent. Oil Res.* **2004**; 16: 459-460.
7. De Leo, M., Saltos, M.B.V., Puente, B.F.N., De Tommasi, N., Braca, A. Sesquiterpenes and diterpenes from *Ambrosia arborescens*. *Phytochemistry*. **2010**; 71: 804-809.
8. Aponte, J.C., Yang, H., Vaisberg, A.J., Castillo, D., Málaga, E., Verástegui, M., Casson, L.K., Stivers, N., Bates, P.J., Rojas, R., Fernández, I., Lewis, W.H., Sarasara, C., Sauvain, M., Gilman, R.H., Hammond, G.B. Cytotoxic and anti-infective sesquiterpenes present in *Plagiochila disticha* (Plagiochilaceae) and *Ambrosia peruviana* (Asteraceae). *Planta Med.* **2010**; 76: 705-707.
9. Vallverdú, C., Vila, R., Tomi, F., Carhuapoma, M., Casanova, J., Cañigüeral, S. Composition of the essential oil from leaves and twigs of *Luma chequen*. *Flav. Fragr. J.* **2006**; 21: 241-243.
10. Gonçalves, M.J., Cavaleiro, C., Da Cunha, A.P., Salgueiro, L.R. Chemical composition and antimicrobial activity of the commercially available oil of *Luma chequen* (Molina) A. Gray. *Flav. Fragr. J.* **2006**; 21: 241-243.
11. Senatore F. Volatile constituents of *Minthostachys setosa* (Briq.) Epl. (Lamiaceae) from Peru. *Flav. Fragr. J.* **1998**; 4: 263-265.
12. Chirinos, R., Pedreschi, R., Rogez, H., Larondelle, Y., Campos, D. Phenolic compound contents and antioxidant activity in plants with nutritional and/or medicinal properties from the Peruvian Andean region. *Ind. Crop Prod.* **2013**; 5: 735-738.

13. Ferhat, M., Kabouche, A., Kabouche, Z. Comparative compositions of essential oils of three *Ruta* species growing in different soils. *J. Mater. Environ. Sci.* **2013**; 47: 145-152.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE CÚMULOS DE ORO Y ORO-PLATA USANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD CONCEPTUAL

Javier D. Guzmán¹, Adolfo E. Ensuncho¹, Jesús M. López*¹

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió teóricamente la reactividad química de cúmulos de oro (Au_n ; $n = 4, 5$ y 6) y cúmulos de oro-plata (Au_nAg) al nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ, usando descriptores globales y locales de la reactividad con el fin de analizar el comportamiento reactivo de estos sistemas metálicos. Se encontró que el tamaño y la inclusión de un átomo de plata tienen influencia sobre la reactividad de los cúmulos estudiados. También se observó que la posición que ocupa el átomo de plata en el cúmulo afecta la reactividad, siendo alta cuando este se encuentra en los bordes del cúmulo y baja cuando ocupa una posición central. **Palabras clave:** Cúmulos de oro, cálculos DFT, descriptores globales y locales de la reactividad

CHEMICAL REACTIVITY OF GOLD CLUSTERS AND GOLD-SILVER CLUSTERS BY CONCEPTUAL DFT

ABSTRACT

In the present work was studied theoretically the chemical reactivity of gold clusters (Au_n ; $n = 4, 5$ y 6) and gold-silver clusters (Au_nAg ; $n = 4, 5$ y 6) at B3LYP/LANL2DZ level of theory using global and local reactivity descriptors in order to analyze reactive behavior of these metallic systems. It was found that the size and doped with silver atom, influence the reactivity of the clusters studied. Also was found that the position of the silver atom in the cluster affects reactivity, being high when this is in the edges of the cluster and low when it occupies a central position.

Key words: Gold clusters, DFT calculations, global and local reactivity descriptors.

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la actividad catalítica de pequeños cúmulos de oro frente a la oxidación de monóxido de carbono¹ ha motivado muchos estudios sobre la síntesis y propiedades de estos sistemas metálicos, con el fin de encontrar catalizadores más estables y selectivos². Asimismo, mediante estudios de microscopía de transmisión electrónica (TEM, por su sigla en inglés), se ha demostrado la elevada actividad catalítica de partículas de oro soportadas sobre óxido de hierro en la oxidación de CO³. También, a través de cálculos *ab-initio* se ha mostrado que el cúmulo conformado por ocho átomos de oro (Au_8) puede catalizar la oxidación de CO cuando se encuentra soportado sobre óxido de magnesio⁴. Por lo tanto, la investigación teórica y experimental de estos sistemas metálicos resulta interesante. Por otra parte, la reactividad de los cúmulos de oro puede aumentarse mediante la acción de un agente dopante, ya que éste induce una transferencia de carga, separación de niveles energéticos

¹Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Química Computacional, Universidad de Córdoba, Cra 6 #76-103, Montería-Colombia. jmanuellopez@correo.unicordoba.edu.co

y reorganización de la geometría⁵. Entre estos agentes dopantes, la plata presenta notables propiedades debido a que su estructura electrónica es similar a la de oro; de ahí que, el estudio de cúmulos oro-plata ha llamado la atención de la comunidad científica hasta ahora⁶.

Así, por ejemplo, se ha llevado a cabo estudios combinados de espectroscopia fotoelectrónica (PES, por su sigla en inglés) y la teoría del funcional de la densidad (DFT, por su siglas en inglés) sobre cúmulos de oro aniónicos dopados con plata Au_nAg^- , cuyos resultados mostraron una geometría plana con menor número de cambios estructurales para ciertos tamaños de cúmulos ($n = 8, 9$)⁷ así como también mayores cambios estructurales para cúmulos de otros tamaños como Au_{11}^- , el cual presentó una geometría plana; mientras que $Au_{10}Ag^-$, presentó una geometría tridimensional, con el átomo de plata ubicado en un sitio de baja coordinación⁷.

De lo anterior, es claro que el dopante induce cambios en la densidad de carga con lo cual puede influir sobre la estructura, propiedades ópticas y la reactividad del cúmulo de oro⁶. Si bien, en la literatura científica existe abundante información teórica y experimental sobre la geometría y la estructura electrónica de estos cúmulos de oro y oro-plata, hay pocos reportes de la reactividad química de estos sistemas metálicos haciendo uso de descriptores mecanocuánticos de la reactividad química definidos en la DFT⁸. De modo que, el análisis de la reactividad de cúmulos de oro y oro-plata permite mejorar nuestra comprensión de su comportamiento reactivo y catalítico. Por ello, en el presente trabajo se llevó a cabo el estudio computacional de la reactividad de los cúmulos de oro (Au_n , $n = 4, 5$ y 6) y oro-plata (Au_nAg , $n = 4, 5$ y 6), para obtener información valiosa que oriente el diseño de nuevos catalizadores basados en oro.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El método DFT, se ha utilizado para entender la reactividad química y la selectividad de sitio de los sistemas moleculares. Las ecuaciones básicas de la DFT, se obtienen a través de la minimización del funcional de energía de la densidad electrónica $E[\rho]$ con la restricción de que el número de electrones (N) permanezca constante, conduciendo a la expresión siguiente⁹:

$$\delta(E - \mu \int \rho(r) dr) \quad (1)$$

donde, $\int \rho(r) dr = N$ y μ es el multiplicador de Lagrange, el cual corresponde al potencial químico electrónico y que, además, está relacionado con el concepto de electronegatividad de Pauling ($\chi = -\mu$). Resolviendo variacionalmente la ecuación 1, se alcanza la ecuación de Euler-Lagrange siguiente:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2)$$

donde, $v(r)$, es el potencial externo y $F[\rho(r)]$, es el funcional universal, que contiene la energía cinética, la energía de repulsión electrón-electrón y la energía de correlación e intercambio, respectivamente. El potencial químico (μ) y la dureza (η) pueden definirse como la primera y segunda derivada de la energía E con respecto al número total de electrones a potencial externo $v(r)$ constante:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} ; \quad \eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (3)$$

Físicamente, el potencial químico electrónico, corresponde a la capacidad de un sistema para donar electrones, de tal modo que la transferencia de electrones entre reactantes fluye desde el potencial más alto hacia el más bajo, mientras que la dureza puede ser entendida como la resistencia a la transferencia de carga del sistema. Para efectos prácticos, en muchas aplicaciones numéricas el potencial químico electrónico y la dureza se calculan mediante la energía de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE), respectivamente, como se muestra en las siguientes ecuaciones¹⁰.

$$\mu = -\frac{1}{2}(EI + AE) \quad (4a)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(EI - AE) \quad (4b)$$

Por otro lado, las expresiones 4a y 4b, se pueden calcular en términos de las energías orbitales basadas en la aproximación de diferencias finitas a tres puntos y el teorema de Koopmans:

$$\mu = -\frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}) \quad (5a)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) \quad (5b)$$

donde, ε_{LUMO} y ε_{HOMO} son las energías de los orbitales moleculares más bajo ocupado y más alto desocupado, respectivamente (HOMO y LUMO, por sus siglas en inglés). La suavidad (S), es el inverso de la dureza y constituye un concepto útil para la predicción de la reactividad química. Las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica más fácilmente que las moléculas duras y por ende, son más reactivas. En general, se puede decir que el incremento en la suavidad se asocia con el incremento de la reactividad química mientras que la dureza está relacionada con la disminución de la reactividad química. Se define como:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (6)$$

El concepto de electrofilidad global (W), fue introducido por Parr y colaboradores¹¹ para medir la estabilización de la energía cuando el sistema adquiere carga electrónica adicional proveniente de los alrededores. Se calcula mediante:

$$W = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (7)$$

Los descriptores μ , η , W y S muestran la reactividad de las moléculas como un todo; sin embargo, para estudiar la reactividad y selectividad de sitio es necesario el uso de descriptores locales de la reactividad. Los descriptores locales como la función de Fukui (FF), la blandura local ($s(r)$) y la filidad (ω_k^+) son propiedades que explican la selectividad en una región de una molécula. La FF, se define como:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (8)$$

La ecuación anterior presenta un problema de discontinuidad en átomos y moléculas cuando se combina con la aproximación de diferencias finitas dando lugar a tres aproximaciones de la FF como son:

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (9a)$$

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (9b)$$

$$f^0(r) = \frac{1}{2} [f^+(r) + f^-(r)] \quad (9c)$$

De modo que, en un punto r del espacio, $f^+(r)$, mide la reactividad de un ataque nucleofílico, $f^-(r)$ mide la reactividad para un ataque electrofílico y $f^0(r)$ describe el ataque por un radical. Esta última se obtiene como el promedio aritmético de FF para el ataque nucleofílico y electrofílico, respectivamente. Para efectos prácticos la cuantificación de la FF es posible, a través de un esquema de condensación sobre una región atómica de la molécula, empleando procedimientos de análisis de población, dando lugar a las siguientes ecuaciones:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (10a)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (10b)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad (10c)$$

donde, $q_k(N+1)$, $q_k(N-1)$ y $q_k(N)$ denotan la población electrónica del átomo k , en la especie aniónica, cationica y neutra respectivamente. Kolandaivel y colaboradores definieron el descriptor atómico¹²:

$$(sf)_k^\alpha = (f_k^\alpha)^2 S \quad (13)$$

donde, $\alpha = +/-0$, se refiere al ataque nucleofílico, electrofílico y radical respectivamente. Recientemente López y colaboradores definieron el descriptor atómico de filicidad¹³:

$$(\omega f)_k^\alpha = (f_k^\alpha)^2 W \quad (14)$$

donde, $\alpha = +/-0$, se refieren al ataque nucleofílico, electrofílico y radical respectivamente.

DETALLES COMPUTACIONALES

Para la generación de los diferentes cúmulos de oro-metálico y oro-plata se utilizó el programa ASCEC¹⁴, siguiendo una ruta de enfriamiento con una temperatura inicial de 500K con un decrecimiento de 5% y un total de 300 temperaturas dejando evolucionar el sistema en una caja de 8Å de longitud y evaluando la energía cuántica con el nivel de teoría HF/LANL2DZ.

Posteriormente, los cúmulos generados se optimizaron por métodos analíticos mediante técnicas que siguen el gradiente al nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ. La reactividad se determinó mediante descriptores globales y locales usando las ecuaciones 5a, 5b, 6, 7, 10a, 10b, y 14, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se presenta los motivos geométricos optimizados al nivel B3LYP/LANL2DZ para los cúmulos de oro y oro-plata.

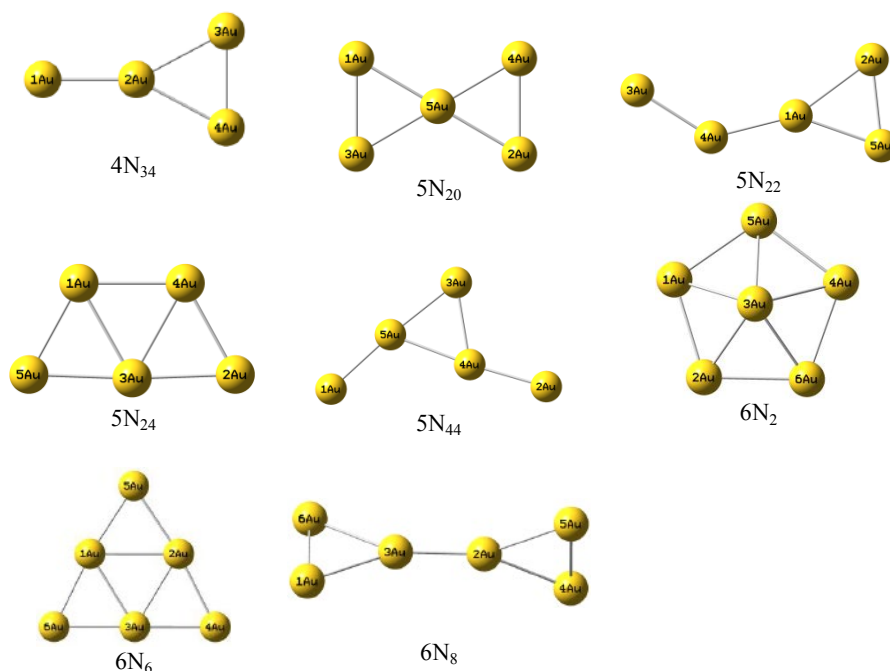


Figura 1. Motivos geométricos para los cúmulos de oro optimizados al nivel B3LYP/LANL2DZ

Las geometrías de equilibrio mostradas en las figuras 1 y 2 se designaron como xN_i y xSi , respectivamente, siendo x el número de átomos, N y S las geometrías de los cúmulos (N para los cúmulos de oro y S para los cúmulos oro-plata), y el subíndice i que indica un arreglo geométrico en particular, generado por el programa ASCEC

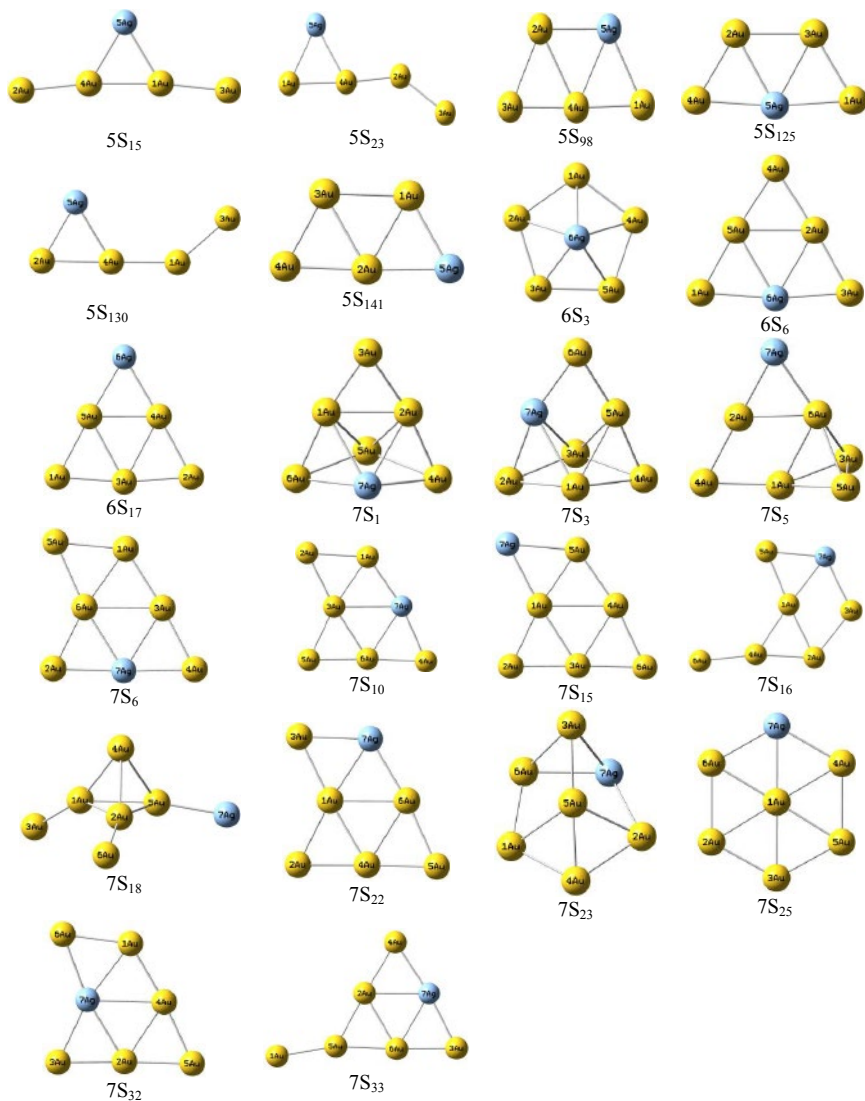


Figura 2. Motivos geométricos para los cúmulos de oro-plata al nivel B3LYP/LANL2DZ

En la tabla 1, se presenta los descriptores globales calculados en fase gaseosa para los cúmulos de oro usando la base LANL2DZ y el método B3LYP.

Tabla 1. Descriptores globales para los cúmulos de oro (Au_n , $n = 4, 5$ y 6)

Sistema	Cúmulo	Descriptores Globales				gap ^{HOMO-LUMO} (eV)
		μ (eV)	η (eV)	W(eV)	S(eV)	
Au ₄	4N ₃₄	-5,347	0,966	14,798	0,518	1,932
	5N ₂₀	-4,640	0,721	14,925	0,693	1,442
	5N ₂₂	-5,184	1,429	9,405	0,350	2,857
Au ₅	5N ₂₄	-5,061	0,571	22,414	0,875	1,143
	5N ₃₂	-4,653	1,252	8,649	0,399	2,503
	5N ₄₄	-5,116	1,333	9,814	0,375	2,667
Au ₆	6N ₂	-5,007	1,469	8,530	0,340	2,939
	6N ₆	-5,143	1,714	7,714	0,292	3,429
	6N ₈	-4,912	0,884	13,639	0,565	1,769

De la tabla 1, se observa que los cúmulos con mayor estabilidad correspondieron a 5N₂₂ (Au₅) y 6N₆ (Au₆), lo cual está de acuerdo con el principio de máxima dureza. La estructura más estable tiene la máxima dureza. Por otro lado, se observa que con el aumento del tamaño del cúmulo el gap HOMO-LUMO tiende a disminuir. Con respecto al índice de electrofilidad global (W) el cual es un índice de reactividad que mide la capacidad de un sistema a recibir electrones provenientes de los alrededores, se puede notar que los cúmulos 5N₂₀ y 5N₂₄ son más propensos a recibir electrones, ya que la interacción entre el CO y el cúmulo de oro implica una transferencia de electrones desde CO hacia el cúmulo metálico, de modo que, el aumento de la reactividad en 5N₂₀ y 5N₂₄ es clave para aumentar la actividad catalítica en la oxidación de CO.

De lo anterior, es claro que el cálculo teórico de la reactividad puede mejorar nuestra comprensión del comportamiento químico de estos sistemas frente a la catálisis de CO y con ello proponer nuevos catalizadores basados en oro con propiedades catalíticas más eficientes. Ahora bien, es un hecho experimental conocido que el dopado de cúmulos de oro con átomos de plata aumenta su actividad catalítica; por ello en este trabajo también se calculó los descriptores de la reactividad para los cúmulos de oro-plata.

En la tabla 2, se muestra los valores de los índices globales de reactividad, tales como: el potencial químico electrónico, la dureza, el índice de electrofilidad, la suavidad global y el gap HOMO-LUMO, respectivamente. Los cúmulos 5S₁₃₀, 6S₃ y 7S₂₅, presentaron los mayores valores de W y S , por lo cual corresponden a las estructuras de mayor reactividad. Los cúmulos 6S₃ y 7S₂₅, presentaron geometrías pentagonales y hexagonales siendo la geometría hexagonal la más reactiva. En el motivo geométrico hexagonal (figura 2, cúmulo 7S₂₅) el átomo de plata se ubica en uno de los bordes del hexágono, mientras que en el cúmulo 6S₃ el átomo de plata ocupa una posición central en la estructura, lo cual deja en evidencia que para aumentar la reactividad del cúmulo oro-plata es preciso que el átomo de plata se ubique en

los bordes del cúmulo y no en el centro. Con respecto a los valores gap HOMO-LUMO (tabla 2), disminuyen con el incremento del tamaño del cúmulo, lo cual es consistente con el hecho de que los orbitales moleculares se forman mediante el solapamiento de más y más orbitales atómicos de tal manera que los niveles de energía se van aproximando progresivamente₁₅.

Tabla 2. Descriptores globales para los cúmulos oro-plata al nivel B3LYP/LANL2DZ

Sistema	Cúmulo	Descriptores Globales				gap _{HOMO-LUMO} (eV)
		μ (eV)	η (eV)	W (eV)	S (eV)	
Au ₄ Ag	5S ₁₅	-4,786	1,206	9,491	0,414	2,413
	5S ₂₃	-4,677	0,847	12,907	0,590	1,695
	5S ₉₈	-4,437	1,189	8,277	0,420	2,378
	5S ₁₂₅	-4,503	1,257	8,066	0,398	2,514
	5S ₁₃₀	-4,695	0,831	13,264	0,602	1,662
Au ₅ Ag	5S ₁₄₁	-4,379	1,149	8,347	0,435	2,298
	6S ₃	-4,900	1,469	8,175	0,340	2,937
	6S ₆	-5,104	1,764	7,383	0,283	3,528
Au ₆ Ag	6S ₁₇	-4,797	1,622	7,092	0,308	3,244
	7S ₁	-4,247	0,799	11,290	0,626	1,598
	7S ₃	-4,431	0,925	10,614	0,541	1,850
	7S ₅	-4,230	0,903	9,908	0,554	1,805
	7S ₆	-4,631	1,133	9,467	0,441	2,266
	7S ₁₀	-4,566	1,045	9,975	0,478	2,090
	7S ₁₅	-4,329	0,899	10,421	0,556	1,798
	7S ₁₆	-4,723	1,132	9,851	0,442	2,265
	7S ₁₈	-4,966	1,133	10,878	0,441	2,267
	7S ₂₂	-4,502	1,116	9,079	0,448	2,232
	7S ₂₃	-4,417	0,890	10,963	0,562	1,780
	7S ₂₅	-4,450	0,634	15,620	0,789	1,268
	7S ₃₂	-4,649	1,245	8,675	0,401	2,491
	7S ₃₃	-5,106	0,991	13,156	0,505	1,982

Descriptores locales de la reactividad

Se calculó los descriptores locales de la reactividad solamente para los motivos geométricos 4N₃₄, 5N₃₂, 6N₆, 5S₁₂₅, 6S₆ y 7S₃₂, los cuales corresponden a los mínimos globales encontrados con el programa ASCEC (figuras 1 y 2).

Los descriptores locales calculados en este trabajo correspondieron a las funciones de Fukui para el ataque nucleofílico (f^+k) y ataque electrofílico (f^-k), respectivamente. También, se determinó los descriptores atómicos de filidad para el ataque nucleofílico ($(wf)^+k$) y electrofílico ($(wf)^-k$), respectivamente. Como se observa en las tablas 3 y 4, los valores calculados para $(wf)^+k$, y $(wf)^-k$, fueron mayores para el descriptor atómico de filidad que representa el ataque nucleofílico, indicando la capacidad de los diferentes sitios en el cúmulo para aceptar electrones. Además, en la tabla 3, conforme aumenta el tamaño del cúmulo, los valores de $(wf)^+k$, y $(wf)^-k$, disminuyen. En los cúmulos oro-plata (tabla 4), es evidente que el átomo de plata aumenta la reactividad de los diferentes sitios atómicos en el cúmulo, ya que los valores de $(wf)^+k$, y $(wf)^-k$ son más altos que en los cúmulos de oro, lo cual básicamente

es debido a que el átomo de plata induce una transferencia de carga, separación de niveles energéticos y reorganización de la geometría⁵.

Tabla 3. Descriptores locales para los cúmulos de oro (Au_n , $n = 4, 5$ y 6)

Cúmulo	átomo	f_k^+	f_k^-	$(wf)^+_k$ (eV)	$(wf)^-_k$ (eV)
4N ₃₄	Au ₁	-0,791	-0,554	9,259	4,542
	Au ₂	-0,064	-0,126	0,061	0,235
	Au ₃	-0,572	-0,162	4,842	0,388
	Au ₄	-0,572	-0,163	4,842	0,393
5N ₃₂	Au ₁	-0,456	-0,223	1,798	0,430
	Au ₂	-0,432	-0,216	1,614	0,404
	Au ₃	-0,222	-0,121	0,426	0,127
	Au ₄	-0,456	-0,223	1,798	0,430
	Au ₅	-0,432	-0,216	1,614	0,404
6N ₆	Au ₁	-0,130	-0,047	0,130	0,017
	Au ₂	-0,134	-0,050	0,139	0,019
	Au ₃	-0,210	-0,148	0,340	0,169
	Au ₄	-0,464	-0,203	1,661	0,318
	Au ₅	-0,599	-0,347	2,768	0,929
	Au ₆	-0,463	-0,206	1,654	0,327

Como se observa en las tablas 3 y 4, los valores calculados para $(wf)^+_k$, fueron mayores que los obtenidos para $(wf)^-_k$, indicando con ello la capacidad de los diferentes sitios atómicos en los cúmulos para aceptar electrones. Además, en la tabla 3, se observa que a medida que aumenta el tamaño del cúmulo los valores de $(wf)^+_k$, y $(wf)^-_k$, disminuyen. Este resultado es consistente con algunos reportes experimentales donde se ha mostrado que la reactividad de las nanopartículas de oro disminuye conforme aumenta su tamaño¹⁶.

Tabla 4. Descriptores locales para los cúmulos de oro-plata ($Au_n Ag$, $n = 4, 5$ y 6)

Cúmulo	átomo	f_k^+	f_k^-	$(wf)^+_k$ (eV)	$(wf)^-_k$ (eV)
5S ₁₂₅	Au ₁	-0,520	-0,278	2,181	0,623
	Au ₂	-0,394	-0,183	1,252	0,270
	Au ₃	-0,394	-0,183	1,252	0,270
	Au ₄	-0,520	-0,278	2,181	0,623
	Ag ₅	-0,170	-0,076	0,233	0,047
6S ₆	Au ₁	-0,471	-0,248	1,638	0,454
	Au ₂	-0,116	-0,029	0,099	0,006
	Au ₃	-0,467	-0,245	1,610	0,443
	Au ₄	-0,660	-0,356	3,216	0,936
	Au ₅	-0,117	-0,029	0,101	0,006
	Ag ₆	-0,169	-0,093	0,211	0,064
7S ₃₂	Au ₁	-0,242	-0,134	0,508	0,156
	Au ₂	-0,070	-0,038	0,043	0,013
	Au ₃	-0,237	-0,127	0,487	0,140
	Au ₄	-0,281	-0,105	0,685	0,096
	Au ₅	-0,470	-0,253	1,916	0,555
	Au ₆	-0,741	-0,384	4,763	1,279
	Ag ₇	0,042	0,042	0,015	0,015

Con respecto a la inclusión del átomo de plata en los cúmulos de oro (tabla 4), se observa un aumento en la reactividad del cúmulo, ya que los valores de $(\omega f)^+k$, y $(\omega f)^-k$ son más altos que en los cúmulos sin el átomo de plata, lo cual se debe a que el átomo de plata induce una transferencia de carga, separación de niveles energéticos y reorganización de la geometría. En las figuras 3a y 3b, se observa que el poder de aceptación electrónico local está relacionado directamente con la ubicación y el número de coordinación del átomo de plata en el cúmulo metálico.

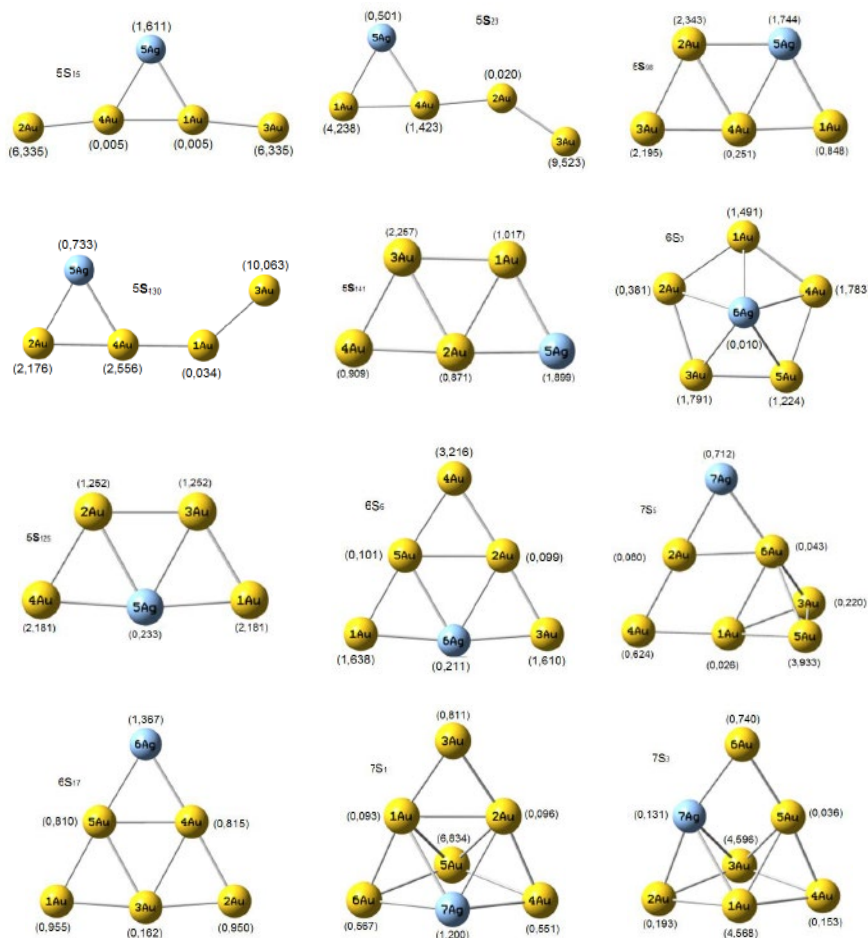


Figura 3a. Motivos geométricos de los cúmulos oro-plata. En paréntesis se presentan los valores de $(\omega f)^+k$.

Así, por ejemplo, en todos los cúmulos (figuras 3a y 3b), se observa que si el átomo de plata tiene un número de coordinación bajo (forma dos enlaces) y se ubica en los bordes del cúmulo la reactividad local de los átomos de oro aumenta (especialmente en aquellos átomos de oro que no están directamente unidos al átomo plata); mientras que si el número

de coordinación es alto, el poder de aceptación de electrones en los átomos de oro disminuye (por ejemplo, cúmulos 7S1, 7S3). No obstante, aunque el átomo de plata tenga un número de coordinación bajo en los cúmulos oro-plata de mayor tamaño, la reactividad local disminuye.

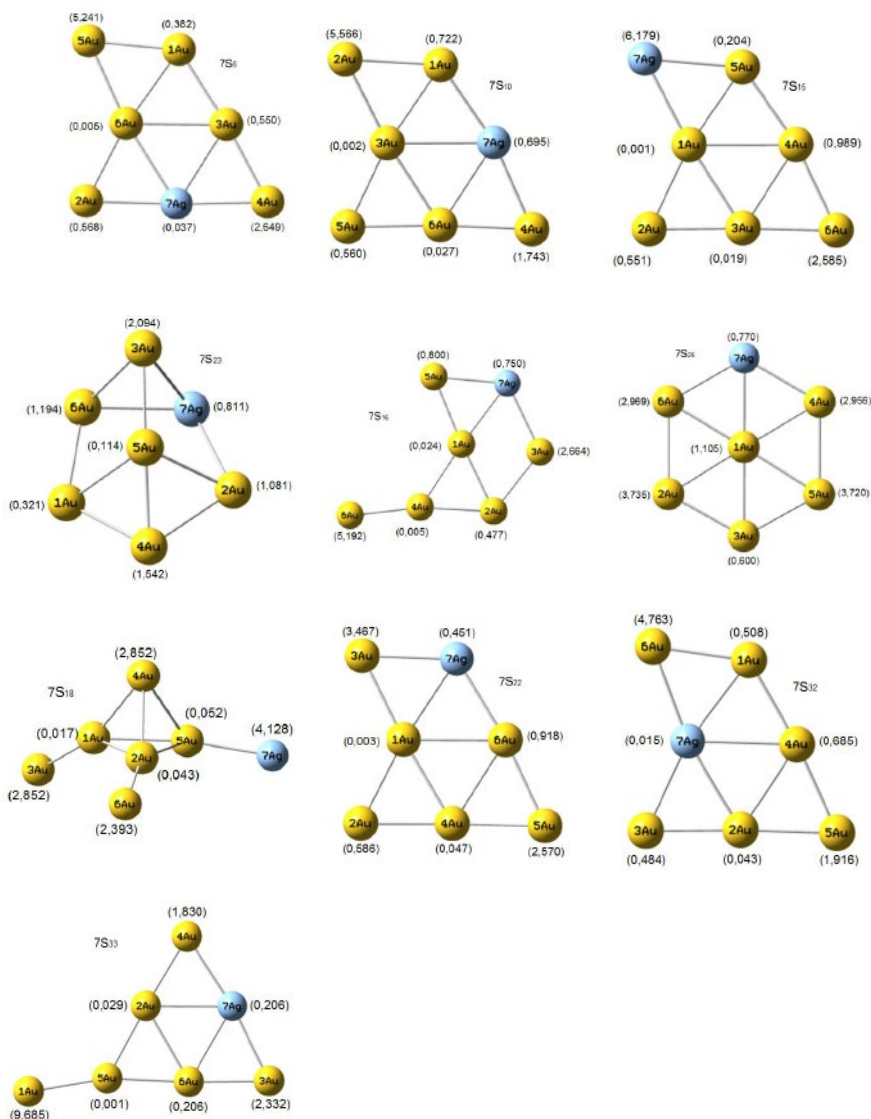


Figura 3b. . Motivos geométricos de los cúmulos oro-plata. En paréntesis se presentan los valores de $(wf)^+k$.

Como se muestra en la figura 4, la contribución del orbital LUMO es significativa en los átomos de oro ubicados en los bordes del cúmulo indicando su capacidad de aceptación de

los electrones. Esto se puede observar en los diagramas de contorno para el orbital LUMO en los cúmulos $6S_3$ y $7S_{25}$.

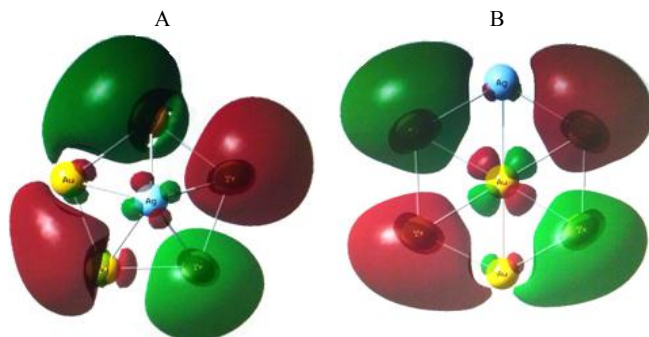


Figura 4. . Superficie del orbital molecular LUMO para los cúmulos $6S_3$ y $7S_{25}$ calculado al nivel B3LYP/LANL2DZ con un valor de iso-superficie de $0,02 \text{ e}^-/\text{ua}^3$

CONCLUSIONES

El cálculo de los índices globales y locales de la reactividad permitió analizar el comportamiento reactivo de los diferentes cúmulos de oro y oro-plata investigados.

Se encontró que el tamaño del cúmulo y la inclusión de un átomo de plata influyen en la reactividad de éste, como fue mostrado por los descriptores globales de la reactividad calculados. La reactividad a nivel local (funciones de *Fukui* y los descriptores atómicos de filidad) mostró que la inclusión del átomo de plata aumenta la reactividad de los átomos de oro (sitios reactivos).

También se observó que la posición del átomo de plata en el cúmulo afecta la reactividad del mismo, siendo alta cuando el átomo de plata se encuentra en los bordes del cúmulo y baja cuando ocupa una posición central. Este resultado da luces sobre el diseño de catalizadores basados en oro, ya que proporciona el conocimiento de su geometría, estructura electrónica y la reactividad, respectivamente. Los valores del descriptor local $(wf)^+k$ fueron más altos que los obtenidos con $(wf)^-k$ indicando con ello la susceptibilidad de los cúmulos de oro y oro-plata a interacciones de tipo nucleofílicas.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Zhang, B. Yoon, U. Landman. Predicted Oxidation of CO Catalyzed by Au Nanoclusters on a Thin Defect-Free MgO Film Supported on a Mo(100) Surface. *J. Am. Chem. Soc.*; 2007; 129: 2228.
2. J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*; 2011; 108: 937.
3. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett, et. al. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. A*; 1999; 103: 9573.
4. M. Homberger, U. Simon. On the application potential of gold nanoparticles in nanoelectronics and biomedicine. *Phil. Trans. R. Soc. A*; 2010; 368: 1405.
5. N.S. Phala, G. Klatt, E. Steen. A DFT study of hydrogen and carbon monoxide chemisorption onto small gold clusters. *Chem. Phys. Lett*; 2004; 395: 33.
6. J. David, D. Guerra, C.Z. Hadad, A. Restrepo. Structural Characterization of the (Methanol)₄ Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem. A*; 2010; 114: 10726.
7. P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, M.M. Kappes. Structures of mixed gold-silver cluster cations (Ag_mAu_n, m + n < 6): Ion mobility measurements and density-functional calculations. *J. Chem. Phys*; 2003; 120: 677.
8. A.H. Larsen, J. Kleis, K.S. Thygesen, J.K. Nørskov, K.W. Jacobsen. Electronic shell structure and chemisorption on gold nanoparticles. *Phys. Rev. B*; 2011; 84: 245429.
9. H. Chermette. Chemical reactivity indexes in density functional theory. *J. Comput. Chem*; 1999; 20: 129.
10. J.L. Moncada, G.S. Morán. Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). *Quim. Nova*; 2008; 31: 1255.
11. R.G. Parr, L.V. Szentpály, S. Liu. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.*; 1999; 121: 1922.
12. P. Kolandaivel, G. Praveena, P. Selvarengan. Study of atomic and condensed atomic indices for reactive sites of molecules. *J. Chem. Sci*; 2005; 117: 591.
13. J.M. López, A.E. Ensuncho, J.R. Robles. Descriptores Globales y Locales de la Reactividad para el Diseño de Nuevos Fármacos Anticancerosos Basados en Cisplatino(II). *Quim Nova*; 2013; 36: 1308.
14. J.F. Pérez, E. Flórez, C.Z. Hadad, P. Fuentealba, A. Restrepo. Stochastic search of the

- quantum conformational space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. *J. Phys. Chem. A*; 2008; 112: 5749.
15. N. Nilius, T.M. Wallis, W. Ho. Development of one-dimensional band structure in artificial gold chains. *Science*; 2002; 297: 1853.
 16. J. De Haeck, N. Veldeman, P. Claes, E. Janssens, M. Andersson, P. Lievens. Carbon monoxide adsorption on silver doped gold clusters. *J. Phys. Chem. A*; 2011, 115: 2103.

EVALUACIÓN DE CAPAS DE BLOQUEO EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE ÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO

Russell Nazario^a, Williams Savero Torres^{a,b}, Eduardo Palacios^a y María Quintana^a
mquintana@uni.edu.pe

RESUMEN

En las celdas Grätzel convencionales, sobre un sustrato conductor (FTO), se deposita el electrodo, una capa mesoporosa de TiO₂ 20µm, preparados por el método doctor blade, con un tratamiento térmico a 450 °C, sensibilizado con el colorante (D7). En el presente artículo se agregó una capa adicional de TiO₂ entre el FTO y el electrodo, ya que el electrodo tiene una gran porosidad y no tiene un buen contacto con el FTO, por eso se propuso agregar una capa más compacta que ayude a la transferencia del electrón del electrodo al FTO y evita el contacto directo entre el FTO y electrolito. De ese modo se evita la recombinación del electrón del FTO con el hueco del electrolito. Posteriormente, se realizó caracterizaciones para determinar el espesor óptimo de la capa de bloqueo y analizar la morfología del electrodo mediante Microscopía de Barrido Electrónico. Finalmente, se determinó la curva I-V para analizar su eficiencia, con una radiación de 1000W/ m² se alcanzó una eficiencia de 2,39%.

Palabras clave: Electrodo, sensibilizado, capa de bloqueo, electrolito, recombinación.

EVALUATION OF BLOCKING LAYERS SENSITIZED SOLAR CELLS OF NANOSTRUCTURED TITANIUM OXIDE

ABSTRACT

In conventional Grätzel cells, the conductive substrate (FTO) on the electrode, a mesoporous TiO₂ layer ~ µm, prepared by the doctor blade method, with a heat treatment at 450 ° C, the dye-sensitized deposited (D7). In this article an additional TiO₂ layer between the FTO and the electrode is added, because the electrode has a high porosity and don't has a good contact with the FTO, so we suggested adding a compact layer that helps transfer electron of electrode to FTO and prevents direct contact between the FTO and electrolyte. Thus electron recombination is prevented by the FTO hollow electrolyte. Subsequently certain characterizations are performed to determine the thickness of the block and to analyze the morphology of the electrode by Scanning Electron Microscopy. Finally the I-V curve was we determined to analyze its efficiency with a radiation of 1000W/ m² efficiency of 2,39% was reached.

Key words: Electrode, sensitized, blocking layer, electrolyte, recombination.

INTRODUCCIÓN

La contaminación en estos tiempos ha alterado el balance natural de los niveles de CO₂ en la atmósfera. La absorción infrarroja de la radiación solar y la longevidad del CO₂ atmosférico están causando el efecto invernadero. Entonces los retos más grandes que encara

a Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, Avenida Túpac Amaru N° 210 Rimac.

b Laboratoire de Nanostructures et Magnetisme/SP2M/ INAC/CEA. Grenoble- France

los tiempos actuales son el incremento global de la demanda de energía y el control del nivel de emisiones de CO_2 . Por lo tanto, uno de los objetivos de la humanidad es el desarrollo de fuentes de energías alternativas como las energías renovables, buscando la protección del medio ambiente^{1,2}. La energía renovable es fuente de la naturaleza, siendo virtualmente inagotables, no sólo porque contienen una inmensa cantidad de energía sino porque además, son capaces de regenerarse por medios naturales³. Un tipo de energía renovable es la energía solar y una forma de aprovechar este tipo de energía es la generación de fuentes fotovoltaica como las celdas solares.

La tecnología fotovoltaica ha ido evolucionando en diferentes etapas. La primera etapa comenzó en 1954 con celdas solares a base de silicio con una eficiencia del 6%⁴. Las celdas solares de silicio se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, constituyendo cerca del 82% del mercado fotovoltaico⁵. Sin embargo, su proceso de fabricación es aún elevado. La segunda generación se basa en múltiples capas de semiconductores de uniones p-n⁶. Por ejemplo las basadas en la unión $CdTe/CdS$ han alcanzado eficiencias superiores a un 16%^{6,7}. Los materiales usados en estas celdas son muy costosos y no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial para aplicaciones terrestres⁴, habiéndose reportado, a base de estos materiales, con eficiencias de hasta 10,4%⁴. La tercera generación son las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (DSC) o también llamadas celdas Grätzel. En 1991, en los Laboratorios de la Universidad de Lausanne en Suiza, Michael Grätzel y Brian O'Regan provocaron una revolución en la utilización de las celdas fotoelectroquímicas, al utilizar un electrodo poroso de TiO_2 nanocrystalino que recubrieron con una monocapa de un compuesto orgánico con rutenio que actúa como sensibilizador⁸. Este tipo de celdas en comparación con las generaciones anteriores son más económicas y tiene componentes no contaminante, pero su desventaja es una menor eficiencia en comparación con la antiguas generaciones⁹, por ello se investiga en optimizar su eficiencia probando diferente elementos o técnicas que ayuden con este propósito. El fin de este trabajo de investigación es la de ayudar a aumentar la eficiencia con la capa de bloque que optimice el desempeño de la celda, los otro elementos de la celda, se trabajaron con valores establecidos.

El objetivo de un dispositivo fotovoltaico (celda solar) es el de convertir la energía solar en energía eléctrica, implicando para ello diversos procesos fundamentales que explicaremos a continuación^{10,11}. La celda Grätzel usa semiconductores como el TiO_2 , pero como este material sólo absorbe la radiación solar en el rango ultravioleta, se coloca un colorante (sensibilizador) que amplía su respuesta espectral, haciendo que sus moléculas absorban fotones de la región del espectro visible. Este último proceso es llamado la sensibilización del semiconductor¹². La operación de una celda solar general se divide en varias etapas¹¹: La primera es la absorción de la luz por el colorante S que conduce a la formación del estado electrónicamente excitado del colorante:



El colorante al ser excitado produce excitones (par electrón libre-hueco), solamente los electrones se inyectan en la banda de conducción del semiconductor TiO_2 y los huecos al electrolito¹³.



Mientras que estos huecos son llevados por el electrolito (par rédox yoduro/ triyoduro, I^-/I_3^-) hacia el contraelectrodo (cátodo), en este caso el Pt, donde el electrolito dona un electrón al colorante S ayudando a que se regenere.

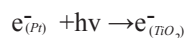


Al unir la celda a un circuito exterior los electrones llegan al contraelectrodo, teniendo un proceso cíclico en la celda

Cátodo:



Si sólo tomaran lugar las reacciones citadas, el efecto global de la radiación solar celda:



Donde:

$h\nu$: Fotón incidente en la celda solar

$e^-_{(\pi O_2)}$: Electrón que se desplaza por el TiO_2

$e^-_{(Pt)}$: Electrón que se desplaza por el platino

En este trabajo se utilizó un colorante orgánico D7 cuya estructura molecular es $C_{46}H_{33}O_2N_2S_1$ ¹⁴, cuyo rango de absorción espectral (figura 1), llega hasta los 540 nm. Es decir, absorbe el rango ultravioleta y parte del visible. Este es un colorante orgánico, pero en las celdas solares los de mejor rendimiento son los metal-orgánico, que contienen el rutenio en su estructura, pero son muy caros, en comparación con los colorantes orgánicos.

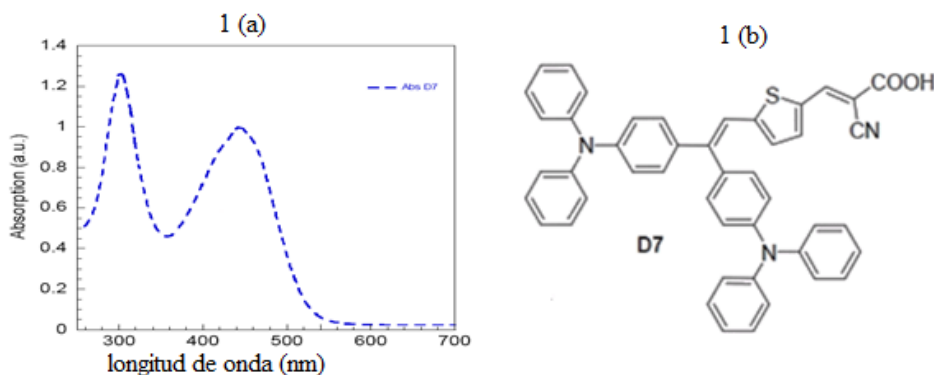
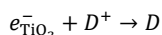
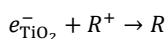


Figura 1. (a) Gráfico de absorción (u.a.) versus longitud de onda nm del colorante D7. (b) Estructura molecular del colorante D7¹⁴.

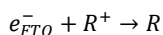
Hay tres casos frecuentes de vías de recombinación dentro de la celda. Uno de ellos implica la recombinación del electrón $e_{\text{TiO}_2}^-$ con el colorante oxidado antes de que el colorante pueda ser regenerado por el par rédox:¹⁵



Los otros dos casos de recombinación son la recombinación del $e_{\text{TiO}_2}^-$ con las especies rédox oxidados



y la recombinación del electrón en el sustrato de FTO e_{FTO}^- con las especies rédox oxidados:



La última recombinación puede ser inhibida por la aplicación de una capa de bloqueo depositada sobre el FTO para cubrir los espacios en el que el sustrato FTO entra en contacto directo con la solución que contiene al par rédox^{15,16}.

PARTE EXPERIMENTAL

Para conseguir la solución de TiO_2 se usó el método Sol-Gel¹⁷. En 80 mL de agua destilada se mezcla 0,61 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 70%, luego la solución se agita empleando un agitador magnético alrededor de 15 minutos. Posteriormente, se colocó 4 mL de isopropóxido de titanio a una temperatura de 50 °C durante 15 minutos, luego se elevó la temperatura hasta 100 °C, y se siguió agitando 2 horas 45 minutos.

Usando la técnica del rociado Pirolítico¹⁸, como se observa en la figura 2, se obtiene las capas de bloqueo. Para este paso se utilizó el equipo del Rociado Pirolítico. Para esto se alistó la solución de TiO_2 preparada con anticipación. Para conseguir estas películas o capas de bloqueo los parámetros establecidos son: temperatura de 250 °C y una presión de 25 Bar¹⁸, (el espesor de la capa de bloqueo se controla con el número de pasadas).

El electrodo se obtuvo a partir de una mezcla de 20% de nanopartículas de TiO_2 con 80% de etanol puro, homogenizadas por agitación por un tiempo de 12 horas. Con esta mezcla se hizo un recubrimiento sobre la capa de bloqueo cubriendo un área de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ delimitada por cinta adhesiva (cinta mágica) pegada sobre la superficie conductora del sustrato; se usó una bagueta para extender esta pasta, este procedimiento es el llamado método del doctor Blade¹⁹, obteniendo así un recubrimiento del material semiconductor.

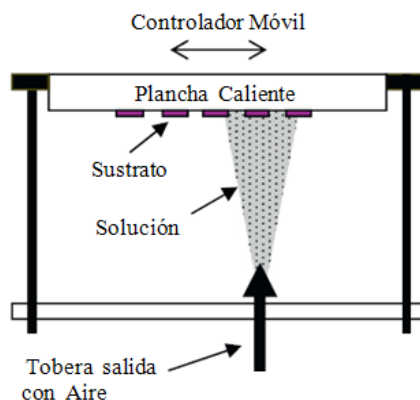


Figura 2. Esquema del instante que se realiza el rociado pirolítico con una solución de TiO_2 sobre el sustrato conductor¹⁸

Seguidamente, este electrodo se sometió a un tratamiento térmico a 450°C por 30 min para remover los aditivos orgánicos y también para conseguir la sinterización entre las nanopartículas del semiconductor y del sustrato. Para el electrolito empleamos 0,5 M LiI, 0,05 M I_2 , 0,5 M 4-tert-butylpyridine (4-TBP), en 5 mL de 3-methoxypropionitrile (MPN) como electrolito de yoduro / triyoduro (I^-/I_3^-) 20. El contra electrodo está compuesto por una placa de sustrato conductor, el cual es recubierto con un material catalítico ($\text{H}_2\text{C}_{16}\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Una vez aplicada la solución de platino, el contraelectrodo es llevado al horno a una temperatura de 450°C por un tiempo de 15 minutos y se deja enfriar lentamente dentro del horno. Después de la preparación de las películas nanoporosas de TiO_2 cuando esté a una temperatura de 80°C , estas fueron sumergidas en una solución de etanol puro con 0,3 mM del colorante orgánico D7, por un tiempo de 14 horas en oscuridad¹⁴; hasta este punto del proceso se observa en la figura 3 (para eso se cubrió el frasco con papel aluminio). Luego de la sensibilización los electrodos fueron rociados con etanol para remover el exceso de colorante. Luego los electrodos coloreados son directamente usados para ensamblar la celda.

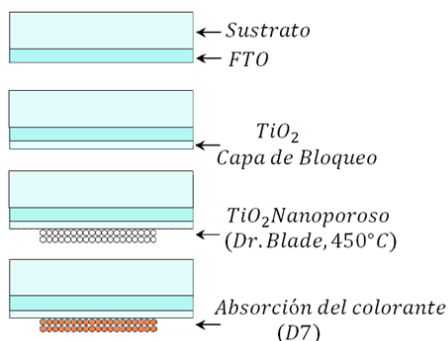


Figura 3. Esquema del procedimiento hasta conseguir el electrodo sensibilizado con el colorante D7¹⁸.

Medidas de la celda solar

La DSC se conecta a un circuito exterior como se muestra en la figura 4. Si la resistencia del circuito exterior es cero, la celda se pone en cortocircuito (SC) y la corriente alcanza un valor máximo I_{SC} , mientras que el voltaje es cero. A la inversa, si la resistencia del circuito exterior es infinita, la celda está en circuito abierto (OC) y el voltaje máximo V_{OC} se da cuando la corriente es cero²¹.

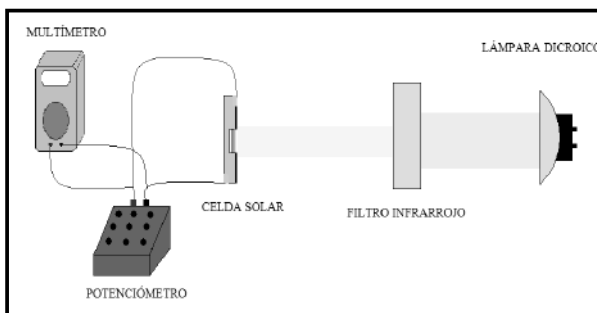


Figura 4. Esquema del proceso de obtención de la curva voltaje vs corriente de la celda solar.

Siendo la potencia igual el producto de la corriente I con el voltaje, la curva I - V , indica que hay un potencial máximo para un punto único de I - V , como indica la figura 5; entonces la potencia de salida máxima P_{max} de un DSC es igual al producto de la corriente de punto de máxima potencia I_{MPP} y del voltaje de punto de máxima potencia V_{MPP} , como se expresa en la siguiente ecuación^{21,22}.

$$P_{MAX} = V_{MPP} I_{MPP}$$

El rendimiento de la celda Grätzel es crucial y siempre han sido diseñados utilizando los parámetros: voltaje de circuito abierto V_{OC} , factor de forma FF y la corriente de corto circuito (I_{SC}), y esto se puede apreciar en una curva I - V como se muestra en la figura 5.

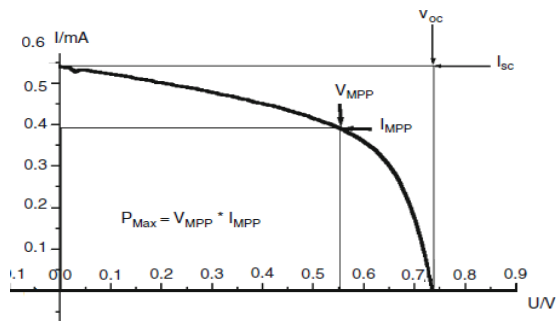


Figura 5. Curva característica de una celda solar. Curva I versus V

La eficiencia (η) se expresa como usando la ecuación²²:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{in}}$$

El Factor Forma (FF) se expresa

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{OC} I_{SC}}$$

Dónde:

V_{OC} : Voltaje máximo obtenido a corriente cero.

I_{SC} : La corriente de cortocircuito.

P_{in} : Intensidad de radiación solar.

I_{MPP} : Corriente máxima.

V_{MPP} : Voltaje máximo.

Una vez construida la celda se realizan las conexiones adecuadas para observar el voltaje en circuito abierto (V_{OC}), la corriente en corto circuito (I_{SC}) y la potencia máxima (P_m) como se muestra en la figura 4 haciendo variar la resistencia para determinar los datos de corriente y voltaje usando la ley Ohm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la superficie del electrodo TiO_2 con microscopio de barrido electrónico

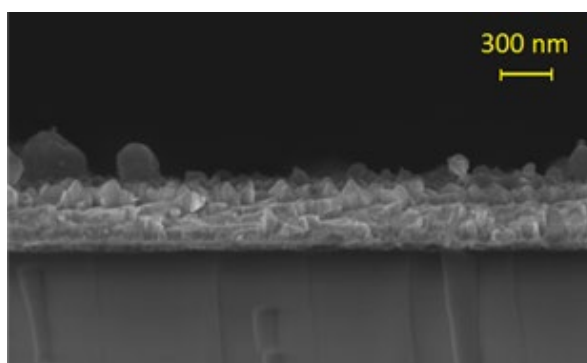


Figura 6. Imagen de la sección transversal del sustrato con la capa de bloqueo para 10 pasadas tomada por un MBE a una escala de 300nm.

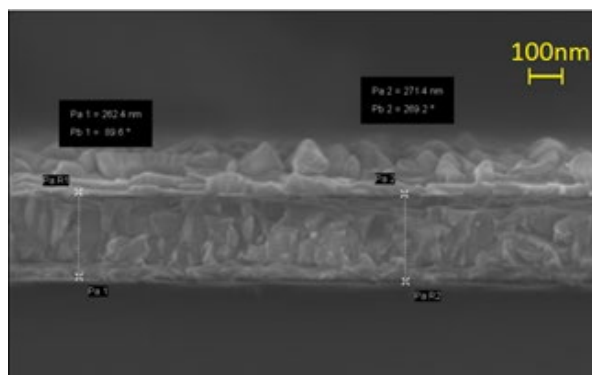


Figura 7. Imagen de la sección transversal del sustrato con la capa de bloqueo para 15 pasadas tomada por un MBE a una escala de 100nm.

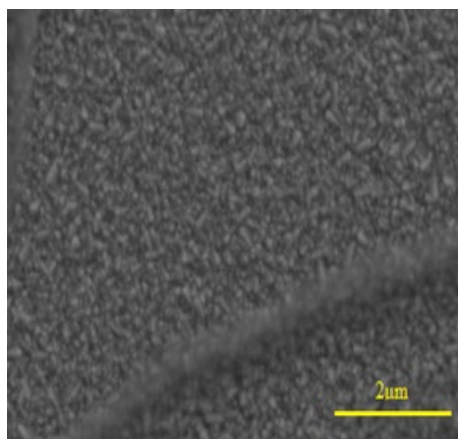
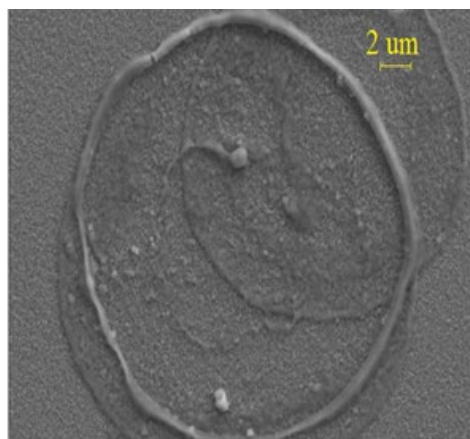


Figura 8. a) Fotografía de la superficie para de la capa de bloqueo de 10 pasadas, escala 2μm. b) Fotografía de la superficie de la capa de bloqueo para 10 pasadas, escala de 2μm.

Caracterización de la curva voltaje versus corriente

Esta caracterización sirve para determinar su eficiencia y el factor de forma de la celda Grätzel. También se observa la tendencia de la corriente eléctrica que se da por el número de capas de bloqueo en la curva I-V (figura 9)

Figura 9. Curva del voltaje (V) versus Corriente (mA) de la celda Grätzel con capas de bloqueo de 0, 2, 6 y 9 pasadas.

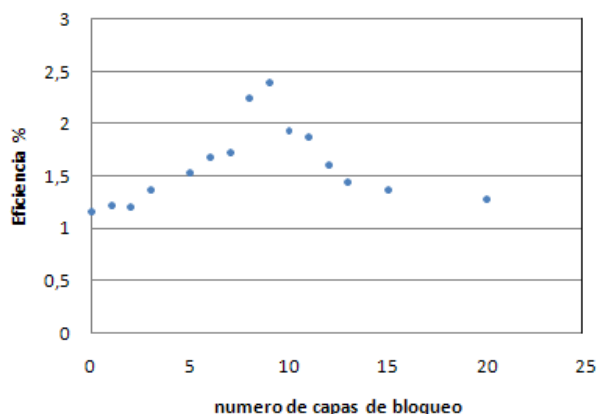
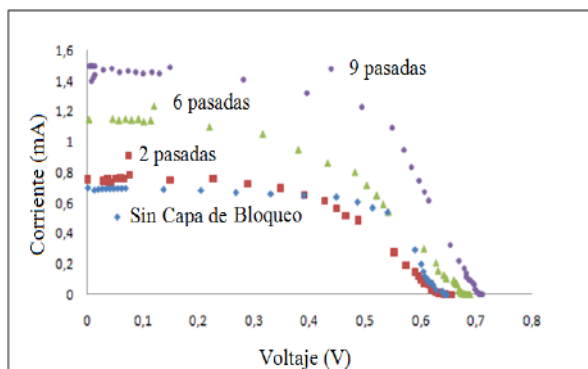


Figura 10. Resultado de la eficiencia obtenida versus el número de pasadas, donde se observa una mejor performance en la muestra para 9 pasadas de capa de bloqueo.

Se ha hecho un estudio de una celda Grätzel con un colorante orgánico y capas de bloqueo con el fin de determinar el efecto de la capa de bloqueo dentro de una celda Grätzel con base en los resultados registrados en las mediciones de la celda solar construida; se pudo determinar algunas de las características. Por medio del MBE (ver figuras 6 y 7, sección transversal del sustrato y de la capa de bloqueo), se determinó que las capas de bloqueo para 10 pasadas tiene un espesor de 104,23 nm, mientras que las de 15 pasadas tienen un espesor de 153,2 nm, esto implica que por cada pasada se aumenta un espesor de ~10 nm en promedio, con este resultado decimos que para 9 pasadas se tiene un espesor de 90 nm, aproximadamente. Con respecto a la superficie (de las figura 8), se puede decir que una capa compacta, a partir del tamaño de granos, es de 34,5 nm de diámetro. Las figuras circulares que se forman en la superficie de la capa de bloqueo se deben al proceso del Rociado Piroclítico. En el figura9 se observa un ligero aumento en el voltaje de circuito abierto V_{OC} ; esto se debe a que el voltaje de circuito abierto depende del colorante, el electrodo y electrolito; como estos elementos fueron los mismo en todo las celdas la variación es insignificante, además de un mayor aumento en la corriente de corto circuito I_{SC} en relación con el número de capas de bloqueo; este es un efecto directo de la capa de bloqueo evitando la recombinación del par electrón-hueco aumentando la corriente eléctrica en la celda; pero como se observa en la figura 10 este fenómeno sólo ocurre hasta 9 pasadas ó ~90 nm. Luego de esto, al aumentar el número de pasadas, hay una ligera disminución del V_{OC} y una disminución más pronunciada del I_{SC} , ocurriendo lo mismo con la eficiencia. De la figura 10 podemos concluir que la mejor eficiencia se obtiene para un número de pasadas igual a 9.

Se tiene referencia que el aumento del espesor de la matriz compacta se ha traducido en un aumento significativo en el factor de forma FF y la corriente eléctrica I_{SC} ²³. Tener en cuenta las nanodimensiones, es decir, el espesor de la matriz utilizada para el transporte de electrones desempeña un papel fundamental, ya que al aumentar el espesor hay un mejor bloqueo, pero al aumentar la longitud también aumenta el espacio donde se desplaza los electrones, aumentando la probabilidad que el electrón se recombine en su viaje al llegar al FTO. Es de señalar que el coeficiente de difusión de electrones es una función de la longitud de difusión y el tiempo de residencia de acuerdo con la correlación de la siguiente manera²⁴:

$$L = \sqrt{D_e \tau_e}$$

Donde $D_e = \frac{kT\mu_e}{e}$ es decir $L \propto \tau_e$ y $L \propto \mu_e$

L es la longitud de difusión, D_e es el coeficiente de difusión de electrones, τ_e es el tiempo de residencia de electrones y μ_e es la movilidad de electrones²⁴. Un aumento de la longitud incrementa el transporte de electrones en la matriz de nanopartículas por el incremento de la movilidad electrónica, al mismo tiempo, aumenta el tiempo de residencia de electrones en la matriz. El aumento del espesor más allá del punto óptimo conducirá a mayor tiempo de residencia de electrones en la matriz de semiconductor que ponga en peligro el rendimiento DSC al facilitar la recombinación de electrones, ya sea con el electrolito o con el colorante y también el estado de energía del semiconductor.

Además, el tiempo de vida de electrones (tiempo de residencia) en el transporte de la matriz

podría desempeñar un importante papel. Para igual tamaño de las nanopartículas de TiO_2 , la vida del electrón se ha encontrado que en TiO_2 es de $0,6\text{s}^{12}$. La residencia de electrones (τ_e) en semiconductores se relaciona con V_{oc} , τ_e aumenta con la disminución de V_{oc} , por la relación^{24,25}:

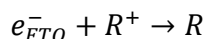
$$\tau_e = -\frac{kT}{e} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y e es la carga elemental. Por lo tanto aumentando el espesor de película de nanomateriales podría facilitar para una la recombinación con el electrolito cuando se excede el espesor óptimo. El espesor óptimo tiene que ser diseñado sobre la base del rango espectral del colorante y del tipo de óxido metálico empleado en DSC.

CONCLUSIONES

Se ha presentado un estudio acerca de las celdas solares DSC y el uso de las capas de bloqueo obteniéndose lo siguiente:

Siendo la capa del semiconductor mesoporosa (~50%) existen regiones donde no hay buen contacto entre el electrodo y el FTO. Con la capa de bloqueo (una capa más compacta) se mejora el contacto ayudando al transporte del electrón, además de evitar el contacto entre el FTO y el electrolito evitando, la recombinación del tipo:



Se evaluó el rendimiento de la capa de bloqueo en la celda solar obtenido un eficiencia máxima para capa de bloqueo de espesor 90nm, aproximadamente.

En el laboratorio de Películas Delgadas de la UNI también se trabajó la celda Grätzel de óxido de titanio, pero sensibilizadas con un colorantes metal-orgánicos (N719), obteniendo una eficiencia de 2,1%²⁶, nosotros con las mismas condiciones usamos un colorante orgánico D7, más económico, pero gracias a las capas de bloqueo hemos obtenido una eficiencia de 2,39%, superando a un colorante con mejor desempeño.

AGRADECIMIENTO

Un agradecimiento muy especial a la MSc. Julieta Cabrera Sotelo por la enseñanza brindada para preparar la solución de TiO_2 por el método Sol Gel que se usó para la fabricación de capa de bloqueo, al Dr. Walter Estrada por las facilidades de trabajo en el laboratorio; a Carlos Ramos por la enseñanza sobre las celdas Grätzel, al Profesor Clemente Luyo por la disposición de tomar las fotos del MBE para analizar las muestras, al Ing. Oswaldo Rojas por facilitar los materiales y equipos en la toma de datos. Un agradecimiento especial al laboratorio Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. (Francia) por proporcionar las fotografías tomas por MBE que ayudaron a determinar el espesor de las capas de bloqueo y también la morfología de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Buchner, T.; Ewingen, N.H., Photosynthesis: Theory And Applications In Energy, Biotechnology and Nano-technology. USA: *Nova Science Publishers*, 2009;56:1-41.
- 2 Gernot, R., Primary Processes of Photosynthesis: Principles and Apparatus. *Rsc Publishing*, 2008; 9: 61-63.
- 3 Jorge Ruelas M., Innovaciones Tecnológicas Utilizando Energías Renovables, Cusco, Perú 2010.
- 4 M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, Progress and Outlook for High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells, S.R. Wenham, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001;65: 9-16.
- 5 Jianhua Zhao, Recent Advances of High-Efficiency Single Crystalline Silicon Solar Cells in Processing Technologies and Substrate Materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004;82: 53–64.
- 6 Wu X, Keane JC, Dhery RG, DeHart C, Duda A, Gessert TA, Asher S, Levi DH, Sheldon P. 16.5%- efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell. *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich*, 2001; 2: 995 – 1000.
- 7 J. Pantoja Enriquez, X. Mathew, G.P. Hernández, U. Pal, C. Magan, D.R. Acosta, R. Guardian, J.A. Toledo, G. Contreras Puente, J.A. Chávez Carvayar, CdTe/CdS Solar Cells on Flexible Molybdenum Substrates, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004;82:307– 314.
- 8 Brian O'Regan & Michael Grätzel; "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 1991; 353: 737 – 740.
- 9 Tetsuo Soga, "Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion", Institute of Technology Nagoya, Japan. 2006.
- 10 Tannia Marinado, "Photo electro chemical Studies Of Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes" Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 2009.
- 11 Halme, J.; "Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary test", University of Technology, Finland. 2002.
- 12 Thavasi V.; Renugopalakrishnan V.; Jose R.; Ramakrishna S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering*, 2008;R 63: 81- 99.
- 13 Stanley A., Verity B. and Matthews D., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1998; 52:141-154,
- 14 Daniel Hagberg, "Synthesis of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells" Organic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 2009.
- 15 Dennis Friedrich, "A study of charge transfer kinetics in dye-sensitized surface conductivity solar cells", Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeicher-materialien, Universität Berlin, German, 2011.
- 16 Changyun Jiang, Wei Lin Koh, Wei Hong, Yuning Li, "Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO₂ blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells *Journal of solid state chemistry*, 2013; 198:197-202
- 17 Quintana Cáceda, María Esther, Tesis de maestría, "Influencia del catalizador en la obtención de las fases cristalinas del óxido de titanio mediante el método del sol gel", Universidad Nacional de Ingeniería, Lima- Perú, 2004
- 18 Youl-Moon Sung, "Deposition of TiO₂ Blocking layers of Photovoltaic cell Using RF

- Magnetron Sputtering technology”, *Energy Procedia*, 2013;34:582-588.
- 19 Claudia N. Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A. Choulis, Srinivasan Balasubramanian and Christoph J. Brabec, Solution-Processed Organic Photovoltaics, *Applications of Organic and Printed Electronics*, 2013;180: 26-56.
 - 20 Tatiana Nadezdina León Rojas, Tesis de Titulación: “Celdas Solares de Óxido de Zinc sensibilizadas con colorante”, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima – Perú, 2012
 - 21 M. Castro, J. Carpio, R. Guirado, A. Colmenar, L. Dávila, Energía solar fotovoltaica segunda edición, Editorial. PROGENSA, España, 2004.
 - 22 María Esther Quintana Cáceda, Tesis Doctoral, “Celdas Solares de Óxido de Zinc Sensibilizadas con Colorante: Nuevos Enfoques”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2008.
 - 23 Hyun-Joong Kim, Jae-Deok Jeon, D. Young Kim, ”Improved performance of dye-sensitized solar cells with compact TiO₂ blocking layer prepared using low-temperature reactive ICP-assisted DC magnetron sputtering”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012;18:1807–1812.
 - 24 Juan Bisquert,* Francisco Fabregat-Santiago, Iva’n Mora-Sero’, Germa` Garcia-Belmonte, and Sixto Gimenez. Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements, *J. Phys. Chem*, 2009; 113: 17278–17290.
 - 25 A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements, *Chem. Phys. Chem*, 2003; 4: 859–864.
 - 26 Alexander R. Naupa Roque, Tesis de titulación, “Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas a base de dióxido de titanio nanoestructurado”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2012

BIOSORCIÓN DE Pb (II) DE AGUAS RESIDUALES DE MINA USANDO EL MARLO DE MAÍZ (*Zea mays*)

Franklin Oré Jiménez a*; Carmencita Lavado Meza b, Salvador Bendejú Montes c

RESUMEN

Se investigó la remoción de los iones de plomo desde soluciones acuosas utilizando marlo de maíz (MRLZ), mediante un sistema batch, en función del tiempo de contacto, dosis del biosorbente, pH inicial de la solución y concentración inicial de la solución de Pb (II). Para determinar los parámetros cinéticos, los datos experimentales fueron correlacionados utilizando tres modelos matemáticos (Langergren, Pseudo Segundo Orden y Elovich). Los datos experimentales de equilibrio fueron correlacionados utilizando dos modelos de dos parámetros: Langmuir y Freundlich; el modelo que mejor se ajustó fue el de Langmuir. Se estudió la influencia de los iones competitivos observando un decrecimiento en el porcentaje de biosorción de Pb(II). El MRLZ posee una capacidad máxima de biosorción en monocapa de 7,9 mg/g. Se logró remover el 97% del Pb(II) contenido en las aguas residuales de mina. **Palabras clave:** Biosorbente, aguas residuales de mina, cinética, equilibrio de biosorción.

BIOSORPTION OF LEAD PB (II) FROM RESIDUAL WATERS OF MINE BY CORNCOB (*Zea mays*)

ABSTRACT

Removing lead ions was investigated from aqueous solutions using corncob (MRLZ) by a batch system, depending on the contact time, dose biosorbent, and initial pH of the solution and initial concentration of the solution of Pb (II). To determine the kinetic parameters, experimental data were correlated using three mathematical models (Pseudo primer orden, Pseudo second order and Elovich). The experimental equilibrium data were correlated using two-parameter models: Langmuir and Freundlich; model that best adjusted was the Langmuir. The influence of competing ions observing a decrease in the percentage of biosorption of Pb (II) was studied. The MRLZ has a maximum capacity of monolayer biosorption 7,9 mg /g. It was possible to remove 97% of the Pb (II) content in mine wastewater.

Keywords: Biosorbent, mine wastewater, kinetics, equilibrium.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los problemas ambientales más severos, debido a su alta toxicidad y su capacidad de bioacumulación en organismos vivos¹. El incremento de la contaminación de aguas por metales pesados se debe a que éstos no son química ni biológicamente degradables². El plomo es un metal tóxico que tiene la capacidad de biomagnificarse en el medio ambiente y causar daños en la salud, como la anemia, la hepatitis y la encefalopatía³. Los efluentes residuales provenientes de la minería, fábrica de pinturas y baterías, contienen altas concentraciones de iones Pb (II)⁴. Los métodos convencionales utilizados para la remoción de Pb (II) y otros metales pesados son: filtración con membrana,

^{a*} Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Alas Peruanas, av. Coronel Parra km 5, Pilcomayo, Huancayo, e-mail, frankore.ingenieroambiental@gmail.com

^b Facultad de Agronomía, c Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú, Av. Mariscal castilla km 5, El Tambo, Huancayo.

precipitación química, intercambio iónico y adsorción con carbón activado; estas tecnologías muchas veces resulta no ser utilizadas por el alto costo de operación.

Entre estas técnicas disponibles hoy en día, la biosorción ha demostrado ser eficiente y ventajosa debido a que el material biosorbente; es de fácil manejo en el tratamiento, puede retener el metal en presencia de otros cationes, el material biosorbente se puede regenerar mediante la desorción del metal, y sobre todo se puede encontrar en abundancia en la naturaleza y son de bajo costo. Para este trabajo se seleccionó como biosorbente al marlo de maíz (*Zea mays*) que es un material de desecho, producto de la agroindustria, y se encuentra en abundancia en la región. El presente estudio tuvo por objetivo caracterizar al biosorbente, realizar pruebas de biosorción de Pb(II) desde soluciones acuosas y estudiar las variables de dosis del biosorbente, cinética, concentración inicial de Pb (II) y pH, así como también correlacionar los datos experimentales de equilibrio y cinética de biosorción con los modelos matemáticos, estudiar la posibilidad de recuperar el metal y su aplicación en el tratamiento de un efluente minero.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del biosorbente y la solución de Pb.

Para la eliminación de impurezas se lavó el marlo de maíz con abundante agua destilada. Luego el biosorbente fue transferido a un horno y secado a 60 °C por 24 horas. Las muestras secas fueron molidas y tamizadas a malla 50 µm. Las soluciones de Pb (II) fueron preparadas disolviendo sal de nitrato de plomo, Pb (NO₃)₂, (Scharlau, Lead (II) grade ACS, 99,5%) en agua desionizada.

Caracterización del biosorbente.

El área superficial se obtuvo mediante adsorción de N₂ a 77 K en un equipo de adsorción Micromeritics, modelo Gemini VII (serie t). Para la determinación del área superficial y volumen de microporo se usó las ecuaciones de BET (Brunauer- Emmett-Teller) y DR (Dubinin-Radushkevich). Los grupos funcionales en el biosorbente se estudiaron por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) en un Espectrofotómetro SHIMADZU FTIR- 8700; para ello se empleó 0,002 gr de biosorbente y 0,2 gr de KBr; las muestras se homogenizaron y pulverizaron en un mortero de ágata y secadas por 48 h a 60 °C en un horno para luego ser analizadas en un rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. La determinación de los grupos ácidos, se llevó a cabo siguiendo el método Boehm 5; se basa en el hecho de que una base fuerte, como el NaOH, neutraliza los centros ácidos presentes en la superficie de la biomasa. Los resultados fueron expresados en mmol H⁺/g biosorbente.

Experimentos de biosorción

La sorción de los iones Pb (II) desde soluciones acuosas se llevó a cabo en sistema batch, utilizando 100 mL de muestra de solución de Pb (II); los parámetros de velocidad de agitación (150 rpm) y temperatura (20 °C) se mantuvieron constantes. Se estableció la dosis del biosorbente utilizando cantidades diferentes del marlo de maíz (1, 2, 4, 8, 12 y 16 g/L). Para determinar el equilibrio cinético se trabajó a diferentes intervalos de tiempo en un rango de 1-180 min. El equilibrio de sorción se evaluó a diferentes concentraciones iniciales del adsorbato en un rango de 2-50 mg/L de Pb(II). El estudio de la influencia del pH se realizó ajustando pH de la solución inicial en un rango de 2-6 utilizando soluciones de NaOH y HNO₃ a 0,1 M. En cada uno de los casos luego del experimento, las fases se separaron

por filtración utilizando papel filtro Wattman N° 40. La concentración final del plomo en la solución se determinó por absorción atómica con un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo AAS 6800 a una longitud de onda de 283,3nm.

La cantidad de iones de plomo retenidos por el biosorbente (q_e , mg/g) y el porcentaje de biosorción se calcularon mediante las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad ; \quad \%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones inicial y final de la solución de los iones plomo (mg/L) antes y después de la biosorción, respectivamente; M es la masa del biosorbente (g), y V es el volumen de la solución (L).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del biosorbente

Análisis próximo: En la tabla 1 se muestra los resultados del análisis próximo del MRLZ.

Tabla 1. Análisis próximo del marlo de maíz (MRLZ).

	% peso
Humedad	13,8
Material volátil	72,8
Cenizas	2,91
Carbón fijo	10,49

Análisis textural y determinación de grupos ácidos. El análisis de las propiedades texturales se realizó a través de la determinación de las isotermas de adsorción de N_2 en el sistema sólido-gas y utilizando las ecuaciones BET. Para la determinación de los grupos ácidos se empleó el método Boehm. La tabla 2 muestra los resultados de estos análisis.

Tabla 2. Caracterización textural y contenido de grupos ácidos del MRLZ

Biomasa	Estructura del poro			Grupos ácidos (Boehm)	
	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de poro nm	V_m (cm ³ /g)	V_T (cm ³ /g)	mmol H ⁺ /g MRLZ
MRLZ	2,1673	8,05	$5,6 \times 10^{-5}$	0,02759	8,15

Espectroscopía con transformadas de Fourier (FTIR). En la figura 1 se muestra el espectro del marlo de maíz donde se reconocen los siguientes grupos: la banda ancha a 3303,8 cm⁻¹, es atribuida a los grupos hidroxilos (-OH); la banda a 2924,9 cm⁻¹ fue asignada a los alcanos (-CH₂-); los picos intensos a 1726,2 y 1247,9 cm⁻¹ es debido a la vibración de tensión y flexión en el plano del grupo de los ésteres (=C-O-C); la banda a 1620,8 cm⁻¹ es característico de los alquenos (C=C); la banda a 1510,2 es asignado al grupo de los aminos (-NH-); el pico a 1420,4 cm⁻¹ corresponde al estiramiento vibracional del ácido carboxílico (CO-OH) y la

banda a $1043,4\text{ cm}^{-1}$ fue asignado a los anhídridos.

Todas las bandas mencionadas son características en materiales lignocelulósicos ⁶.

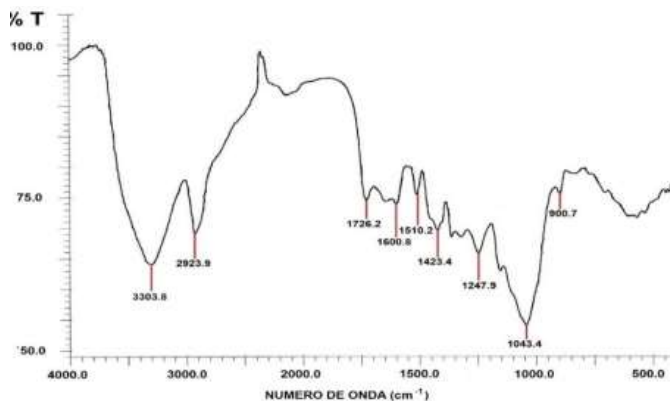


Figura 1. Espectros de FTIR del marlo de maíz antes del proceso de biosorción de Pb (II).

Biosorción de Pb(II)

Efecto de la concentración del biosorbente. El efecto de la concentración del biosorbente; fue estudiado usando 100 mL de una solución de Pb(II) y diferentes concentraciones del biosorbente; en la figura 2 se observa el incremento del % de biosorción a medida que va aumentando la dosis del biosorbente. Este incremento está relacionado al aumento del área de contacto del sólido adsorbente con el adsorbato; de esta manera va aumentando el número de los sitios de biosorción disponibles; se observa también que un aumento de la concentración del biosorbente después de de 4 g/L no provoca un cambio sustancial en el % de biosorción, motivo por el cual la dosis que se usa en los ensayos próximos es de 4 g/L.

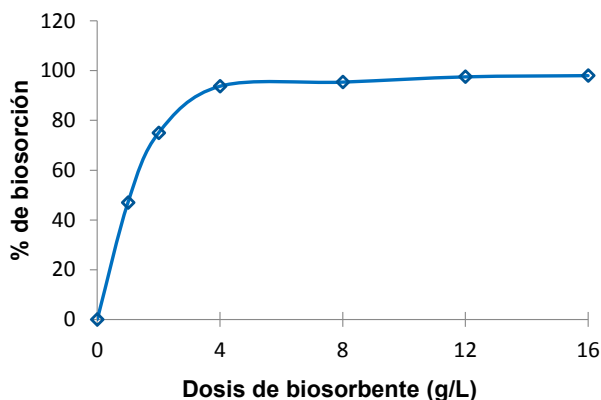


Figura 2. Relación del % de biosorción con la concentración de biosorbente.

Efecto de la concentración inicial de Pb(II) sobre la biosorción. La tabla 3 ilustra la dependencia del proceso de biosorción de Pb(II) a diferentes concentraciones iniciales (C_0) de Pb(II) y pH inicial igual a 5. Se observa que la capacidad de biosorción (q_e) del plomo es altamente dependiente de la concentración, conforme la concentración inicial se incrementa q_e hace lo mismo hasta mantenerse casi constante luego de una concentración inicial de 30 mg/L, lo cual se explicaría por la saturación de los centros activos de adsorción.

Isotermas de adsorción: Las isotermas de sorción, representa las cantidades de Pb (II) (mg) retenido por el biosorbente (g) y describen la manera como interactúa el adsorbato con la superficie del material adsorbente. La isoterma fue obtenida graficando la capacidad de adsorción (q_e) expresado en mg de Pb(II)/g de biomasa versus la concentración del Pb(II) en equilibrio (C_e) y se muestra en la figura 4 donde se observa que la curvatura inicial de la isoterma se va separando a medida que se incrementa el valor de C_e , lo que estaría indicando que las moléculas de Pb(II) tienen más dificultad para encontrar un sitio activo de adsorción, la capacidad de adsorción; se incrementa hasta casi alcanzar una condición estable de 7,5 mg Pb(II)/g.

Correlación de los valores experimentales con los modelos de isotermas. Los datos experimentales fueron correlacionados con dos modelos de isotermas:

El modelo de Langmuir asume una sorción del soluto en monocapa con una energía de sorción homogénea⁷. Este modelo es expresado mediante la siguiente ecuación lineal (1a) y no lineal (2a).

$$q_e = q_{max} \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1a) \quad ; \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2a)$$

Dónde: q_e y q_{max} (mg/g) es la capacidad de sorción en el equilibrio y en monocapa; K_L , es una constante que representa la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, C_e (mg/L), es la concentración del adsorbato en el equilibrio. Los valores de q_{max} , y K_L se hallaron de las ecuación linealizada 2a, luego de graficar C_e/q_e versus C_e (figura 3a).

El modelo de Freundlich es una expresión empírica que asume la sorción del soluto en multicapas, considerando que las energías de sorción son heterogéneas⁸. El modelo de Freundlich es expresado mediante la siguiente ecuación no lineal 1b, y lineal 2b.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1b) \quad ; \quad \log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C_e \quad (2b)$$

Donde K_F (L/g) es una constante de la adsorción en equilibrio y n es una constante característica asociada al grado de favorabilidad de la adsorción. Estos valores se hallaron, de la ecuación lineal 2b; luego de graficar $\log q_e$ versus $\log C_e$ (figura 3b).

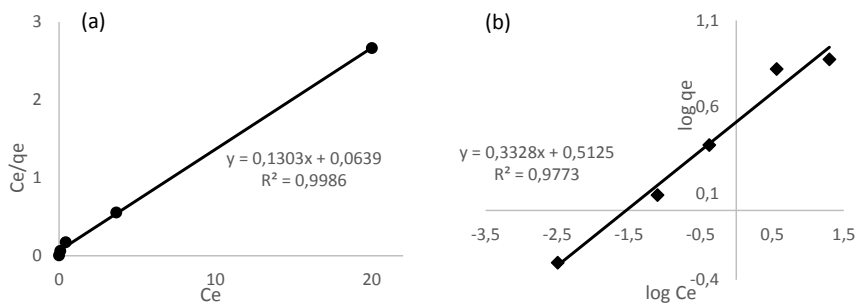


Figura 3. Correlación de los datos experimentales empleando (a) el modelo de Langmuir y , (b) el modelo de Freundlich para la biomasa MRLZ.

En la figura 3 se puede observar las correlaciones de los modelos de Langmuir (a), y Freundlich (b). En la tabla 3 se puede observar las constantes de ambos modelos, examinando las correlaciones se observa que los valores experimentales se ajustan mucho mejor al modelo de Langmuir con un valor de $R^2=0.9986$, y una $K_L = 2,0391$ que predice una sorción en monocapa en centros activos energéticamente homogéneos.

Tabla 3. Parámetros de los modelos de las isothermas de adsorción

Biomasa	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	$q_{max}(mg/L)$	$K_L(L/mg)$	R^2	K_F	n	R^2
MRLZ	7,6745	2,0391	0,9986	1,6695	3,005	0,9773

En la figura 4 se muestra la forma de la isoterma, la cual indica la alta afinidad del adsorbato por el adsorbente debido a que no existe competición por los sitios de adsorción entre el solvente (H_2O) y soluto Pb (II). Las isothermas de Langmuir y Freundlich (figura 5), se graficaron con los datos calculados a partir de la ecuación lineal de cada modelo; reemplazando las constantes calculadas de la ecuación no lineal en cada caso.

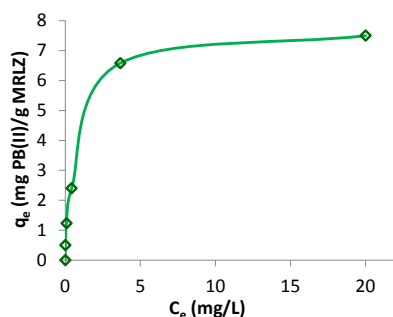


Figura 4. Comparación de la isoterma experimental correlacionadas a los modelos de Langmuir y Freundlich.

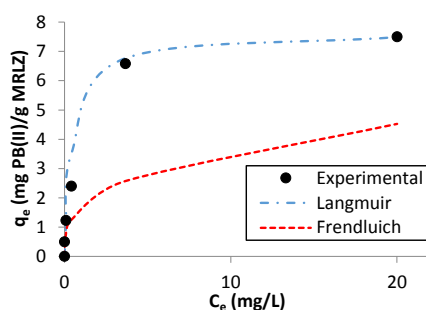


Figura 5. Isothermas para la adsorción de Pb(II) utilizando marlo de maíz, T=20°C, pH

Cinética de biosorción. En la figura 6 se muestra el efecto del tiempo de contacto adsorbato-adsorbente sobre la biosorción de Pb(II) en la biomasa (MRLZ). Se observa una sorción rápida; durante los 10 primeros minutos y se alcanza el equilibrio aproximadamente en 90 minutos; el valor de la capacidad de adsorción (q_e) aumenta con el incremento del tiempo de contacto; una vez alcanzado el equilibrio, las curvas de ambas figuras se hacen constantes. Un comportamiento similar fue reportado por Akar et al. , quienes trabajaron con cascara de coco alcanzando un equilibrio a los 80 min ⁹.

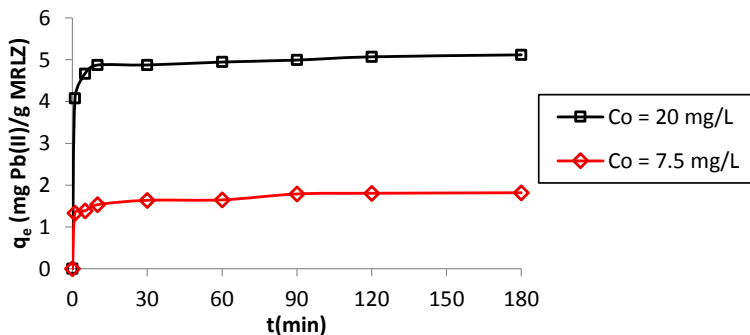


Figura 6. Cinética de biosorción del marlo de maíz.

Correlación de los datos cinéticos: En el proceso de biosorción los parámetros cinéticos proporcionan importante información para el diseño y modelamiento del proceso. Los datos experimentales obtenidos fueron correlacionados en base a tres modelos diferentes: La ecuación de Pseudo-Primer Orden (ecuación de Lagergren) describe la adsorción en sistemas sólido-líquido basado en la capacidad de sorción de los sólidos¹⁰. Esta dada mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Donde: q_t y q_e (mg/g) en cualquier tiempo (t) y en el equilibrio (e) y k_1 es la constante de velocidad de primer orden (min^{-1}). Este modelo permite obtener la constante de velocidad de Pseudo-Primer Orden (k_1), considerando que la velocidad de adsorción depende únicamente de la concentración inicial del adsorbato.

El modelo de Pseudo-Segundo Orden describe la cinética de quimisorción de soluciones líquidas y asume que los iones metálicos se adsorben en dos sitios distintos de sorción de la superficie adsorbente ¹¹.

$$q_t = q_e \frac{q_e \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de segundo orden (min^{-1}), y se utiliza para calcular la velocidad inicial h (mg/g min); está dada mediante la siguiente ecuación.

$$h = k_2 \cdot q_e^2$$

El modelo de Elovich describe el proceso de quimisorción ¹², determinada por.

$$q = \frac{1}{b} \ln(a \cdot b \cdot t + 1)$$

Donde a representa la velocidad de quimisorción en tiempo cero y b está relacionado con la extensión de la cobertura de la superficie y la energía de activación para la adsorción.

Los valores de las constantes de velocidad de los modelos cinéticos a dos concentraciones iniciales se muestran en la tabla 4, al analizar los valores de R^2 se determinó que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales lo que permitiría establecer que el plomo se quimisorbe sobre la superficie del biosorbente.

Tabla 4. Constantes de los modelos cinéticos, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

C_0 mg/L	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			Elovich		
	K_1 min^{-1}	q_{ecal} mg g^{-1}	R^2	K_2 g/mg min	h mg/g min	R^2	a mg/g min	b g mg^{-1}	R^2
7.5	1,6622	1,7340	0,9443	1,654	5,217	0,9643	101,9900	5,7322	0,9529
20	1,7462	4,9346	0,9937	0,841	21,039	0,9980	101,9900	1,8161	0,8353

Mecanismo de biosorción: Se han propuesto muchos modelos cinéticos para elucidar el mecanismo de adsorción; éste depende de las características físicas y químicas del adsorbente; la técnica más usada para describir el mecanismo de adsorción es el uso del modelo de difusión intraparticular, el cual está dado mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{di} \cdot \sqrt{t} + c$$

Donde, k_{di} es la constante de velocidad del modelo de difusión intraparticular y c es una constante relacionada con el espesor de la capa límite del adsorbente. La gráfica mostrada en la figura 7 representa la correlación de los datos experimentales obtenidos con la biomasa con el modelo de difusión a dos concentraciones iniciales diferentes, como se puede observar presentan multilinealidad ¹³. La primera porción lineal que se encuentra entre los valores de 0 - 1 $\text{min}^{0.5}$ es atribuida al proceso de difusión a través de la solución del adsorbato hacia la superficie del adsorbente, los valores obtenidos indican que es un proceso bastante rápido; la segunda porción, identificada con un cambio de dirección en la curva a valores de

1 y 3,5 min^{0.5}, describe el proceso de difusión interna; se puede observar que esta etapa se lleva a cabo gradualmente y la tercera porción, es atribuida a la etapa final de equilibrio que corresponde al proceso de sorción propiamente dicha ¹⁴.

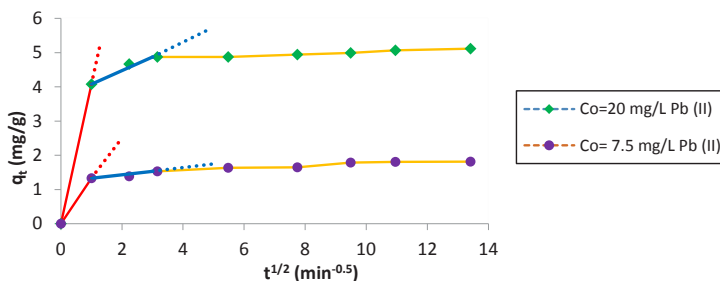


Tabla 7. Modelo cinético de difusión intraparticular para la sorción de Pb II.

Efecto del pH. Se puede considerar que el pH de la solución es el parámetro más importante que influye en la capacidad de adsorción de un adsorbato sobre la superficie de la biomasa, ya que influye grandemente en las interacciones electrostáticas superficiales entre la biomasa y las diferentes especies químicas del metal, puestas en contacto ⁶. En la figura 9 se muestra la influencia del pH inicial de la solución sobre la remoción de Pb(II), a diferentes concentraciones iniciales del adsorbato. Para todas las concentraciones iniciales, está claro que para valores bajos de pH la capacidad de remoción es bastante baja, la capacidad de adsorción de Pb(II) se incrementa con el aumento del valor del pH, alcanzándose una máxima adsorción a pH 5; a valores mayores la capacidad de adsorción disminuye; no se realizó ensayos a pH mayores a 6 ya que a partir de este valor el Pb(II) empieza a precipitar.

Este comportamiento se puede explicar debido a que la pared celular del marlo de maíz contiene una cadena de grupos funcionales de ácidos débiles, grupos OH y carboxílicos característicos de materiales lignocelulósicos (esto se puede corroborar con los resultados de FTIR presentados anteriormente).

La biosorción se podría estar llevando a cabo debido a dos mecanismos: intercambio iónico e interacciones electrostáticas, (figura 8); a valores bajos de pH disminuye la remoción, ya que se tiene una mayor cantidad de iones H⁺ los cuales estarían compitiendo con los iones de Pb²⁺ por los sitios de intercambio en el sistema y a la vez se da una fuerza de repulsión; ya que la superficie se encuentra cargada positivamente.



Figura 8. Mecanismo de biosorción de iones de Pb (II), con MRLZ.

Cuando el pH se incrementa, más grupos funcionales están disociados y se convierten en provechosos enlazantes de iones Pb(II) esto debido a que hay menos competencia de iones H^+ en la solución y por ende, hay una fuerza de atracción entre el metal Pb(II) con la superficie del biosorbente COO^- . A pH mayores a 5.0, la especie dominante es $Pb(OH)_2 \cdot OH$ y a $pH < 5,0$ las especies existentes son, $Pb(II)$ ¹⁵. A pH mayores a 5 la capacidad de sorción disminuye ya que el plomo precipita como $Pb(OH)_2$; similar comportamiento fue reportado por Seyda et al.⁶ quienes removieron Pb (II) con cáscaras de maní logrando una máxima remoción a pH 5.

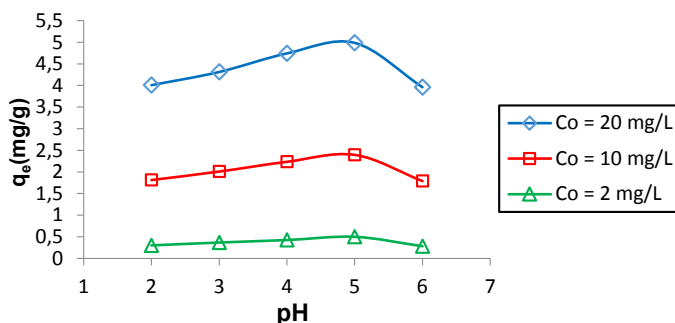


Figura 9. Efecto del pH en la biosorción de Pb II, $T = 20$ °C, dosis del biosorbente 4 g/L.

Experimentos de desorción. El proceso de desorción permite recobrar el metal adsorbido y la regeneración del biosorbente. La desorción del Pb(II) se desarrolló en sistema Bach con 100 mL de HNO_3 , a diferentes molaridades (0,05M-0,3M). Se puede observar en la figura 10 que la máxima desorción que se obtuvo fue de 96 % con una concentración de HNO_3 igual a 0,3 M. La desorción indica que el mecanismo de sorción se estaría llevando a cabo por intercambio iónico con los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente, como ya se mencionó anteriormente. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Julio Vaghetti et al,¹⁶ donde realizó la desorción del plomo de cáscaras de pecanas y nuez con HNO_3 , alcanzando un 93,25% de desorción.

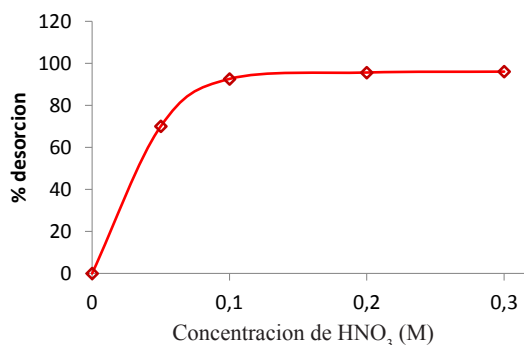


Figura 10. Desorción de Pb con diferentes concentraciones de HNO_3

Tratamiento del efluente. Se realizó un análisis químico a la muestra, y se determinó que no solo contenía Pb II (7mg/L), sino también otros iones metálicos en abundancia: Mn (76 mg/L) y Fe (63 mg/L), los cuales podrían ejercer una fuerza iónica que podría afectar la biosorción de plomo sobre el biosorbente de marlo de maíz (efecto selectivo o competitivo); para ello se preparó soluciones de los iones competitivos con concentraciones similares a la del efluente y se realizaron ensayos de biosorción en forma separada con cada una de ellas. En la tabla 5 se puede observar que el ion que ejerce mayor influencia en el proceso de biosorción es el Fe haciendo que el % de remoción disminuya de 99,96 a 98,02.

Tabla 5. Influencia de los iones competitivos sobre la remoción de Pb(II).

Iones	%R
Pb ²⁺	99,96
Pb ²⁺ y Fe ³⁺	98,02
Pb ²⁺ y Mn ²⁺	99,09
Pb ²⁺ , Fe ³⁺ y Mn ²⁺	97,36

Se realizó el tratamiento de la muestra del agua residual de mina y se evaluó la capacidad de sorción de Pb(II) utilizando cantidades diferentes del biosorbente. La figura 11 muestra la relación entre la dosis del biosorbente y el % de remoción; se puede observar que utilizando 0,4 g/L de biosorbente de marlo de maíz se puede remover el 97% del plomo, aun a pesar de la presencia de otros iones metálicos en abundancia (Mn, Fe, Zn, Cu).

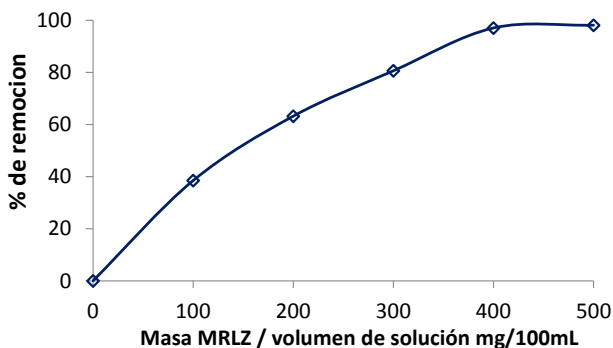


Figura 11. Estudio de la influencia de la relación masa de biosorbente/volumen de la solución sobre el % de remoción.

CONCLUSIONES

- Se caracterizó el biosorbente cuya área superficial es de 2,2232 m²/g, cantidad de grupos ácidos superficiales 8,15 mmol de H⁺ y se determinó por FTIR la presencia de grupos funcionales como OH y grupos carboxílicos los cuales estarían favoreciendo el proceso de biosorción.
- De los ensayos de biosorción se determinó las condiciones óptimas para la remoción de Pb(II) las cuales fueron de 4g/L de biosorbente, tiempo de agitación de 90 minutos y pH 5,0.
- La variable de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción de Pb(II) fue el pH. Se obtuvo la máxima remoción a un pH igual a 5. Se estableció que el proceso de biosorción se dio por intercambio iónico e interacción electrostática entre el adsorbato y la superficie del biosorbente MRLZ.
- El modelo de las isotermas que tuvo mejor ajuste fue el de Langmuir, el cual indica una biosorción en monocapa con un capacidad máxima de saturación de 7,49 mg/g, y para la cinética el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo segundo orden, lo que indicó que el adsorbato se quimisorbe sobre la superficie del biosorbente.
- Se logró remover el 97 % de Pb II contenido en las aguas residuales de mina, lo cual indica un método eficiente y económico para el tratamiento de aguas residuales con Pb(II).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado para la elaboración de este trabajo de investigación, a la ingeniera Edith Solano del laboratorio de análisis instrumental de Universidad Nacional del Centro del Perú. Asimismo, se hace extensivo el agradecimiento al doctor Gino Picasso del laboratorio de investigación de fisicoquímica, facultad de ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería por los análisis de área superficial realizados.

REFERENCIAS

1. Acosta I., M. G. Moctezuma-Zarate, J. F. Cárdenas y C. Gutiérrez. Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomasas Fúngicas. *Información Tecnológica*. 2007; (18): 9-14.
2. Cimino, G. And Caristi, C. Acute toxicity of heavy metals to aerobic digestion of waste cheese whey. *Biological Wastes*. 1990; (33): 201-210.
3. L. Jarup, Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*. 2003; (68): 167–82.
4. A. Ornek, M. Ozacar, I.A. Sengil, Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acornwaste: equilibrium and kinetic studies, *Biochem. Eng. J.* 2007; (37): 192–200.
5. Rochefort, A.; Wuest, J.D. Interaction of substituted aromatic compounds with graphene. *Langmuir*. 2009; (25): 210-215.
6. Tasar Seyda, Kaya Fatih, Ozer Ahmet. Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014; (2): 1018–1026.
7. Seong-Rin, L.; Schoenung, J. M. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. *Journal of*

- Hazardous Materials*. 2010 (177): 251-259.
8. Faur-Brasquet, C.; Kadirvelu, K.; Le Cloirec, P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon*. 2002; (40): 2387-2392.
 9. Akar Sibel Tunali. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2012; (185): 28-90.
 10. Boparai H.K., Meera J., O'Carroll D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; (186): 458– 465.
 11. Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf. Environ. Prot.* 1998; (76): 183–191.
 12. M.J.D., Low kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 1960; (60): 267–31.
 13. W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* 1963; (89): 31–59.
 14. B. Guo, L. Hong, H.X. Jiang, Macroporous poly (calcium acrylate-divinylbenzene) bead-a selective orthophosphite sorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003; (42).
 15. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S. Kinetics and equilibrium study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; (279): 307- 313.
 16. Vagheti, C., Lima, E., & al, e. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; (162): 270–280.

ADSORCIÓN DEL COLORANTE AMARILLO ANARANJADO EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE DESECHOS AGRÍCOLAS

Adolfo E. Ensuncho*¹, Juana R. Robles¹, José G. Carriazo²

RESUMEN

Se estudió la remoción del colorante amarillo anaranjado con diferentes tipos de carbón activado, obtenidos a partir varias fuentes de desechos agrícolas. Los carbones se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, obteniéndose resultados típicos de materiales carbonosos. El área superficial del carbón activo, se determinó mediante isothermas de nitrógeno. De igual manera, se evaluó la isoterma de remoción del colorante teniendo en cuenta el efecto del tiempo de contacto, el pH, la concentración inicial y la cantidad de adsorbente. El carbón de tusa de maíz mostró mayor porcentaje remoción de colorante con respecto a los carbones cáscara de coco y cascarilla de arroz. El modelo de isoterma de Langmuir se ajusta de manera más apropiada a estos resultados. Se encontró que el modelo cinético de pseudo segundo orden describe muy bien el proceso de adsorción del colorante amarillo anaranjado con los carbones activados.

Palabras clave: Carbón activado, amarillo anaranjado, isoterma de Langmuir, modelo cinético de pseudo segundo orden, isoterma de nitrógeno.

SUNSET YELLOW DYE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM AGRICULTURAL WASTE

ABSTRACT

In this work was studied the adsorption of sunset yellow dye with different type of activated carbon obtained from vegetable waste. The carbons were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and electron microscopy, obtaining typical results for carbonaceous materials. Surface areas of activated carbon were determined by nitrogen isotherms. Similarly, dye removal isotherms were evaluated taking into account, contact time effect, pH, initial concentration and amount of adsorbent. Corn cob carbons, showed highest removal percentage with respect at the carbons of coconut husks and rice husks. Langmuir's isotherm model is adjusted more appropriately to these results. We found that, pseudo second order kinetics model describes in good agreement the adsorption of sunset yellow dye with activated carbons.

Key words: Activated carbon, sunset yellow, Langmuir's isotherm, pseudo second order kinetics model, nitrogen isotherms.

¹ Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química, Grupo de Química Computacional, Universidad de Córdoba, Cra. 6 #76-103, Montería-Colombia. adem9abril@hotmail.com

² Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Universidad Nacional de Colombia, Cra. 30 No. 45-03, Bogotá, Colombia.

INTRODUCCIÓN

Los análisis fisicoquímicos de aguas residuales provenientes de la industria textil, cuero, cosméticos, papel, impresión, plásticos, productos farmacéuticos, alimentos, entre otros, han mostrado que contienen concentraciones significativas de colorantes, especialmente del tipo azo, lo cual ha generado una problemática ambiental¹. La eliminación de estos colorantes de las aguas residuales industriales se ha convertido en uno de los principales problemas para las industrias, debido a que los colorantes son moléculas orgánicas recalcitrantes, resistentes a la digestión aeróbica, y son estables a la luz, calor y agentes oxidantes, por consiguiente difíciles de tratar². En consecuencia, actualmente existe gran interés mundial por encontrar métodos eficientes y económicos para el tratamiento de agua. Así, por ejemplo, en la literatura científica se reporta el uso de varios métodos físicos y químicos para la remoción de colorantes presentes en aguas residuales, entre los que se encuentra la degradación microbiana aeróbica y anaeróbica, la coagulación, la oxidación química, procesos de separación de membrana, electroquímica, dilución, filtración, ósmosis reversa, entre otros. No obstante, estas metodologías resultan costosas al momento de su aplicación por lo que se requiere la búsqueda de otras alternativas que sean eficientes y económicamente atractivas.

En este sentido, el carbón activado puede ofrecer una alternativa en el tratamiento de aguas residuales, debido a que estos materiales presentan grandes áreas superficiales, elevado poder de adsorción y estructuras porosas³. En la actualidad existen investigaciones donde se utiliza el carbón activado para la remoción de contaminantes en aguas residuales. Así, Robinson y colaboradores⁴ reportaron que los carbones activos provenientes de residuos agrícolas, tales como cáscara de mazorca de maíz y cebada, presentaron eficientes propiedades adsorbentes de colorantes textiles en efluentes industriales. Asimismo, McKay y colaboradores⁵ estudiaron la adsorción del colorante azoico amarillo anaranjado a partir de soluciones acuosas sobre carbón activo, dando idea del tipo de interacciones adsorbato-adsorbente que pueden ocurrir en estos sistemas.

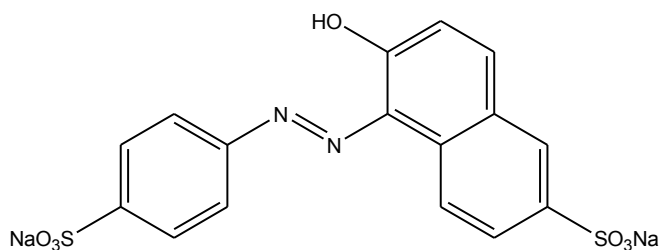


Figura 1. Estructura química de amarillo anaranjado

Por lo dicho, el objetivo que persiguió este trabajo fue obtener diferentes tipos de carbón activado a partir de desechos agrícolas, tales como cáscara de coco, cascarilla de arroz y tusa de maíz para su estudio fisicoquímico, con el fin de determinar su utilidad en la remoción del colorante azoico amarillo anaranjado (figura 1), el cual es ampliamente usado en las industrias

de alimentos y textil. También, se evaluó la cinética de adsorción de amarillo anaranjado en los diferentes tipos de carbón activado, determinando la velocidad de remoción del colorante y el tiempo de residencia en la interface solución-adsorbente.

PARTE EXPERIMENTAL

Los carbones utilizados fueron obtenidos a partir de desechos agrícolas: cáscara de coco, cascarilla de arroz y tusa de maíz, en el Departamento de Córdoba-Colombia. Estos materiales se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja⁶, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Las áreas superficiales de los carbones activados se determinaron a partir de las isotermas de nitrógeno. El colorante amarillo anaranjado (C.I. 15985, código FD&C yellow 6, $\lambda_{\text{máx}} = 480\text{-}500\text{nm}$) se obtuvo de Sigma Chemical Company.

Se preparó soluciones del colorante amarillo anaranjado midiendo una cantidad exacta del colorante disuelto en agua destilada, para preparar las soluciones madre de concentración 1g/L; posteriormente, se preparó un grupo de soluciones de estudio con concentraciones entre 2mg/L hasta 100mg/L. La cantidad del colorante removido se determinó mediante la búsqueda de la absorbancia en la longitud de onda característica del colorante, utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis ThermoScientific Serie GENESYS 10S. Para determinar el efecto de la incidencia de los parámetros: tiempo de contacto (t), pH, cantidad de adsorbente (m) y concentración inicial (C_0) en la remoción del colorante amarillo anaranjado, se llevó a cabo los experimentos a temperatura ambiente. En cada experimento se puso en contacto 10mL de la solución de colorante (de concentración y pH deseado) con una cantidad conocida de carbón activado en un matraz de 100 mL; esta mezcla se agitó a temperatura ambiente en un sheker a una velocidad constante de 150 rpm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X

El análisis estructural de los tres carbones utilizados: carbón cáscara de coco (CCC), cascarilla de arroz (CCA) y tusa de maíz (CTM), se realizó por difracción de rayos X, la cual mostró perfiles típicos de materiales carbonosos⁶ (figura 2) con características bastante amorfas con señales anchas y de poca intensidad. Sólo el carbón tusa de maíz activado (CTM-A) o sin activar (CTM-SA), presentó señales intensas, propias de componentes cristalinos dentro del material. Se observó señales bastante anchas centradas en valores de espaciado interplanar $d = 8,84 \text{ \AA}$ ($10^\circ 2\theta$), $d=3,86 \text{ \AA}$ ($23^\circ 2\theta$) y $d=2,07 \text{ \AA}$ ($44^\circ 2\theta$); las dos últimas corresponden a los planos (002) y (101) en carbones activos⁶. Las señales de los planos (002) y (101) indican el apilamiento desordenado de microestructuras grafiticas o similares al grafito dentro de los materiales. Para el carbón tusa de maíz se observó una señal de difracción centrada en $10^\circ 2\theta$ ($d = 8,84\text{\AA}$); probablemente corresponda a la conformación de microestructuras laminares en los materiales carbonosos, esta señal intensa indica cristalinidad en el carbón, probablemente originada de materiales lignocelulósicos con cierto agrupamiento estructural⁷.

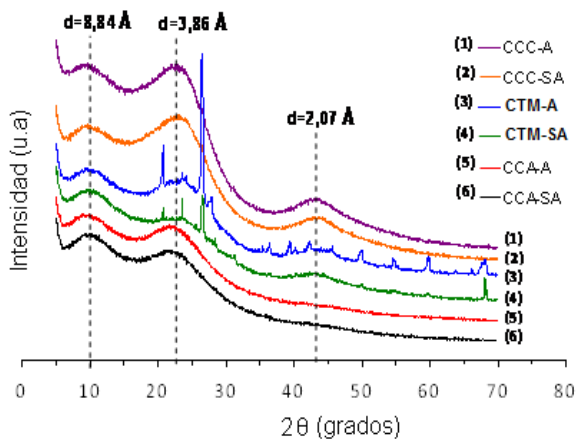


Figura 2. Perfiles de difracción de rayos X para los materiales carbonáceos activados (A) y sin activar (SA) obtenidos a partir de diferentes desechos agrícolas

Espectroscopía infrarroja (IR)

Las características químicas de los carbones activos están determinadas en gran medida por un cierto grado de heterogeneidad química de la superficie, debido a la presencia de heteroátomos, tales como: oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y fósforo. El análisis de los diferentes grupos funcionales existentes en la superficie de cualquier sólido es importante para diferentes aplicaciones como adsorción, catálisis y reactividad del sólido, en general. Los espectros IR de los carbones obtenidos (figura 3) mostraron, bandas con vibraciones similares en todos los casos, típicas de grupos funcionales presentes en el material celulósico transformado. Dado que las muestras fueron secadas previamente a 60°C durante 24 horas, la señal alrededor de 3430 cm^{-1} puede asignarse casi en su totalidad a vibraciones de estiramiento (tensión) de los grupos O-H formando puentes de hidrógeno⁸. Las señales observadas alrededor de 2920 y 2850 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones simétricas y asimétricas⁸, de estiramiento de grupos $-\text{CH}_2-$. El pico situado alrededor de 1560 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de grupos C=C en los anillos aromáticos de los materiales debido a la carbonización. El pico a 1613 cm^{-1} corresponde a grupos C=O, muy marcados en CTM y la señal cercana a 1100 cm^{-1} es asignada a vibraciones de grupos C-O- en la misma región de Si-O; además, esta banda está acompañada de una señal de entre 400 y 500 cm^{-1} , que se atribuye a las vibraciones de los enlaces Si-O en sílice (SiO_2)⁸. Debe tenerse en cuenta que, la señal a 3430 cm^{-1} es bastante ancha y podría involucrar también vibraciones de tensión de grupos O-H de grupos carboxílicos. La vibración en 1384 cm^{-1} corresponde a flexiones de grupos $-\text{CH}_2-$. Finalmente, los picos observados en 875 y 800 cm^{-1} se originan debido a vibraciones de enlace C-H en los anillos aromáticos de los carbones.

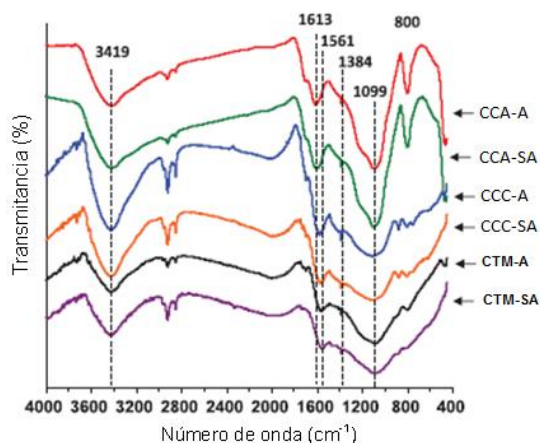


Figura 3. Espectros IR de los carbones activados y sin activar obtenidos a partir de diferentes desechos agrícolas

Adsorción de nitrógeno

En la figura 4 se muestra las isotermas de nitrógeno para los diferentes carbones preparados a partir de desechos agrícolas. Todas las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron del tipo I, según la clasificación de la IUPAC, y son típicas de materiales microporosos. En general, todos los carbones preparados mostraron altos niveles de adsorción, especialmente el obtenido a partir de cáscara de coco (CCC). En la tabla 1, se presenta los valores de área superficial obtenidos para los materiales carbonosos preparados. De ésta, es evidente que los valores determinados por el modelo de Langmuir son más altos que los cálculos por el modelo BET, lo cual, básicamente, se debe a la naturaleza microporosa de estos materiales.

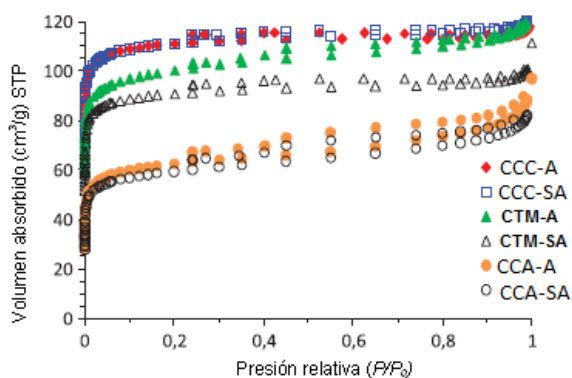


Figura 4. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K de los carbones preparados a partir de los diferentes desechos agrícolas

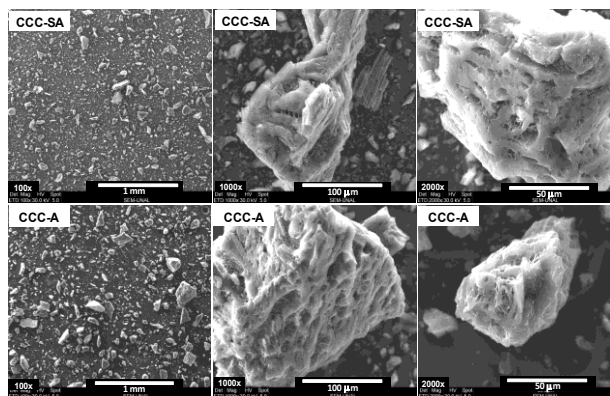
Los valores de área superficial de CCC son más altos que para el resto de materiales, lo cual está en buen acuerdo con los niveles de adsorción de nitrógeno descritos por las isothermas (figura 4). Además, como resultado del proceso de activación (CCC-A, CTM-A y CCA-A, respectivamente) se observa un pequeño incremento en los valores de área superficial. Adicionalmente, en la tabla 1 se presentan áreas de microporo altas, confirmando con ello la naturaleza microporosa de estos materiales. Asimismo, se calculó los volúmenes totales de poro para todos los carbones, encontrándose altos volúmenes totales de poro para CCC y CTM, respectivamente.

Tabla 1. . Áreas superficiales, área de poro y volumen total de poro para los carbones activados (A) y sin activar (SA)

Material	Área BET (m ² /g)	Área Langmuir (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)
CCC-SA	334	458	286	0,1829
CCC-A	334	458	283	0,1853
CTM-SA	306	403	230	0,1894
CTM-A	274	373	228	0,1726
CCA-SA	192	245	135	0,1499
CCA-A	183	234	127	0,1448

Microscopía electrónica de barrido

El análisis por microscopía electrónica proporciona información sobre la morfología de los sólidos, lo cual es fundamental para comprender el desempeño de los materiales en diferentes aplicaciones. La morfología variada de estos carbones preparados a partir de diferentes materiales vegetales de desechos, fue la causa de su variación en el tamaño de partícula, que en general oscila entre 20 y 500µm. En todas las partículas se observó cavidades u oquedades de diferentes magnitudes, las cuales podrían contribuir al aumento del área superficial de los sólidos y cumplir con las funciones importantes en los procesos de adsorción de moléculas (figura 5).



(a)

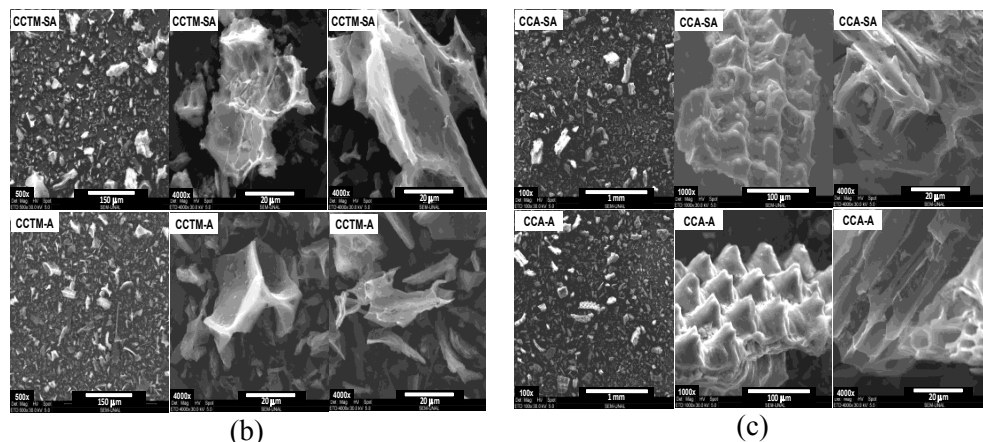


Figura 5. a) Micrografía SEM para CCC-SA y CCC-A; b) micrografía SEM para CTM-SA y CTM-A; c) micrografía SEM para CCA-SA y CCA-A

La formación de estas cavidades puede estar relacionada con la expulsión de gases y compuestos volátiles durante los procesos de calcinación, como ya se ha indicado en la literatura⁹. Las partículas de los carbones CCC, muestran una morfología más compacta que el resto de materiales. Las partículas de carbón procedentes de la carbonización de CTM poseen morfología bastante laminar en forma de hojuelas; mientras que los carbones obtenidos de cascarilla de arroz muestran superficies bastante rugosas, como ya lo habían observado otros investigadores para la cascarilla de arroz calcinada¹⁰.

Adsorción del colorante amarillo anaranjado

Para el estudio de la adsorción del colorante amarillo anaranjado sobre carbón activado, se tuvo en cuenta los siguientes parámetros: el tiempo de contacto, pH de la solución, cantidad de adsorbente y concentración inicial de la solución. Las condiciones para determinar los efectos de estos parámetros fueron: pH = 7, cantidad de carbón activado de 0,2g, una concentración de colorante amarillo anaranjado de 10mg/L para el CCA y CCC, respectivamente, y para CTM una concentración de colorante de 70mg/L, debido a su mayor capacidad de adsorción.

Efecto del tiempo de contacto

El efecto del tiempo de contacto para la remoción del colorante amarillo anaranjado mostró una rápida adsorción por parte de los diferentes tipos de carbón en las cinco primeras horas, como se observa en la figura 5a. Posteriormente, los carbones siguen adsorbiendo, pero la relación de la cantidad de colorante adsorbido se mantiene constante. Asimismo, se observó que la máxima adsorción del colorante amarillo anaranjado se logró con CTM, en una solución de concentración 70mg/L, logrando una remoción de aproximadamente 97% del colorante en 5 horas. Para los carbones CCC y CCA la concentración utilizada fue menor (10mg/L), obteniéndose porcentajes de remoción de 85 y 57%, respectivamente. Estos resultados están acordes con las estructuras morfológicas y las áreas microporosas de los carbones utilizados.

El carbón proveniente de la tusa de maíz, mostró mayor capacidad de adsorción para este colorante, lo cual se puede atribuir a la porosidad de este material y la afinidad química entre la superficie de CTM y el colorante. Asimismo, el carbón obtenido de cáscara de coco muestra una superficie morfológica más compacta y presenta mayor área de microporo que CTM y CCA. Las partículas de los carbones obtenidos de cascarilla de arroz aparentan una morfología bastante rugosa y menor área de microporo que los otros carbones (tabla 1).

Efecto del pH

El pH es otro factor determinante en la adsorción de colorantes en solución acuosa debido a que el pH afecta la estructura del colorante. Este parámetro afecta la carga del colorante y el grado de ionización del mismo con lo cual ocasiona una disminución del color en la solución. El estudio del efecto del pH en la adsorción del azocolorante amarillo anaranjado, se realizó sobre los tres tipos de carbón activado (CCC, CCA y CTM), en el rango de pH de 3 a 10. Los resultados obtenidos de la adsorción del azocolorante, se muestran en la figura 5b, e indican que a pH ácido (3 y 5), se adsorbe aproximadamente un 95% del colorante, siendo la mayor adsorción a pH 3; mientras que a pH básico, la adsorción disminuye aproximadamente en un 25%. También, se observa en la figura 5b que CTM continua siendo el material carbonoso con mayor capacidad de adsorción. El colorante en solución acuosa se disocia formando el anión sulfonato del colorante y los respectivos iones sodio (Na^+)⁵. A pH ácido, la superficie del adsorbente se carga positivamente, debido a la alta concentración de iones H^+ en el medio; por tal motivo hay mayor atracción electrostática entre la carga positiva en la superficie del carbón y la carga negativa del anión del azocolorante. La disminución de la capacidad de adsorción a pH básico se relaciona principalmente con el incremento de la carga superficial negativa del carbón, por lo que podría producirse una repulsión electrostática con los aniones del colorante.

Efecto de la concentración inicial

Otro parámetro estudiado fue el efecto de la concentración inicial en la remoción del colorante amarillo anaranjado, por medio de carbones activos CCC, CCA y CTM, cuya importancia radica en que la determinación de este parámetro mide la resistencia de la adsorción entre la solución acuosa del colorante y la fase sólida del carbón. En la figura 6c, se muestra las concentraciones iniciales para los tres tipos de carbones activos, y se observa que la máxima adsorción corresponde a CTM, seguido por CCC y CCA, respectivamente. Los porcentajes de remoción obtenidos para el colorante amarillo anaranjado con CTM, muestra un porcentaje de remoción casi constante en todo el rango de concentraciones iniciales estudiadas. Para los carbones CCC y CCA, el máximo porcentaje de remoción se presenta a una concentración inicial de 10 mg/L, a partir del cual se mantiene constante. Estos resultados indican que el cambio en la concentración afecta la tasa de saturación y tiempo de penetración en estos carbones¹¹. El CTM, por tener mayor capacidad de adsorción se afecta en menor grado que los otros dos carbones. En la figura 6c, es evidente que la capacidad de adsorción de los carbones CCC y CCA, es menor que en CTM lo cual se atribuye a la poca capacidad de adsorción de estos carbones debido a su estructura morfológica.

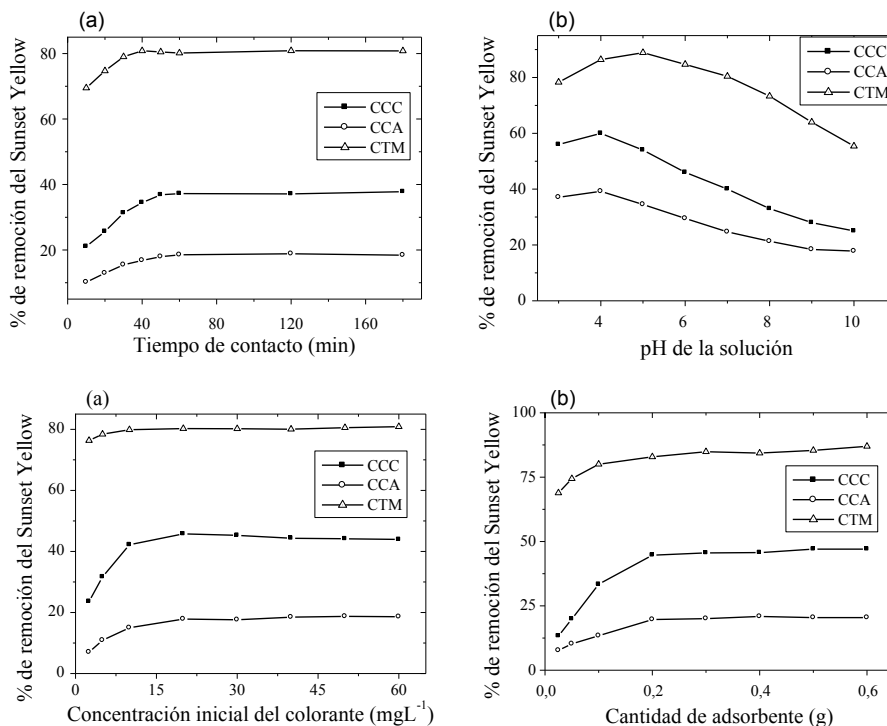


Figura 6. Isothermas de adsorción del colorante amarillo anaranjado medidos a diferentes parámetros: (a) tiempo de contacto; (b) pH; (c) concentración inicial del colorante y (d) cantidad de adsorbente

Efecto de la cantidad de carbón

El efecto de la cantidad de adsorbente en la remoción del colorante amarillo anaranjado se estudió en un rango de 0,1 a 2,0 g de carbón. En la figura 6d, se observa un aumento gradual del porcentaje de remoción del colorante con el incremento de la cantidad de carbón, debido a que se proporciona mayor área de superficie del adsorbente y disponibilidad de más sitios de adsorción. Sin embargo, existe una cantidad límite de carbón, donde el porcentaje de remoción permanece constante. La cantidad óptima de CTM para la remoción del colorante amarillo anaranjado a partir de una solución de 70mg/L, fue de 0,3g. La remoción del azocolorante fue de 97%. Por lo tanto, CTM remueve aproximadamente 226,33 mg de colorante por cada gramo de carbón (mg/g). El alto porcentaje de remoción obtenido para CTM, muestra la excelente capacidad de adsorción de este material carbonoso, lo cual hace factible proponer su aplicabilidad potencial en la fabricación de filtros para la remoción de este tipo de colorantes.

Isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción se determinaron para la distribución del adsorbente y el adsorbato en un sistema sólido-líquido. Las isothermas de Freundlich y Langmuir son los modelos más

utilizados para explicar el comportamiento de adsorción de estos sistemas⁹. Como se mostró en la tabla 1, el proceso de remoción del colorante amarillo anaranjado se ajusta al modelo Langmuir.

Para determinar el mejor modelo de isoterma de adsorción, se tomó como criterio de selección la regresión lineal comparando los coeficientes de regresión obtenidos en cada caso; siendo Langmuir el mejor modelo. La isoterma Langmuir esta descrita por la ecuación:

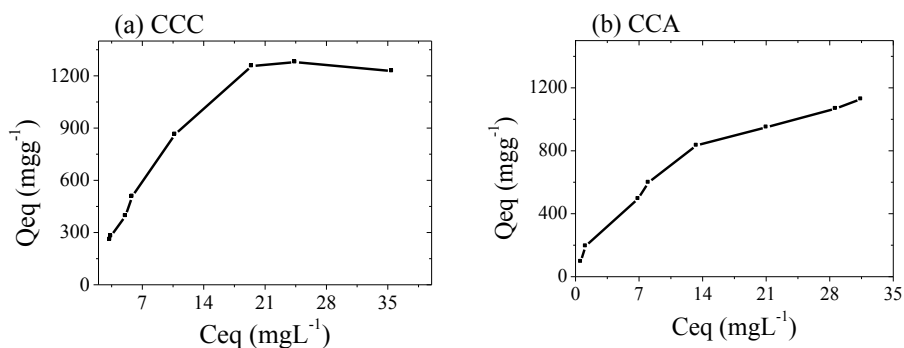
$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

Donde, Q_{max} y b son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente. Q_{eq} , es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g). C_{eq} , es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg/L) (figura 7).

En la tabla 2 se muestran los parámetros obtenidos cuando se describe el proceso de adsorción mediante las isotermas de Langmuir.

Tabla 2 . Parámetros de Langmuir para amarillo anaranjado

Parámetros	CCC	CCA	CTM
Q_{max}	3743,355	1198,609	6338,340
b	0,024	0,149	0,015
R^2	0,985	0,993	0,993



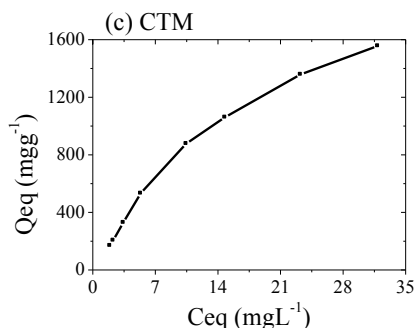


Figura 7. Isotermas de adsorción de Langmuir de amarillo anaranjado para: (a) CCC, (b) CCA y (c) CTM, respectivamente.

Cinética de la adsorción

El estudio cinético del proceso de adsorción permitió determinar la velocidad de adsorción del colorante amarillo anaranjado en la fase acuosa. Se probó varios modelos cinéticos para describir el proceso de acuerdo con los diferentes parámetros medidos en las isotermas de adsorción. De acuerdo con los datos cinéticos presentados en la tabla 3, se observa que la cinética adsorción se ajusta a un modelo cinético de pseudo-segundo orden, ya que, presenta mayores valores de R². El modelo cinético de pseudo-segundo orden se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2}$$

Donde: k_2 es la constante de velocidad de adsorción, q_e es la cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio (mg/g) y qt es la cantidad de colorante adsorbido en el tiempo t (mg/g). La capacidad de equilibrio de adsorción (q_e) y la constante de velocidad de segundo orden (k_2) (g/mgmin) puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente y la intersección en el gráfico de t/q versus t .

En la tabla 3 se presentan las constantes de velocidad, capacidad de equilibrio y R² para los diferentes carbones investigados.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primero y segundo orden para amarillo anaranjado con diferentes carbones activados.

Tipo de carbón	Modelo cinético pseudo-primero orden			Modelo cinético pseudo-segundo orden		
	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)*	R ²	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	R ²
CCC	0,389	1241,90	0,412	6,570x10 ⁻³	162,601	0,997
CCA	0,935	3040,90	0,406	5,970x10 ⁻⁴	102,354	0,996
CTM	0,935	3040,90	0,116	1,780x10 ⁻³	373,134	0,998

En la figura 8 se muestra las gráficas de t/q vs. t para los diferentes carbones investigados. Los resultados de la cinética de adsorción obtenidos en este trabajo están en buen acuerdo con reportes experimentales previos para carbones activados, donde se ha mostrado que la cinética se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden¹².

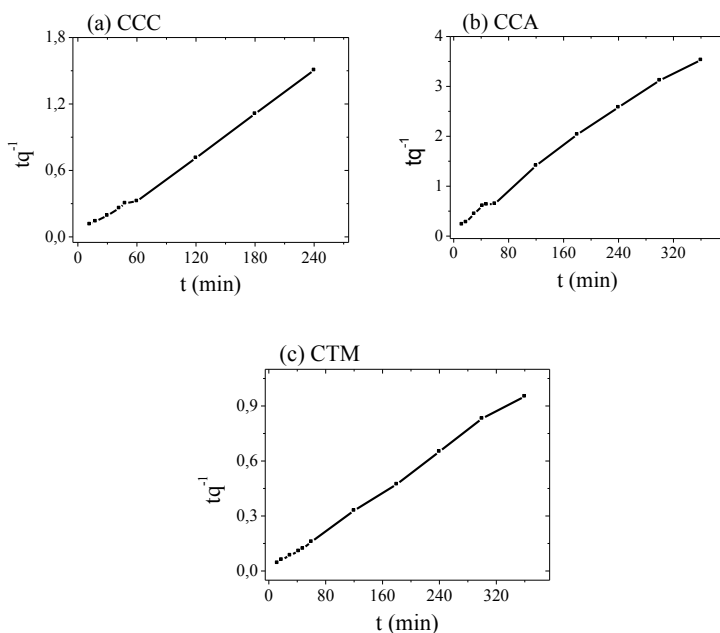


Figura 8. Gráficas de $\log(q_e - q)$ versus t , modelo cinético pseudo-segundo orden para el amarillo anaranjado con diferentes carbones activos. (a) Carbón cáscara de coco, (b) Carbón cascarilla de arroz y (c) Carbón tusa de maíz

CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización de los carbones mostraron que se obtuvo carbones activos con áreas superficiales de 458 m²/g para carbón cáscara de coco, 373 m²/g para el carbón tusa de maíz y 234 m²/g para carbón cascarilla de arroz y unas áreas de microporo de 283 m²/g, 228 m²/g y 127 m²/g, respectivamente.

Se encontró que el carbón obtenido de tusa de maíz (CTM) tiene una alta capacidad de adsorción del azo colorante amarillo anaranjado como lo indicaron los porcentajes de remoción. El carbón obtenido de cáscara de coco presentó niveles de adsorción buenos, debido a que presenta una típica adsorción física donde prima su mayor área de microporo y el carbón de cascarilla de arroz no presentó buenas características como material adsorbente para este colorante, ya que presenta menor área de microporo.

Para los tres tipos de carbones utilizados en la remoción del colorante amarillo anaranjado, el modelo cinético que mejor explicó el proceso de adsorción fue el de pseudo-segundo

orden, y las isotermas de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Langmuir. La adsorción del azocolorante con carbón activado mostró una sensibilidad a la concentración inicial, el tiempo de contacto, el pH de la solución y la cantidad de adsorbente.

AGRADECIMIENTO

Los autores de este artículo muestran su agradecimiento al Centro de Investigaciones Universitarias (CIUC), de la Universidad de Córdoba, por el apoyo económico brindado (proyecto: código 1.2.08.109 y numeral FCB-03-09).

BIBLIOGRAFÍA

1. M.S. Chiou, P.Y. Ho, H.Y. Li. *Dyes Pigments*; 2004; 60: 69.
2. A. Kamal. *J. Hazard. Mater*; 2009; 165: 52.
3. K.A. Wojciech et. al. *Chem. Eng. J*; 2013; 228: 824.
4. T. Robinson. *Water Res*; 2002; 36: 2824.
5. G. McKay, G. Ramprasad, P. Pratapa Mowl. *Water Air Soil Poll*; 1986; 29: 273.
6. J.G. Zhao, F.Y. Li, C.Q., Jin. *Solid State Commun*; 2009; 149: 818.
7. P. Barpanda, G. Fanchini, G.G., Amatucci. *Carbon*; 2011; 49: 2538.
8. L. Huang, Y. Sun, W. Wang, Q. Yue, T. Yang. *Chem. Eng. J*; 2011; 171: 1446.
9. Y. Sun, et. al. *Chem. Eng. J*; 2012; 181: 790.
10. M. Asadullah et. al. *J. Hazard. Mater*; 2010; 174: 437.
11. L. Wang et. al. *Desalination*; 2010; 254: 68.
12. M. Dogan, M.H. Karaoğlu, M. Alkan, *J. Hazard. Mater*; 2009; 165: 1142.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$

Wilner Valenzuela Barrientos, Adolfo La Rosa-Toro Gómez^{1*}

RESUMEN

La espinela de cobalto es un buen material para la fabricación de electrodos destinados a la oxidación electroquímica de colorantes tipo azo; sin embargo, presenta baja estabilidad electroquímica en electrolitos que contienen cloruros, sufriendo severa corrosión. El presente trabajo se enfoca en la preparación y evaluación de electrodos de espinela de cobalto dopados con óxido de iridio, soportado sobre lámina de titanio, $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ y su evaluación como electrodos estables a la corrosión por cloruros. Para evaluar la influencia del contenido de IrO_2 en la espinela de cobalto a la estabilidad electroquímica, se preparó electrodos dopándolos con 1,25%; 2,5% y 5,0% (porcentaje atómico) de iridio. Los electrodos preparados fueron caracterizados utilizando las técnicas de voltametría cíclica (VC), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de energía dispersiva (EDX) y difracción de rayos X (DRX). Para evaluar la estabilidad de los electrodos se sometió a electrólisis en una solución de cloruro de sodio al 6% (w/v), a temperatura ambiente, manteniendo un pH de 5,8 y a una intensidad de corriente de $0,5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los resultados mostraron que los electrodos incrementaron su estabilidad electroquímica en relación al aumento del contenido de IrO_2 en la espinela de cobalto.

Palabras clave: Electrodos de espinela, espinela de cobalto dopado de iridio, evaluación de la estabilidad electroquímica,

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL STABILITY EVALUATION OF $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ ELECTRODES

ABSTRACT

Cobalt spinel is a good material for the manufacture of electrodes for the electrochemical oxidation of azo dyes; however, it has poor electrochemical stability in electrolytes with chlorides ion, suffering severe corrosion. This work focuses on the preparation and evaluation of spinel cobalt electrode doped with iridium oxide supported on titanium foil, $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ and their evaluation as stable to corrosion by chloride electrodes. The influence of IrO_2 into cobalt spinel electrode was evaluate, the spinel was doped with 1,25%; 2,5% and 5,0% (atomic percent) iridium. The electrodes were characterized using cyclic voltammetry techniques (VC), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive microanalysis (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The test of the stability of the electrodes was subjected to electrolysis in a solution of sodium chloride to 6% (w/v), at room temperature, maintaining pH 5,8 and a current of $0,5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The results showed that the electrodes increased their electrochemical stability relative to IrO_2 increased content of cobalt in the spinel.

Key words: Spinel electrodes, spinel doped iridium oxide, electrochemical stability test

¹ Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.
Av. Túpac Amaru 210, Rímac.

* toro@uni.edu.pe

INTRODUCCIÓN

La destrucción de contaminantes de las aguas mediante oxidación electroquímica se presenta como una técnica limpia y prometedora en el tratamiento de efluentes industriales, debido principalmente a la posibilidad de la reutilización de las aguas, asociado a los bajos costos de operación de la técnica. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa de los compuestos orgánicos contaminantes, sino la transformación de dichos contaminantes en sustancias biodegradables, de tal modo que el tratamiento biológico posterior sea posible y asegure la completa descontaminación del agua, empleando tecnologías amigables con el medio ambiente, evitando problemas de ecotoxicidad¹. Este proceso elimina el color de las aguas mediante la oxidación de los azocompuestos, permitiendo plantear un sistema de reúso o reciclaje de las aguas utilizadas con el consiguiente ahorro en el costo del proceso. Publicaciones previas muestran al electrodo de espinela de cobalto como un buen material anódico en los procesos de electro-oxidación de colorantes tipo azo; sin embargo, presentan el inconveniente de su baja estabilidad frente a la corrosión por cloruros y a las reacciones de electro-oxidación en medio ácido²; a pesar de ello es una buena alternativa para procesos de electro-oxidación en medio alcalino. Publicaciones previas han reportado una estabilidad aproximada de 500 A-h.cm⁻²; no obstante, esta propiedad cambia drásticamente en procesos de oxidación electroquímica de cloruros^{3,4}, bajando a 11,5 A-h.cm⁻². En el presente trabajo se busca mejorar las propiedades de estabilidad de los electrodos de espinela de cobalto frente a la corrosión por cloruros, dopando la espinela de cobalto con cantidades controladas de IrO₂. El óxido de iridio presenta características de alta estabilidad frente a diferentes medios y se sugiere su uso para sistemas de electrólisis con bajas concentraciones de cloruro, donde el alto sobrepotencial de oxígeno es beneficioso⁵. Para evaluar la estabilidad frente a la corrosión por cloruros, los electrodos fueron sometidos a un proceso anódico de electrólisis en una solución de cloruro de sodio al 6% (w/v), a temperatura ambiente, a un pH de 5,8 y a una intensidad de corriente de 0,5A.cm⁻² que es un valor 200 veces mayor a la intensidad de corriente empleada en las condiciones de trabajo normales

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los electrodos

Se utilizó titanio como soporte de los óxidos metálicos para conformar los respectivos electrodos. El titanio fue seleccionado debido a su alta estabilidad química, electroquímica y térmica; además, en el proceso electrolítico funciona como “metal válvula”^{6,7}. Los electrodos fueron preparados humedeciendo una brocha con la solución precursora e impregnando una lámina de titanio previamente tratado y su posterior descomposición térmica en un horno.

Pre-tratamiento del soporte

Se utilizó una lámina de titanio 99,99%, cortada en forma rectangular de 5,0 x 0,5 cm. El soporte fue pulido con papel abrasivo #200, #400 y #1200, sucesivamente; posteriormente se desengrasó con acetona y se secó. El tratamiento químico de corrosión se realizó con una solución de ácido oxálico al 10% w/v a ebullición durante 60 minutos. El pre-tratamiento elimina la capa superficial de la lámina de titanio y aumenta la rugosidad superficial del

metal proporcionándole una mejora en la adhesión del óxido. Una vez finalizada esta etapa se enjuagó con abundante agua destilada iniciándose inmediatamente el proceso de impregnación y tratamiento térmico ⁸⁻¹⁰

Preparación de las soluciones precursoras

La solución precursora de cobalto fue preparada utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la sal fue disuelta en etanol hasta lograr una concentración de 1,0M; se acidificó ligeramente con HNO_3 para asegurar la completa solubilidad de las sales^{9,10}; la solución precursora de sal de iridio fue preparada utilizando $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, la cual fue disuelta en 25% de HCl y luego evaporada casi hasta sequedad. El material resultante fue diluido en alcohol isopropílico para formar la solución final^{11,12}. En la tabla 1, se muestra las concentraciones nominales de las soluciones precursoras.

Tabla 1. Concentración de las sales precursoras en alcohol isopropílico

Óxidos	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol.L ⁻¹)	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (mol.L ⁻¹)	Volumen	Ácido	Medio
Co_3O_4	1,0	-	5,0	HNO_3	Etanol
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1,25\% \text{IrO}_2$	0,0999	0,0046	5,0	$\text{HNO}_3 / \text{HCl}$	Alcohol isopropílico
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2,5\% \text{IrO}_2$	0,0999	0,0095	5,0	$\text{HNO}_3 / \text{HCl}$	Alcohol isopropílico
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 5,0\% \text{IrO}_2$	0,0999	0,0230	5,0	$\text{HNO}_3 / \text{HCl}$	Alcohol isopropílico
IrO_2	-	0,1010	2,0	$\text{HNO}_3 / \text{HCl}$	Alcohol isopropílico

Impregnación y calcinación

El proceso se desarrolló de acuerdo al orden de las siguientes etapas:

- Impregnación de la solución sobre el soporte.
- Secado en estufa a 80°C por 5 minutos.
- Tratamiento térmico a 350 °C por 10 minutos.
- Enfriado y repetición de todo el proceso.
- Calcinación final a temperatura seleccionada para cada tipo de electrodo

Los electrodos de espinela de cobalto fueron calcinados a 350°C¹¹, en tanto los electrodos de espinela de cobalto dopados con óxido de iridio e iridio puro se calcinaron a 400°C¹²; en ambos casos el tratamiento térmico final fue de una hora con la finalidad de conseguir la descomposición total de las sales precursoras y homogenizar el óxido formado¹³.

Caracterización de los electrodos

El agua utilizada para la preparación de las soluciones soporte se obtuvo de un sistema

MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de $18,2M\Omega.cm$, medida en línea a $25^\circ C$. Como electrolitos soporte fueron empleados soluciones de H_2SO_4 y de $NaOH$. Las soluciones ácidas fueron preparadas a partir de los respectivos ácidos concentrados. La solución de $NaOH$ se preparó utilizando granallas de $NaOH$ y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos antes de iniciar las pruebas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Voltimetría cíclica del electrodo Ti/Co_3O_4 en $NaOH$ 0,5M

En la figura 1 se muestra el voltagrama estabilizado del electrodo de espinela de cobalto, Ti/Co_3O_4 en el rango de potencial entre 0,0 y 0,58V; se utilizó un electrodo reversible de $Ag/AgCl$ como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra electrodo.

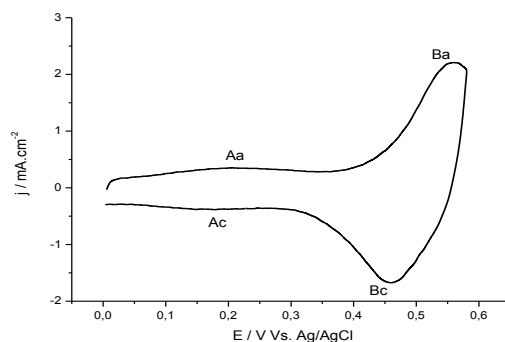
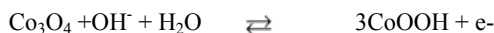


Figura 1. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/Co_3O_4 en una disolución de $NaOH$ 0,5M y con una velocidad de barrido de $20mV.s^{-1}$.

El gráfico nos muestra un perfil voltamétrico característico de los electrodos de espinela de cobalto. En el barrido anódico se muestra la presencia de dos picos de transición rédox: el primero ubicado a un potencial de 0,2 V y el segundo a un potencial más anódico y de mayor intensidad, a 0,52 V; ambos picos poseen sus correspondientes picos de reducción a 0,18 V y 0,48 V, respectivamente. Los referidos picos pueden relacionarse a dos procesos de oxidación-reducción atribuido al cambio de estado de oxidación de los óxidos de cobalto. El primer pico puede relacionarse con la transformación de $Co(II) \rightleftharpoons Co(III)$, y el segundo a la transformación de $Co(III) \rightleftharpoons Co(IV)$, respectivamente. Sin embargo, la asignación del primer proceso rédox (A) es ambiguo y se ha asociado a las siguientes reacciones¹³:



El segundo proceso rédox (B) se puede asociar a la siguiente reacción:



A potenciales mayores a 0,58 V ocurre la formación de oxígeno molecular¹³

Voltametría cíclica del electrodo de Ti/IrO₂ en H₂SO₄ 0,5M y NaOH 0,5M

En la figura 2A se muestra el voltagrama estabilizado del electrodo de óxido de iridio, Ti/IrO₂ en medio ácido (H₂SO₄ 0,5M), con un rango de potencial comprendido entre 0,2 y 1,1 V. En el barrido anódico, se observa la formación de dos picos de oxidación: el primero ubicado a un potencial de 0,6 V y el segundo a un potencial más anódico, a 0,92V; ambos picos poseen sus correspondientes picos de reducción a 0,55V y 0,88V, respectivamente. El primer pico puede relacionarse con la transformación de Ir(III) ⇌ Ir(IV), y el segundo a la transformación de Ir(IV) ⇌ Ir(V), respectivamente^{14,15}

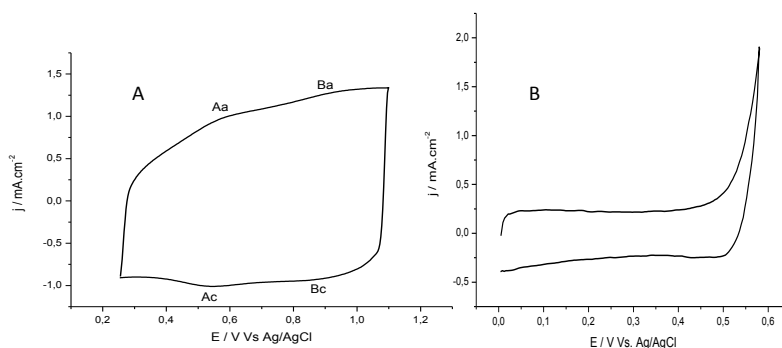
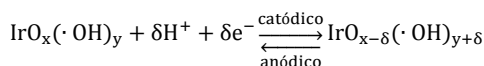
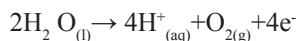


Figura 2. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/IrO₂ en una disolución de: A) H₂SO₄ 0,5M y B) NaOH 0,5M, con una velocidad de barrido de 20mV.s⁻¹.

En la figura 2B se muestra el voltagrama estabilizado del electrodo de óxido de iridio, Ti/IrO₂ en medio básico (NaOH 0,5M), con un rango de potencial comprendido entre 0,0 y 0,58V. Los picos de óxido-reducción mostrados en la voltametría cíclica del óxido de iridio en medio ácido (H₂SO₄ 0,5M) son desplazados a potenciales menos positivos debido al incremento del pH de la solución¹⁶. En el voltagrama no se observa la presencia de picos de óxido-reducción. A potenciales más anódicos que 0,48V se inicia la formación de oxígeno molecular.



Voltametría cíclica de los electros de Co₃O₄+xIrO₂ en NaOH 0,5M

En la figura 3 se muestra el voltagrama estabilizado de los electros de espinela de cobalto dopados con óxido de iridio, Ti/Co₃O₄+xIrO₂ Co (1,25%, 2,5%, 5,0%), en el rango de potencial entre 0,0 y 0,58V. Se utilizó un electrodo reversible de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino como contra electrodo.

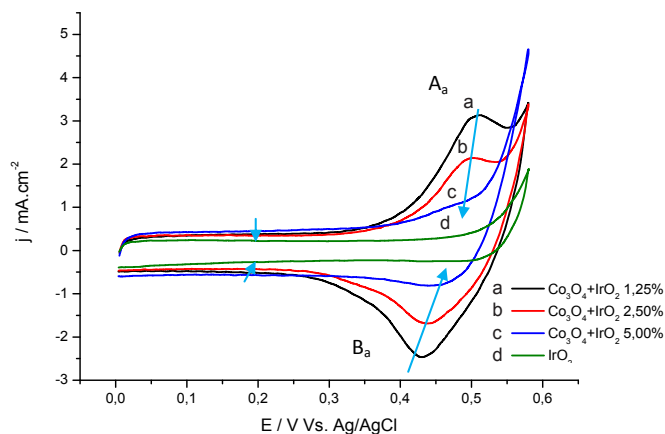


Figura 3. Voltograma estabilizado de los electrodos de Ti/IrO_2 y $Ti/Co_3O_4+xIrO_2$ en una solución de $NaOH$ 0,5M, velocidad de barrido de $20mV.s^{-1}$.

En el voltograma se puede observar que la corriente de la región anódica correspondiente a los picos A_a , B_a decrece ligeramente conforme se incrementa el porcentaje de óxido de iridio en el electrodo. Es posible que la presencia, cada vez mayor, de iridio sobre la superficie del electrodo actúe bloqueando progresivamente la superficie de los sitios activos de la espinela impidiendo el proceso de transición redox $Co(II)/Co(III)$ y $Co(III)/Co(IV)$.

Caracterización por difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX) de los electrodos, se realizó utilizando un difractómetro modelo Bruker D8-Advance con una potencia de 3000W, energía de 40KV y corriente de 40mA; además, se utilizó la base de datos de JCPDS; el barrido angular fue de $1^\circ/min$ (grados/minuto), STEP (tamaño del paso en ángulos) = $0,05^\circ$, y preset time (tiempo de parada en segundos) = 3s.

DRX de los electrodos de Co_3O_4 e IrO_2

En la figura 4 se presenta los difractogramas del electrodo de A) espinela de cobalto y B) óxido de iridio, respectivamente. En el primer difractograma se observa, A) picos de difracción muy bien definidos del electrodo de espinela de cobalto y en B) estructura tipo rutilo del electrodo de óxido de iridio indicando que se ha logrado sintetizar los referidos óxidos y que la temperatura del tratamiento térmico es la adecuada para la descomposición completa de las sales precursoras.

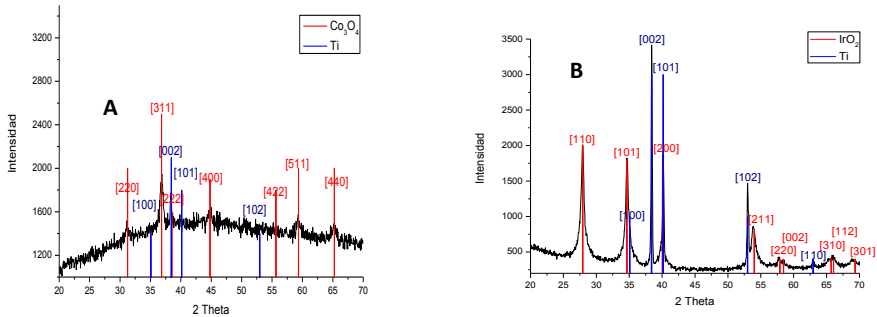


Figura 4. Difracción de rayos X. A) Difracción de rayos X de la estructura tipo espinela. B) Difracción de rayos X de la estructura tipo rutilo.

DRX de los electrodos de $\text{Co}_3\text{O}_4 + x\text{IrO}_2$

En la figura 5 se muestra los difractogramas de los electrodos de espinela de cobalto dopado con óxido de iridio

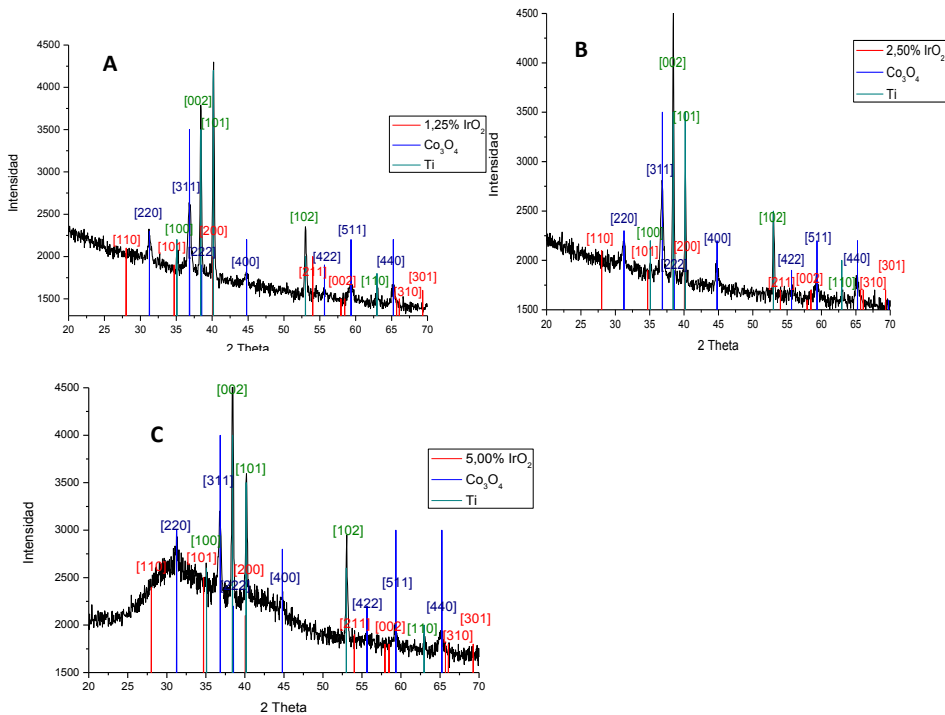


Figura 5. Difractogramas de los electrodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 + x\text{IrO}_2$; A) $x=1,25\%$, B) $2,5\%$, C) $5,0\%$

Todos los picos de difracción de rayos X muestran perfiles bien definidos para la estructura de espinela; los picos más intensos corresponden al soporte de titanio metálico; los picos de difracción del óxido de iridio, presente en la mezcla, no son evidentes, posiblemente por su alta dispersión y baja concentración en la mezcla de óxidos. El ambiente químico en el proceso de cristalización puede haber afectado el tamaño de partícula acercándose a la condición amorfa del material reflejándose en la inexistencia de picos de difracción. Por otro lado, la temperatura de descomposición térmica de las sales precursoras es dependiente de la naturaleza química y tipo de solvente empleado; valores de temperatura de calcinación de 390-600°C han sido reportados en la literatura para la preparación de IrO_2 ¹⁷, estos valores se modifican de acuerdo al tipo de mezcla de los óxidos¹⁸.

Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X

Los análisis de microscopía electrónica se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo **HITACHI S-3000N**; el equipo tiene un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador con resolución de 3,5nm, un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor con resolución de 5nm y un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDX) y mapping, capaz de detectar elementos de número atómico comprendido entre 12 y 92.

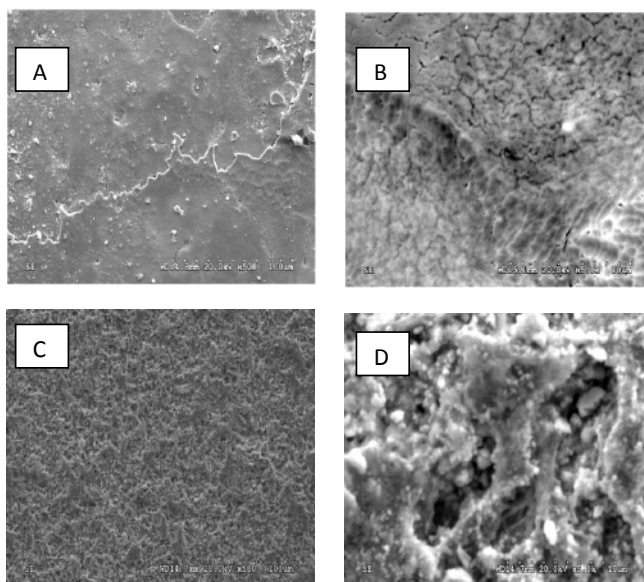


Figura 6. Microscopio electrónico de barrido. SEM espinela de cobalto A: 500X, B: 5000X, SEM óxido de iridio C: 500X, D: 5000X

En la figura 6 se muestra las imágenes SEM de la superficie de espinela de cobalto y óxido de iridio con un aumento de 500X y 5000X, respectivamente. En la micrografía 6A-6B se observa una morfología del tipo liso y homogénea, mientras que con un aumento de 5000X la imagen muestra pequeñas grietas sobre la superficie homogénea del recubrimiento. En las imágenes SEM de la figura 6C, para un aumento de 500X, se observa una superficie rugosa, con presencia de cúmulos y pequeños hoyos distribuidos al azar sobre toda la superficie. A un aumento de 5000x (figura 6D) la imagen confirma la presencia de cúmulos y hoyos sobre la superficie del electrodo.

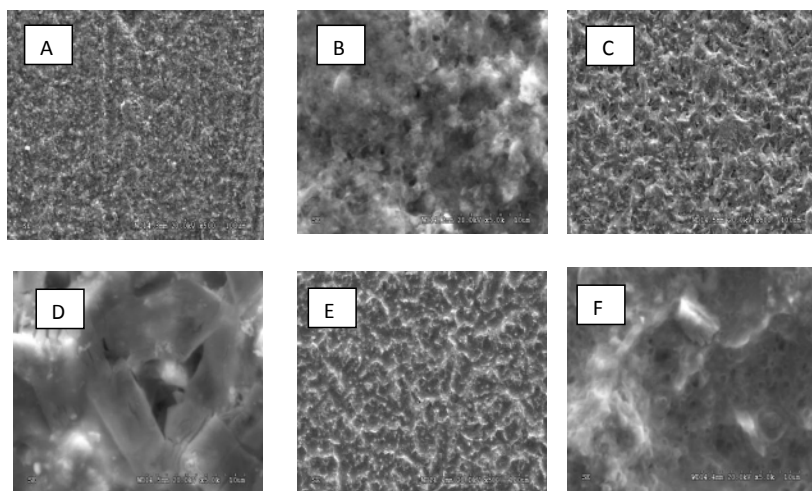


Figura 7. Microscopía electrónica de barrido. Ti/Co₃O₄+IrO₂ 1,25% A: 500X, B: 5000X. Ti/Co₃O₄+IrO₂ 2,5% C: 500X, D: 5000X. Ti/Co₃O₄+IrO₂ 5,0% E: 500X, F: 5000X.

La figura 7 muestra las imágenes SEM para el recubrimiento de espinela de cobalto dopado con óxido de iridio a tres diferentes niveles de dopado. Se puede observar el cambio de la morfología superficial del recubrimiento a medida que aumenta el porcentaje de dopado. En la figura 7 A y B (1,25% de óxido de iridio) se observa el tránsito de una morfología rugosa a una morfología con tendencia a la cristalización. La figura 7 C y D (2,5% de óxido de iridio), muestra el cambio a una morfología mucho más compacta y cristalina con intersticios. En las figuras 7 E y F (5,0% de óxido de iridio) se observa una superficie más compacta y continua.

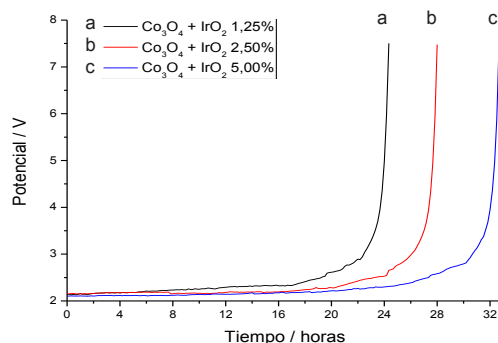
La composición real de los recubrimientos sobre cada uno de los electrodos fue determinada por microanálisis de EDX. El promedio de la composición en porcentajes atómicos de Ir y Co presentes en tres diferentes regiones de la película de cada electrodo se presenta en la tabla 2. Los microanálisis de EDX muestran que la composición real, en porcentaje atómico, en cada compuesto es cercana al valor nominal.

Tabla 2. Porcentaje atómico de los electrodos $Ti/Co_3O_4+xIrO_2$, obtenido mediante microanálisis EDX.

Electrodo	Co	Ir
$Ti/Co_3O_4 + IrO_2$ 1,25%	98,76	1,21
$Ti/Co_3O_4 + IrO_2$ 2,5%	97,68	2,32
$Ti/Co_3O_4 + IrO_2$ 5,0%	93,42	6,58

Ensayos de estabilidad de los electrodos en condiciones agresivas

En el ensayo de estabilidad, los electrodos trabajaron como ánodos en una celda electrolítica, la cual contenía una solución altamente corrosiva (NaCl 6% w/v) y a una intensidad de corriente alta ($500mA.cm^{-2}$), un valor que es 200 veces la intensidad de corriente de trabajo ($2,5mA.cm^{-2}$). El volumen de electrolito utilizado fue de 6 litros, suficiente como para considerar despreciable la variación de la concentración durante el tiempo de electrólisis. Las condiciones de trabajo fueron a temperatura ambiente y $pH=5,8$. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia para medir el potencial del ánodo, y láminas de titanio como cátodo. La variación del potencial del electrodo (ánodo), con respecto al tiempo fue monitoreada con ayuda de un multímetro conectado a una PC haciendo uso del programa MAS_VIEW. Cuando se observó una subida brusca en el potencial del ánodo ($\Delta V = 5V$) se finalizó la experiencia.

**Figura 8.** Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de $Ti/Co_3O_4+xIrO_2$ en una disolución de NaCl 6% y una densidad de corriente de $0,5A.cm^{-2}$.

En la figura 8 se muestra la gráfica de la variación de potencial versus el tiempo para los electrodos de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4+\text{IrO}_2$ 1,25%, $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4+\text{IrO}_2$; 2,5% y $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4+\text{IrO}_2$ 5,0%.

Tabla 3. Pérdida de masa frente al tiempo y su respectivo tiempo de vida, en una solución de NaCl al 6% y 0,5A.cm⁻² para los electrodos de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + x\text{IrO}_2$.

Electrodo	Tiempo de electrolisis (horas)	Pérdida de masa por unidad de área (mg.cm ⁻²)	Porcentaje de pérdida de masa (%)	Tiempo de vida (horas)
$\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 1,25% (mi = 0,97mg)	5,0	0,03	4,12	24,3
	10,0	0,06	6,18	
	20,0	0,36	37,11	
	22,0	0,71	80,41	
$\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 2,5% (mi = 0,96mg)	5,0	0,03	3,12	28,0
	10,0	0,05	5,20	
	20,0	0,2	20,83	
	25,0	0,72	73,95	
$\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 5,0% (mi = 1,03mg)	5,5	0,03	2,91	32,6
	15,0	0,06	5,82	
	27,0	0,35	33,98	
	31,5	0,91	88,35	

En la tabla 3 se puede notar que en las 10 primeras horas de electrolisis no se observa una gran pérdida de masa (porcentaje de pérdida de masa < 10%) en los electrodos con 1,25% y 2,5% de dopado, mientras que el electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4+\text{IrO}_2$ 5,0% fácilmente pudo llegar hasta las 15 horas.

La menor pérdida de masa entre uno y otro electrodo para las mismas condiciones de electrolisis está estrechamente relacionada con la estabilidad del material. El incremento en el tiempo de vida de los electrodos está en proporción al mayor contenido de óxido de iridio presente en su estructura.

CONCLUSIONES

La voltametría cíclica, el análisis EDX y el cambio morfológico mostrado en las micrografías del análisis SEM revelan la presencia de iridio en la espinela de cobalto. Los estudios de estabilidad realizados a los electrodos de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + x\text{IrO}_2$, mediante cronopotenciometría y pérdida de masa, muestran el mejoramiento de su estabilidad electroquímica incrementando el tiempo de vida útil de los electrodos de espinela asociados a la incorporación de óxido de iridio en su composición.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto de investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, al CONCYTEC y a los servicios técnicos de la Universidad de Alicante por el apoyo brindado a la realización del presente proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Berenguer, A. La Rosa-Toro, C. Quijada and E. Morallón *J. Phys. Chem. C*, 2008; 112; 16945–16952
2. Adolfo La Rosa Toro Gómez, Miguel Ponce Vargas, *REVCUNI*, 2010; 138 (1): 11-16
3. Sergio Trassati, *electrodes of conductive metallic oxides Part B*, Elsevier Scientific Publishing, 1981; Oxford New York U.S.A, pag. 575
4. Androozzi, R; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for wáter purification and recovery*, *Catal. Today*, 1999; 53 (1): 51-59
5. Adolfo La Rosa Toro, Miguel Ponce Vargas, *Evaluación de electrodos de espinela de cobalto y de dióxido de plomo en la oxidación electroquímica de colorantes azo*, *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2007; 73 (4): 186-196
6. Bishop P. L. y Jiang H. *Aerobic Biodegradation of azo dyes in biofilms*. *Wat. Sci. Technol.* 1994; 29, (10-11): 525-530.
7. L. Bautista. *Degradación de colorantes (Azul de metileno) por métodos electroquímicos*. Tesis en Ingeniería Química. Universidad Veracruzana, 2011; 10-13
8. A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. Sanz. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica*. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía. España, 2006; 30-40, 52-53
9. S. Trasatti G Lodi, “*Electrodes of Conductive Metallic Oxides*”, Part A, Elsevier Scientific Publishing Company. Nueva York (1980).
10. A. La Rosa Toro Gomez Miguel Ponce Vargas, Eduardo Medina; *Preparación y caracterización de nuevos electrodos nanoestructurados de $Ti/Co_3O_4-RuO_2$* , *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2011; 77(1):35-43
11. L. D. Burke, N. S. Naser, B. M. Ahern. *J. Solid State Electrochem*, 2007; 11: 655-666.
12. E. Chatzisyneon et al. / *Catalysis Today*, 2010; 151:185–189.
13. A. La Rosa Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón y L. Vázquez. *Preparación y caracterización superficial de electrodos de espinela de cobalto dopada con cobre, $CuCo_{3-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1,5$* . *J. Phys. Chem*, 2006: 24021- 24029.
14. Th. Pauporté et al. *Electrochimica Acta*, 1999; 45 : 431 - 439.
15. S. Fierro et al. *Electrochemistry communications*, 2010; 12: 172-174.
16. M. Pikulski and W. Gorski. *Anal. Chem.* 2000; 72: 2696 – 2702.
17. G.-W. Yang, K. Rajeshwar, *J. Electrochem.Soc.* 1987; 134: 1830
18. A.A.F. Grupioni et al. / *Electrochimica Acta*, 2002; 48: 417-418

REMOCIÓN DE CROMO (VI) A PARTIR DE AGUA SINTÉTICA A NIVEL DE LABORATORIO, MEDIANTE EL USO DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)

Erika Murgueitio^{*a}, Willian Pinto^b, José Landivar^c

RESUMEN

Se sintetizó cuatro tipos de hidróxidos dobles laminares (HDL) con Al/Mg relación molar 4:1, empleando químicos grado analítico y técnico. Se realizó ensayos por lotes donde se determinó que la capacidad de adsorción de cromo (VI) es proporcional a la concentración inicial, para los cuatro adsorbentes ($\alpha = 0,05$; $F > F$ crítico). También se determinó que es viable el uso de reactivos de grado técnico de menor costo en la síntesis, ya que los adsorbentes tienen similar nivel de eficiencia, tanto con agua sintética (agua destilada con iones competidores: 80 ppm HCO_3^- , 100 ppm Cl^- , 120 ppm SO_4^{2-} y concentraciones diferentes de Cr (VI) como con agua industrial. En ensayos de equilibrio en lotes con agua sintética se estableció hasta un 54% de adsorción; con agua industrial se obtuvo hasta un 19%, los dos a los 120 minutos. El modelo de isoterma que se ajusta al comportamiento de adsorción es el de Freundlich, el cual indica una adsorción en multicapas. Las cinéticas de adsorción concuerdan con el modelo de pseudo primer orden, lo que supone una adsorción física y de intercambio iónico. En la columna de lecho fijo con agua sintética se logró remover hasta un 70 % de cromo (VI). Al tratar el agua industrial disminuyó hasta un 98,4 % y con ello se mantuvo los valores por debajo del límite permisible para descargas al alcantarillado. Los HDL disminuyen significativamente cromo (VI) del efluente de una industria de cromado de grifería, en una columna de lecho fijo a un pH de 2,8. Se recomienda el uso de HDL para tratar efluentes altamente contaminados y poder transferirlos a una matriz sólida, de fácil manejo para gestores ambientales.

Palabras clave: Hidróxido doble laminar, cromo (VI), adsorción, cinética, isoterma.

CHROME VI REMOVAL FROM SYNTHETIC WATER LEVEL LABORATORY, USING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (HDL)

ABSTRACT

Four types of double layered hydroxides (HDL) were synthesized with Al / Mg molar ratio of 4:1, using analytical and technical grade reagents. Batch essays were conducted in which it was determined that the adsorption capacity of chromium VI is proportional to the initial concentration, to the four adsorbents ($\alpha = 0,05$; $F > F$ critical). It was also determined that it is viable the use of lower cost technical grade reagents for the synthesis, since the adsorbents have similar level of efficiency, both with sintetic water (distilled water with competing ions: 80 ppm HCO_3^- , 100 ppm Cl^- , 120 ppm SO_4^{2-} and different concentrations of Cr VI) and industrial water. In batch equilibrium tests with synthetic water it was established a 54% of adsorption; with industrial water about 19% was obtained, both at 120 minutes. The isotherm model that fits the adsorption behavior is Freundlich which indicates a multilayer adsorption. Adsorption kinetics is consistent with the pseudo-first order model, which is a physical adsorption and ion exchange. In a fixed bed column with synthetic water 70% removal

a Carrera de Ing. Geográfica y del Medio Ambiente, Universidad de las Fuerzas Armadas –ESPE, *Av.El Progreso S/N, Sangolquí, Ecuador, esmurgueitio@espe.edu.ec

b Carrera de Ing. Biotecnología, Universidad de las Fuerzas Armadas –ESPE.

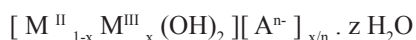
c Escuela Politécnica del Litoral, Guayaquil-Ecuador FIMCBOR

of chromium VI was achieved. When industrial water was treated the removal reached to 98.4% and thus the values remained below the permissible limit for discharge to drain. The using of HDL in a fixed bed column at pH 2,8 significantly decreases chromium VI from the effluent in chrome industry appliances. Is recommended the Use of HDL to treat highly polluted effluents and to transfer them to a solid matrix, easily manageable for environmental managers

Key words: Laminar double hydroxide, chromium VI, adsorption, kinetics, isotherm.

INTRODUCCIÓN

Según Katz & Salem¹, el cromo es un elemento que, dependiendo de su forma química, puede ser un micronutriente esencial, como un agente carcinogénico. En su aplicación industrial, forma parte de curtientes, pigmentos y conservantes textiles, aleaciones, pinturas antiincrustantes, catalizadores, agentes anticorrosivos, lodos de perforación, baterías de alta temperatura, fungicidas, conservantes de madera, recubrimientos metálicos y electrogalvanizados². El cromo (VI) es utilizado en la industria de galvanoplastia para el cromado de piezas metálicas y según el Ministerio del Ambiente³, se presenta ocasionalmente en sus efluentes. En la industria petrolera está usualmente presente en las descargas de las refinerías, junto a otros metales pesados. El cromo en el medio ambiente puede acumularse por causas naturales o antropogénicas y puede transferirse al ecosistema: aire, aguas superficiales, sedimentos, aguas subterráneas, suelos y seres vivos. La contaminación por cromo (VI) representa un grave peligro ya que ha sido catalogado en la lista A de elementos cancerígenos. En trabajadores, la inhalación de gases de cromo (VI) ha provocado cáncer del pulmón. De igual manera la ingestión mediante agua potable ha generado un aumento de tumores estomacales⁴. Para la remoción del cromo (y de otros metales pesados) existen tratamientos primarios y secundarios que distan mucho de ser considerados eficientes², además de poseer rendimientos bajos pueden representar un costo elevado. Se ha desarrollado procesos tecnológicos específicos para la eliminación de los metales pesados de las aguas residuales⁵, pero su aplicación es altamente costosa y están muy poco generalizados. La literatura científica reporta que los HDL se han usado exitosamente en la reducción de SO_x⁶, en colorantes como azul de metileno, rojo congo⁷. En la presente investigación se utiliza los HDL para la remoción de Cr (VI), en agua contaminada, mediante el proceso de intercambio iónico, el cual resulta ser un método aceptable, con la preparación de HDL con grados reactivo y técnico. Este estudio propone la aplicación de una técnica innovadora, entre los métodos de remoción de cromo (VI) se encuentra la adsorción. Esta puede llevarse a cabo utilizando los HDL, que en estado natural se denominan hidrotalcitas. Los hidróxidos dobles laminares, (o LDHs, acrónimo de Layered double hydroxides) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, denominados arcillas aniónicas⁸, y conocidos como compuestos tipo hidrotalcita⁹. La composición de los HDL está representada por la fórmula general:



Donde:

- Aⁿ⁻ es un anión con carga n
- M^{II} y M^{III} son metales di y trivalentes, respectivamente

Existen diversos métodos de síntesis de HDL. Los más comunes son aquellos basados en la precipitación de las sales solubles de cationes divalentes y trivalentes o de precursores alcóxido u orgánicos, mediante una solución alcalina⁸. Se encuentra en la literatura innumerables trabajos de este método de dos formas diferentes: coprecipitación en pH constante y coprecipitación en pH variable¹⁰.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Se empleó reactivos grado analítico ACS (American Chemical Society): sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%, Merck), sulfato de aluminio octadecahidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH, 98%, Merck), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , 98%), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 98%), cloruro de sodio (NaCl, 98%, Merck) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , 98%, Panreac). Los químicos grado técnico empleados fueron: sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%), sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 19%), hidróxido de sodio (NaOH, 98%) y carbonato de sodio (Na_2CO_3 , 98%).

Síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los HDL fueron preparados siguiendo el protocolo de Cumbal&Murgueitio¹¹, en el Centro de Investigaciones Científicas de la Universidad de la Fuerzas Armadas - ESPE (actualmente CENCINAT Centro de Nanociencia y Nanotecnología), el cual es una modificación de la técnica desarrollada por Reichle¹².

Los HDL preparados fueron de grado reactivo HGR, HGT grado técnico, HGROM grado reactivo óxidos metálicos, HGTOM grado técnico óxidos metálicos.

Los químicos empleados fueron de grado ACS y técnico. En la síntesis se empleó una solución A de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio en relación molar de 1:4 (Mg/Al), una solución B de carbonato de sodio (Na_2CO_3) e hidróxido de sodio (NaOH). Las soluciones A y B se vertieron simultáneamente sobre un lecho de 50 mL de agua destilada. La mezcla se mantuvo bajo vigorosa agitación a un pH entre 8-9,5, a pH constante. Para la síntesis del HDL grado reactivo se utilizó 100 mL de solución A, junto a 80 mL de solución B. En el caso del HDL grado técnico se empleó 100 mL de la solución A y 120 mL de la solución B. Posteriormente, se centrifugó y lavó con agua destilada tres veces, para luego secar a 100°C durante 24 horas. Se trituró y tamizó con una luz de malla de 1,16 micras para separar las partículas de menor tamaño. Se calcinó los precipitados a 500°C por 2 horas para formar los gránulos de HDL.

Para los HDL con óxidos metálicos se siguió el procedimiento dado por Cumbal&Murgueitio¹¹; se utilizó 30g de gránulos de HDL, los cuales fueron sumergidos en un contenedor plástico de 1,0 L que contenía 500 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10% (p/v). El contenedor se colocó luego en un agitador rotativo a 40 rpm durante 1 hora y los gránulos luego de ser extraídos del contenedor fueron lavados con agua desmineralizada y posteriormente sumergidos en 500 mL de una solución de NaOH al 5% (p/v). Los átomos de Fe (III) se precipitaron en la superficie de los gránulos formando una cubierta de varias micras. Finalmente, los gránulos recubiertos con los óxidos de hierro fueron sometidos a sucesivos baños con agua desmineralizada para ajustar el pH a un valor alrededor de 7,0; ver figura 1.

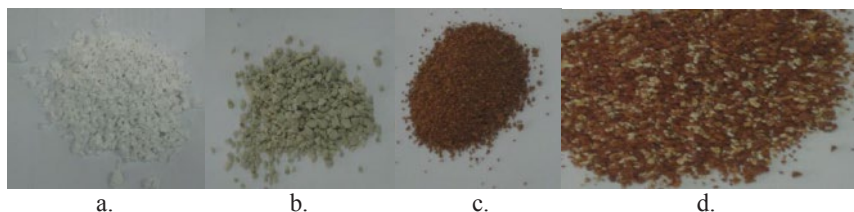


Figura 1. HDL: a) HGR grado reactivo, b) HGT grado técnico, c) HGROM grado reactivo óxidos metálicos, d) HGTOM grado técnico óxidos metálicos.

Elaboración del agua sintética

El agua sintética se preparó adicionando en agua destilada concentraciones diferentes de cromo (VI) empleando dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y concentraciones de iones competidores de 80 mg/L de ion bicarbonato (HCO_3^-), 120 mg/L de ion sulfato (SO_4^{2-}) y 100 mg/L de ion cloruro (Cl^-).

Análisis químico

Las alícuotas tomadas para la cuantificación de cromo (VI) fueron analizadas en el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst200. Se utilizó gas acetileno como combustible (flujo 3,3 L/min) y aire como oxidante (flujo 10 L/min). En el equipo se empleó una lámpara de cátodo hueco para detección de cromo a una longitud de onda de 359,9 nm.

Ensayo en lote con agua sintética e industrial

Se realizó el ensayo por lotes a fin de determinar la remoción de cromo (VI) en concentración conocida aplicando los cuatro tipos de HDL. Se colocó 0,2 g de HDL con 200 mL de agua sintética de cromo (VI), estas concentraciones fueron de 10, 50, 80 y 120 mg/L y con medición de pH de las soluciones. Se agitó a 700 rpm por 120 min, tomándose alícuotas de las soluciones iniciales y finales para realizar las mediciones en el equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer AA100.

El ensayo tuvo tres repeticiones para cada concentración de cromo (VI) con cada adsorbente. Con los datos obtenidos se determinó la capacidad de adsorción y el porcentaje de adsorción. Los datos recolectados se procesaron estadísticamente en el software InfoStat versión libre, mediante la prueba de Fisher. Se realizó igual procedimiento con el agua industrial, comparándose con los resultados del agua sintetizada.

Ensayo cinético con agua sintética e industrial

Se colocó 0,2 g de HDL en 200 mL de las soluciones en forma independiente en concentraciones de 10, 50, 80, 120 mg/L de cromo VI y agua industrial, evaluándose por triplicado cada una, con medición de pH y agitación de 700 rpm. Se tomó alícuotas de la concentración inicial y cada 15 minutos, realizándose las lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA200. Se determinó las concentraciones residuales de cromo (VI) y las

capacidades de adsorción. Se ajustó los datos a los modelos cinéticos linealizados de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, orden cero, primer orden, segundo orden y tercer orden. Finalmente, se obtuvo los coeficientes de ajuste r^2 y las constantes cinéticas.

Isotermas de adsorción con agua sintética e industrial

Se determinó las capacidades de adsorción y las concentraciones de equilibrio, a partir de los datos de saturación obtenidos en el anterior ensayo. Se evaluó los cuatro tipos de HDL sintetizados por triplicado. Para interpretar un posible mecanismo de adsorción se analizó el ajuste al modelo de isotermas de Langmuir y Freundlich, a los resultados:

Ecuación linealizada de Langmuir a través de la gráfica C_e/q_e vs C_e :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} k_L} \quad 1.$$

donde, q_{\max} es la retención máxima de cromo VI en el HDL ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y k_L es la constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Ecuación linealizada de Freundlich:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad 2.$$

Donde, k_F es la constante de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y n es el factor de heterogeneidad.

Ensayo en columna de lecho fijo con agua sintética e industrial

En una columna de vidrio pírax de 1,1 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud, se colocó un lecho de HGR de 13,5 cm de altura. Luego se colocó una capa de 1 cm de altura de fibra de vidrio debajo y encima del adsorbente para la distribución uniforme de flujo. Se preparó una solución de cromo (VI) de 5 mg/L y se alimentó la columna mediante una bomba peristáltica, a un caudal de 1 mL/min. El tiempo de retención hidráulico en el lecho fue de 20 min. El efluente fue recogido en el colector de fracciones marca Eldex PN 1243., y el control de volumen para cada tubo fue fijado en 20 mL. Las muestras para las mediciones fueron tomadas cada 3 a 5 tubos; se realizó igual procedimiento para el agua industrial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimiento de la síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL)

El rendimiento de la síntesis de HDL con químicos de grado técnico es del 18% en peso, en el caso de la síntesis con químicos grado ACS se incrementa el rendimiento a 26% en peso, debido a la reducción de impurezas. La mayor pérdida de peso se da en los procesos de lavado y secado, donde se elimina mayormente agua. Por otra parte, el costo de los químicos grado técnico es 90% menor al costo de los químicos grado ACS.

Ensayo en lotes con agua sintética

Los resultados obtenidos en el experimento en lotes denotan la dependencia de la capacidad de adsorción con la concentración inicial de la solución. Esta relación se evidencia en los cuatro tipos de HDL evaluados. En la tabla 1, se muestra las capacidades de adsorción tomando en cuenta las concentraciones iniciales y el tipo de HDL. Se observa, por ejemplo, que para el HGR la capacidad de adsorción aumenta conforme aumenta la concentración inicial.

Tabla 1. Capacidad de adsorción de los HDL, conforme aumenta la concentración inicial de cromo VI. Después de 120 minutos, empleando 0,2 g de adsorbente.

HDL	Cr (VI) 10 mg/L pH 7,9	Cr (VI) 50 mg/L pH 7,1	Cr (VI) 80 mg/L pH 6,7	Cr (VI) 120 mg/L pH 6,3
HGR	1,81	12,35	18,43	24,88
HGT	1,26	7,10	17,62	18,2
HGROM	1,76	6,76	9,29	19,05
HGTOM	2,02	9,40	10,56	15,00

Los resultados obtenidos se corroboran con el análisis de varianza. Donde se comparó las capacidades de adsorción a cada concentración, para cada tipo de hidróxido. Y se estableció diferencias significativas ($\alpha=0,05$; $F>F$ crítico). En la figura 2, se encuentra la capacidad de adsorción en función de la concentración inicial. Se evidencia una ligera superioridad de remoción del HGR, especialmente a mayores concentraciones.

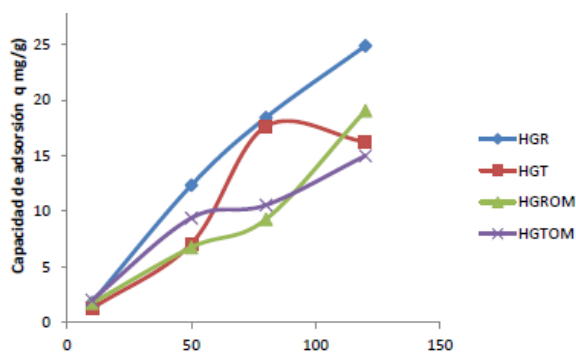


Figura 2. Adsorción de cromo VI sobre los HDL, a temperatura y presión constantes. HDL: HGR grado reactivo, HGT grado técnico, HGROM grado reactivo óxidos metálicos, HGTOM grado técnico óxidos metálicos.

El experimento en lotes, para determinar la influencia del tipo de HDL en el porcentaje de adsorción, estableció que los adsorbentes presentan eficiencias similares. A concentraciones mayores de 50, 80 y 120 mg/L, no existen diferencias significativas entre los HDL ($\alpha=0,05$; $F < F$ crítico). Solamente el HGR presenta diferencias significativas ($\alpha=0,05$; $F > F$ crítico) de remoción a una concentración inicial de 10 mg/L.

El pH de las soluciones fue de 6,3 a 7,9. En la tabla 2, se muestra los porcentajes de remoción para los cuatro HDL, a cuatro concentraciones de cromo VI.

Tabla 2. Porcentajes de adsorción de cada tipo de hidróxido laminar en diferentes concentraciones iniciales, después de 120 minutos.

HDL	Cr (VI) 10 mg/L pH 7,91	Cr (VI) 50 mg/L pH 7,13	Cr (VI) 80 mg/L pH 6,71	Cr (VI) 120 mg/L pH 6,30
HGR	14,9%	9,5%	16,4%	16,2%
HGT	10,7%	14,8%	17,8%	12,2%
HGROM	8,5%	14,5%	10,3%	14,2%
HGTOM	6,4%	16,4%	12,0%	10,9%

Ensayo en lotes con agua industrial

El efecto del tipo de HDL en los resultados del ensayo en lotes con agua industrial muestran que los porcentajes de adsorción son estadísticamente iguales ($\alpha=0,05$; $F < F$ crítico). El mejor porcentaje de remoción lo presenta el HGROM con 7,1%, HGR con 6,7%, HGT con 6,3% y HGTOM con 3,7%.

Ensayo de equilibrio con agua sintética

En el ensayo de equilibrio se llegó a remover hasta un 54% de cromo (VI), por parte del HGR a una concentración inicial de 10 mg/L. El HGT adsorbió hasta un 47% del contaminante, a una concentración de 10 mg/L. El HGROM se saturó en 45% a 80 mg/L y HGTOM al 41% a 50 mg/L.

Ensayo de equilibrio con agua industrial

En el análisis de equilibrio con agua industrial, se demuestra que la mayor remoción de Cr (VI) se obtuvo con el HGR con un 19,4%, HGT con 17,8%, HGTOM con 17,8% y HGROM con 14,9%. En la figura 3, se observa los porcentajes de adsorción dados por las alícuotas tomadas cada hora, para cada HDL. Conforme transcurre el tiempo el porcentaje de adsorción aumenta. Después de las 10 horas la adsorción deja de aumentar, indicando así el punto de saturación. No se realizó el análisis de remoción de Pb y Cu.

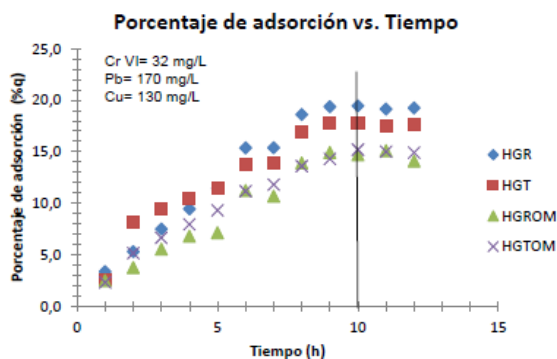


Figura 3. Historial de los porcentajes de adsorción de los hidróxidos laminares hasta el equilibrio.

Isoterma de adsorción con agua sintética

El modelo de isoterma que describe el proceso de adsorción de cromo (VI) para HGR, HGROM y HGTOM es el de Freundlich. En el caso del HGT se ajusta a la isoterma de Langmuir, ver tabla 3.

Tabla 3. Ajustes lineales a las ecuaciones linealizadas de Langmuir y Freundlich de los HDL.

Tipo de HDL	Isoterma de Langmuir (r^2)	Isoterma de Freundlich (r^2)
HGR	0,1853	0,9559
HGT	0,9990	0,9615
HGROM	0,4168	0,9789
HGTOM	0,4168	0,9964

Ensayo cinético con agua sintética

Los resultados de la velocidad de adsorción de los HDL se ajustaron, en su mayoría, al modelo de capacidad de adsorción de pseudo primer orden, ver tabla 4.

Tabla 4. Ajustes de r^2 para las ecuaciones cinéticas de los diferentes tipos de HDL a 120 minutos.

HDL	Cromo VI (mg/L)	Orden cero	Primer orden	Segundo orden	Tercer orden	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden
HGR	10	0,9222	0,9273	0,9350	0,9407	0,995	0,3612
	50	0,5045	0,5028	0,5027	0,759	0,6308	0,5447
	80	0,9082	0,9086	0,9069	0,9044	0,9364	0,0045
	120	0,8143	0,8178	0,8185	0,8189	0,8433	0,5966
HGT	10	0,9595	0,961	0,9577	0,9574	0,9752	0,0494
	50	0,8391	0,8485	0,8526	0,857	0,9682	0,8948
	80	0,8261	0,8491	0,8598	0,8698	0,9403	0,9499
	120	0,9274	; 0,9255	0,93	0,8564	0,6777	0,9484
HGROM	10	0,9260	0,9583	0,9625	0,9664	0,9748	0,8720
	50	0,7500	0,7538	0,7551	0,7566	0,8632	0,6259
	80	0,6054	0,5895	0,5881	0,5866	0,9247	0,9754
	120	0,8343	0,8548	0,8607	0,8668	0,9905	0,9796
HGTOM	10	0,9500	0,9512	0,9540	0,9569	0,9802	0,8125
	50	0,8866	0,9053	0,9084	0,9112	0,9268	0,7848
	80	0,7707	0,8211	0,8263	0,8316	0,9835	0,9766
	120	0,7014	0,7297	0,7272	0,7241	0,7677	0,3676

Ensayo cinético con agua industrial

Los resultados de los ensayos cinéticos, realizados en el agua industrial contaminada con 32 ppm Cr (VI), con los HDL, se evidencian en la tabla 5, el cual es de pseudo primer orden para HGR y HGROM, y primer orden para HGT y HGTOM.

Tabla 5. Coeficientes de correlación r^2 de los modelos cinéticos empleados con agua industrial

HDL	Orden cero	Primer orden	Segundo orden	Tercer orden	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden
HGR	0,8811	0,8538	0,8561	0,8564	0,9616	0,906
HGT	0,8400	0,8412	0,8377	0,8343	0,8170	0,7665
HGROM	0,3827	0,3851	0,3849	0,3834	0,9367	0,9341
HGTOM	0,7410	0,7434	0,7386	0,7352	0,6420	0,6258

Ensayo en columna de lecho fijo con agua sintética

Se alcanzó una remoción del 70% de Cr VI, al reducirse la concentración de 5 mg/L a 1,55 mg/L. La marcha se mantuvo hasta el equilibrio, el cual alcanzó a los 171 BV, a las 36 horas de operación. Se extrapoló la concentración máxima de remoción cuyo valor corresponde a 9,56 mg/L. En la figura 4 se observa la concentración normalizada de cromo VI del efluente de la columna. En los volúmenes de lecho inicial la concentración normalizada marca 0,31. Conforme aumentan los volúmenes de lecho la concentración se acerca al valor de 1.

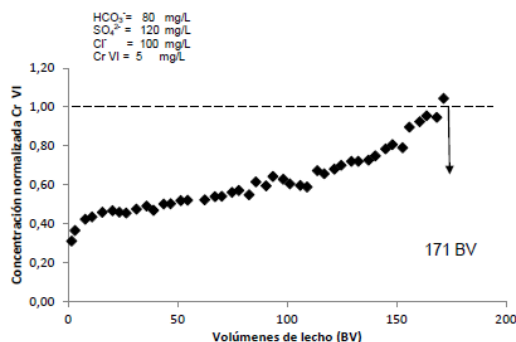


Figura 4. Concentración normalizada del efluente de la columna conforme pasan los volúmenes de lecho.

Ensayo en columna de lecho fijo con agua industrial

Con la remoción de Cr (VI), en el ensayo en columna de lecho fijo con agua industrial, proveniente del cromado de grifería, se obtuvo concentraciones en los efluentes bajo los límites máximos permitidos en la normativa ecuatoriana Texto Unificado de Legislación Ambiental Ecuatoriana (TULSMA), libro VI, anexo I, tabla 12 (0,5 mg/L de Cr VI). El proceso se realizó hasta el volumen de lecho número 32.

CONCLUSIONES

- El ion cromato es removido, debido a la capacidad de intercambiar aniones de los HDL, que es una de sus principales propiedades. La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles aniones-láminas se rompen¹³.
- A pesar de que los iones cromatos desplazan con poca facilidad a los iones carbonatos, según el orden de preferencia de reemplazo de los iones¹⁴, sin embargo se obtuvo resultados de remoción de cromo (VI) de 54% en agua sintética y en agua industrial de 19%.
- En el ensayo de columna de lecho fijo con agua sintética removió un 70% de cromo (VI), con agua industrial se obtuvo un 98,4% de remoción.
- La cinética de adsorción de cromo (VI) en HDL con agua sintética e industrial se ajustan al modelo de pseudo primer orden. No obstante los modelos lineales de velocidad de reacción no presentaron buenos ajustes.
- El modelo de isoterma que se ajusta al comportamiento de adsorción de los iones cromato (CrO₄⁻) sobre la superficie de HGR, HGROM, HGTOM es el de Freundlich y para HGT

es el de Langmuir.

- La utilización de HDL, grado técnico y reactivo, poseen un rendimiento de remoción de Cr (VI) apreciable, por tanto se podría utilizar los HDL grado técnico al poseer un costo mucho menor de fabricación.

AGRADECIMIENTO

Un agradecimiento especial al Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE y a su Director el PhD. Luis Cumbal, por su disposición a la apertura del centro para la realización de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.A. Katz & H. Salem, The biological and environmental chemistry of chromium. VCH, New York, 1994.
2. US.EPA, Environmental Protection Agency, Toxicological review of hexavalent chromium. (CAS No. 18540-29-9), Washington D.C U.S., 1998a
3. Ministerio del Ambiente, Información de plomo y cadmio en el Ecuador, Quito - Ecuador, 2006.
4. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, (ATSDR), Reseña Toxicológica del Cromo. Atlanta, U.S.A., 2008.
5. S.A.K. Palmer, T.J. Nunno, M.A. Breton, D.M. Sullivan, N.F. Surprenant. Metal cyanide containing wastes: Treatment technologies. Pollution Technology Review 158. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA. 721 pp, 1988.
6. R. Cuevas, M.T. Bueno, J. Ramírez, C. Salcedo, B. Mar, F. Pedraza, Hidrotalcitas como precursores de óxidos de emisiones de SO_x, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2003;2(1):1-7
7. J. Cavalheiro Rodriguez. Síntesis, Caracterização e Aplicações de argilas aniônicas tipo hidrotalcita, Universidad Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre -Brasil, 2007.
8. S. Abelló. Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial. Universit'E De Montpellier Ii Tarragona, 2005.
9. F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari. *Catalysis Today*, 1991; 11(2):173
10. A. Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry; Ocelli, M.L. and Robson, H.E.; Synthesis of Microporous Materials, New York, Van Nostrand Reinhold, 1992; 2:108-169.
11. L.Cumbal&E.Murgueitio. Remoción de arsénico a nivel de laboratorio con sorbentes emergentes, Congreso Ciencia y Tecnología, Ecuador ISSN: 1390-4663, ESPE, June 6-8, 2012.
12. W.T. Reichle. *Solid State Ionics*, 1986; 44(17): 22,135
13. S. Miyata. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*, 1983; 31: 305-311.
14. H. Olf, L. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick. Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties, *Appl. Clay Sci.*, 2009; 3: 459-464.

PREPARACIÓN DE SENSORES BASADOS EN ÓXIDO DE Fe DOPADOS CON Pt PARA LA DETECCIÓN DE METANO

Gino Picasso^{a*}, Daniel Balboa^a, Rosario Sun-Koub^b

RESUMEN

Sensores basados en nanopartículas de α -Fe₂O₃ (hematita) puras y dopadas con Pt con cargas de 0,1; 0,2 y 0,3% (peso respecto del óxido) fueron preparados por el método de coprecipitación para la detección de metano, usando carbonato de sodio como agente precipitante y polietilenglicol (PEG) como antiaglomerante. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD), sorción de N₂ (método BET) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los difractogramas de rayos X de las muestras han correspondido mayoritariamente a la fase α -hematita. La introducción del Pt como dopante no ha modificado la estructura del óxido de partida. Todos los sensores han presentado isoterms micro-mesoporosas tipo IV. Según las micrografías TEM, las nanopartículas han sido heterogéneas con tamaños entre 50 a 150 nm. Los tests catalíticos fueron realizados con concentraciones de 300 a 900 ppm de metano y temperaturas de trabajo de 150 a 400 °C. El sensor con 0,3% de Pt y con 0,3% de PEG (20000) mostró la más alta señal de respuesta, para 900 ppm de metano a 300 °C, debido probablemente a una buena formación de la fase cristalina, buena dispersión de las nanopartículas y por presentar la más alta superficie de contacto del material sensor.

Palabras clave: Sensores de gas, detección de metano, nanopartículas de Pt/ α -Fe₂O₃.

PREPARATION OF SENSORS BASED ON Fe OXIDE DOPED WITH Pt FOR DETECTION OF METHANE

ABSTRACT

Some sensors based on pure α -Fe₂O₃ (hematite) and doped with %Pt-loadings (respect to oxide) of 0,1; 0,2 y 0,3% have been prepared by precipitation method for detection of methane, sodium carbonate as precipitating agent and polyethylene glycol (PEG) as anti-agglomeration agent. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of N₂ (BET method) and transmission electron microscopy (TEM). The XRD patterns showed that the crystalline structure of starting iron oxide has not been affected by the introduction of Pt as doping material. All the sensors depicted micro-mesoporous isotherms corresponding to type IV. TEM micrographs showed the average particle size of samples, ranging from 50 to 150 nm. Sensor tests were performed in a range of concentrations from 300 to 900 ppm and operation temperatures between 150 and 400 °C. The sensor with 0,3% of Pt and 0,3% of PEG (20000) presented the highest gas response at 300°C with an initial concentration of 900 ppm of methane probably due to the well-defined hematite crystalline structure, good dispersion of nanoparticles and the best contact surface over Pt surface.

Key words: Gas sensor, methane detection, nanoparticles of Pd-doped α -Fe₂O₃.

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210. Rímac. Lima-Perú *gpicaso@uni.edu.pe.

^b Departamento de Ciencias. Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32

INTRODUCCIÓN

Actualmente, en la comunidad científica existe una preocupación por la mejora de la calidad de vida, en particular, en la difusión de medidas preventivas para optimizar la calidad del ambiente. El uso de gas natural como fuente de energía, en lugar de leña de madera empleada en el pasado, ha permitido el uso más eficiente de los combustibles en las cocinas sin la formación de residuos sólidos y de especies intermedias de carbón¹. Sin embargo, surgen nuevos retos en lo que respecta a la seguridad en la aplicación del combustible, para evitar posibles incendios producidos por los balones de gas debido a fugas, las cuales en pequeñas concentraciones, no detectables por el olfato del hombre, podrían ocasionar explosiones. Para evitar estos problemas se necesita de un sensor que registre fugas en pequeñas concentraciones, menores a 1000 ppm.

El óxido de hierro en su forma de hematita es un semiconductor tipo n, que detecta la presencia de gases reductores como metano, propano, amoníaco, por el cambio de conductividad eléctrica, debido a los mecanismos de oxidación superficial en los que se produce el intercambio de cargas²⁻⁶. Lamentablemente, este sensor es poco selectivo por sí solo; sin embargo, la adición de algún metal noble activo como el Pt, Pd y Ag ha permitido mejorar la selectividad del sensor hacia algunos gases, como CO⁷, H₂S⁸⁻¹¹, debido a efectos electrónicos y químicos, que se refleja en una mejora de la sensibilidad y la reducción de las temperaturas de operación¹²⁻¹⁵.

El estudio de un gran número de óxidos semiconductores, incluyendo al óxido de hierro, permitió establecer que la respuesta eléctrica de éstos, en presencia de trazas de gases reactivos en aire, es un fenómeno común que no tiene carácter selectivo. En este sentido, el reducir el tamaño de las partículas del material sensor a escala nano ha sido una de las soluciones más extendidas para mejorar la selectividad y la señal de respuesta en la detección de gases, considerando la doble función del sensor: una función receptora que permite identificar una sustancia y una función transductora, que permite transformar esta señal química en una señal física medible y cuantificable. La señal física del transductor se difunde a través de la microestructura de los agregados de las nanopartículas del material sensor y se mide como resistencia del elemento cristalino¹². El tamaño nanoparticulado del material sensor favorece la formación de los bordes de grano; de este modo, la transmisión de carga mejoraría sustancialmente. El problema es obtener un material nanoparticulado a base de óxidos semiconductores metálicos como la α -hematita que posea una buena sensibilidad para detectar el gas de interés en un amplio rango de concentraciones y temperaturas¹³.

En un trabajo previo se estudió la mejora de las propiedades químicas y electrónicas de las nanopartículas de óxido de hierro mediante su dopaje con Pd para incrementar la sensibilidad del material para detectar propano a diferentes concentraciones y temperaturas de operación¹⁶. Se determinó que la sensibilidad en la detección de propano aumentó favorablemente para todos los sensores basados en hematita dopados con Pd respecto a su contraparte sin dopar, demostrando el efecto cooperante del Pd para incrementar la cantidad de oxígeno adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas, mejorando la conductancia del material sensor. En otro trabajo, se estableció que el Pd jugó un rol sustancial en la señal

de respuesta de los sensores basados en hematita en la detección de GLP¹⁷. La señal de respuesta creció linealmente con la concentración del gas y con la temperatura hasta los 300 °C y los tests de las señales de respuesta y reproducibilidad sugirieron la presencia de una fuerte influencia de la carga metálica del dopante. En la detección de metano se han reportado algunos trabajos usando óxido de Sn en forma de películas delgadas¹⁸⁻¹⁹, nanopolvos²⁰, empleando nanopartículas de Au depositadas sobre filtros de Fe₂O₃ para el sensor Pt/SnO₂²¹. La aplicación de un sensor basado en hematita en la detección de metano todavía no se ha reportado, por esta razón, este trabajo es de interés por ser innovador y por el bajo coste del material de partida. En este trabajo, se estudia los efectos del tamaño molecular y del contenido del surfactante en las propiedades sensoras de la hematita dopada con Pt en la detección del metano; además, se ha explorado el efecto de la carga metálica del dopante, la dependencia de la temperatura y la concentración del gas en la señal de respuesta del sensor en un rango de concentraciones de 300 a 900 ppm del analito.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales de partida

Los materiales de partida fueron los siguientes:

- Fe(NO₃)₃·9H₂O_(s) (Merck, 99,99%).
- H₂PtCl₆·6H₂O_(s) (Merck, 99,99%).
- Na₂CO_{3(s)} (Merck, 99,99%).
- HO(C₂H₄O)_nH_(s) (PEG), \bar{m} = 2000, 10000 y 20000 g/mol (Merck, 99,99%).

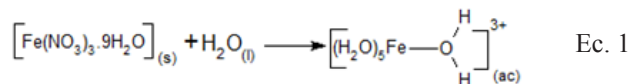
Preparación de los sensores

Los sensores basados en óxidos de hierro fueron sintetizados en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Las diferentes muestras fueron preparadas mediante el método de coprecipitación, usando Fe(NO₃)₃·9H₂O_(s) y H₂PtCl₆·6H₂O_(s) como precursores, Na₂CO_{3(s)} como agente precipitante y polietilenglicol (PEG) como antiaglomerante o surfactante¹⁶⁻¹⁷. Se preparó soluciones de nitrato de hierro con diferentes concentraciones del dopante Pt (entre 0,1 a 0,3% respecto al peso de Fe₂O₃) y soluciones de carbonato de sodio 3M conteniendo diferentes concentraciones de surfactante (entre 0,1 a 0,3%, calculada respecto al peso del carbonato). Para la preparación del sensor en general, se utilizó 250mL de la solución de carbonato de sodio 3M con un porcentaje determinado de surfactante, a la cual se le adicionó 125 mL de nitrato de hierro, que contiene una cantidad prefijada de Pt, a la temperatura de 80°C y a una velocidad de 0,5 mL/min. Adicionalmente, se adicionó a la mezcla carbonato de sodio 1M a una velocidad de 1mL/min, para regular el pH hasta que se alcanzó un valor de pH≈10. La mezcla óxido/hidróxido resultante fue filtrada al vacío. El sólido obtenido se secó en un horno a 110°C por 24h, luego se calcinó 400°C por 8h en aire estático, empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min. Finalmente, las muestras calcinadas se molieron y tamizaron hasta obtener partículas de tamaño igual o menor a 150 µm.

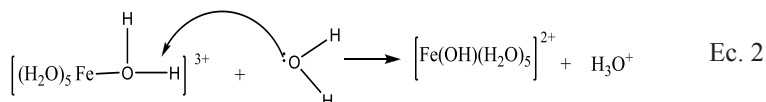
Las reacciones químicas y/o procesos físicos que ocurren en cada etapa se detallan a continuación:

Disolución: El precursor, sal metálica Fe(NO₃)₃·9H₂O tiene una constante dieléctrica alta (78,5) que cuando se disuelve en agua se reduce las fuerzas electrostáticas entre los iones y

NO_3^- de acuerdo a la ley de Coulomb. Adicionalmente, el agua hidrata a los iones Fe^{3+} por su naturaleza polar formando acuo-complejos:

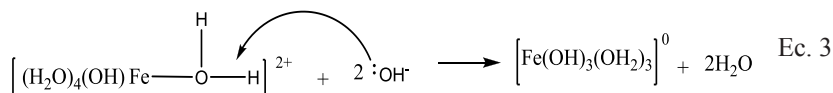


Como la solución se polariza altamente, el agua se comporta como una base de Lewis, atacando al hidrógeno del enlace O-H del ligando agua, promoviendo la desprotonación del acuo-complejo metálico y generando un complejo acuo-hidróxido, de acuerdo a la siguiente ecuación:

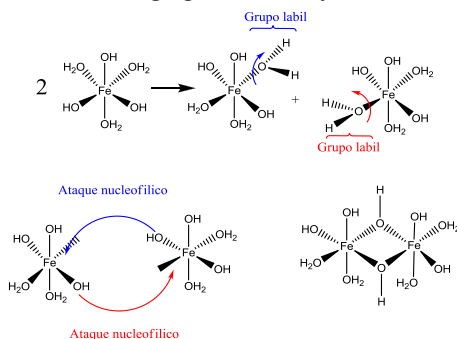


Este mecanismo se basa en el modelo de la carga parcial propuesto por Livage²², que se sustenta en estudios teóricos sobre la electronegatividad realizados por Sanderson¹³, según los cuales el oxígeno del agua adquiere una carga parcial negativa $\delta(\text{O}) = -0,39$, mostrando un carácter nucleofílico, y el átomo de Fe del acuo-complejo presenta una alta carga parcial positiva $\delta(\text{Fe}) = +0,59$, la cual produce una fuerte polarización hacia la molécula de agua de su esfera de coordinación, y a la vez genera una carga positiva al hidrógeno, mediante una reacción ácido-base.

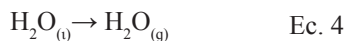
Precipitación: Al adicionar a la solución precursora la base (carbonato de sodio a $\text{pH} = 9,7$) se produce la precipitación del precursor. El mecanismo propuesto por Jolivet²³, para un monómero se observa en la ecuación 3:



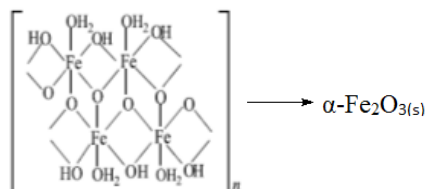
Los cálculos en base al modelo de carga parcial muestran que los iones OH^- actúan como bases de Lewis que atacan al hidrógeno de un ligando acuo del complejo; esta reacción ocurre dos veces hasta la formación del complejo de Fe de carga cero. El proceso de condensación puede ser generado mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica de los grupos OH vecinos generando disociación de los grupos acuosos y condensación de los monómeros:



Secado: En este proceso se produce la vaporización de las moléculas de agua ligadas al acuo-complejo



Calciniación: La etapa de calciniación permitió obtener la especie α -hematita por la deshidratación producida, que se evidenció por el análisis XRD.



En la tabla 1 se muestra un resumen de las muestras preparadas en este trabajo.

Tabla 1. Lista de sensores preparados basados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ variando tanto el tipo y el porcentaje de surfactante (PEG) y las cargas metálicas de Pt.

Muestra	Calciniación	Surfactante (PEG)		%Pt
		Tipo	%	
0,0 nc	no	-	-	-
0,0	sí	-	-	-
0,1 2k nc	no	2000	0,1	-
0,1 2k	sí	2000	0,1	-
0,1 10k	sí	10000	0,1	-
0,1 20k	sí	20000	0,1	-
0,2 2k	sí	2000	0,2	-
0,2 10k	sí	10000	0,2	-
0,2 20k	sí	20000	0,2	-
0,3 2k	sí	2000	0,3	-
0,3 10k	sí	10000	0,3	-
0,3 20k	sí	20000	0,3	-
0,1Pt	sí	-	-	0,1
0,2Pt	sí	-	-	0,2
0,3Pt	sí	-	-	0,3
0,3 20k 0,1Pt	sí	20000	0,3	0,1
0,3 20k 0,2Pt	sí	20000	0,3	0,2
0,3 20k 0,3Pt	sí	20000	0,3	0,3

La nomenclatura empleada para las muestras fue la siguiente: el primer valor corresponde al porcentaje del surfactante, el segundo valor al tamaño molecular del surfactante dividido entre 1000 y el tercer valor indica el porcentaje de Pt empleado. Ejemplo: 0,3 20k 0,3Pt representa la muestra que tiene 0,3 % de surfactante con un tamaño molecular de 20000 y ha sido dopado con 0,3 % de Pt. 0 0 – muestra de hematita sin surfactante y sin dopante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se ha realizado un estudio de los efectos de la calcinación, el porcentaje de surfactante y la carga metálica de Pt. Para cumplir los objetivos del trabajo, los sensores han sido caracterizados por las siguientes técnicas: sorción de N_2 (método BET), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

A) Caracterización por difracción de rayos X (XRD)

El análisis XRD se realizó en un equipo RIGAKU modelo Miniflex con tubo de cobre y filtro de níquel; los ensayos se realizaron con 30kV y 15mA; se utilizó un monocromador de grafito con el objetivo de seleccionar la radiación $CuK\alpha$ del ánodo de cobre y se utilizó ángulos de barrido entre 5 y 100° a una velocidad de 0,04 $^\circ/s$.

Efecto de la calcinación y del surfactante

Como primer estudio se analizó el efecto de la temperatura de calcinación de la muestra. En la figura 1a se observa que los patrones de difracción en todos los sensores calcinados corresponden a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data N° 33-0664), mientras que en las muestras no calcinadas 0,0 *nc* y 0,1 2k *nc* no se observaron los dos picos mayoritarios de la hematita ($a\ 33,18^\circ$ y $35,64^\circ$), correspondientes a los planos (104) y (110), respectivamente, debido posiblemente a que se formó una mezcla de óxidos hasta la temperatura de 80°C . Por tanto, la calcinación a 400°C por 8h fue imprescindible en la formación de la fase α -hematita.

El efecto de la acción del surfactante en la estructura cristalina de los sensores se estudió variando el tipo de PEG (2000, 10000 y 20000) y el porcentaje de PEG añadido en la preparación del sensor. En la figura 1b se observa que todas las muestras calcinadas pero con diferente tamaño molecular de PEG (2k, 10k y 20k) y a diferente concentración (0,1; 0,2 y 0,3%) corresponden a la α -hematita. Por tanto, no se ha observado una influencia apreciable del surfactante de 2k, 10k y 20k en la estructura de la hematita y la función del surfactante ha sido únicamente controlar el tamaño del grano.

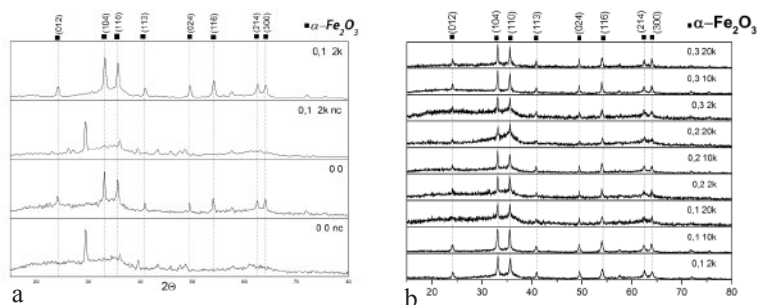


Figura 1. Comparación de los difractogramas XRD de las muestras calcinadas y no calcinadas (a) y de las muestras preparadas con diferente cantidad y porcentaje de PEG (b).

Efecto del material dopante

Para analizar el efecto del material dopante (Pt) en la estructura cristalina final, en la figura 2 se muestra en forma comparativa los difractogramas correspondientes a los sensores 0,1Pt, 0,2Pt y 0,3Pt, en ausencia de surfactante. Como se observa, el dopaje con Pt no ha afectado la estructura matriz del óxido de Fe de partida, ya que no se observa la presencia de picos característicos del Pt, debido probablemente a que el Pt se puede encontrar bastante disperso en la estructura externa del sensor, con excepción de la muestra 0,3% Pt, en la cual el metal dopante se introducido en la hematita, modificando su estructura.

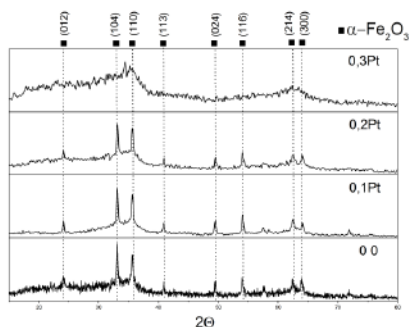


Figura 2. Difractogramas de las muestras preparadas con diferente carga del material dopante.

B) Caracterización por sorción de N₂ (método BET)

Para la caracterización textural se utilizó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t. Se utilizó N₂ como gas de análisis (N_{2(g)}, 99%) y nitrógeno líquido a 77K como refrigerante. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas a 250 °C por 2h. Los parámetros texturales se muestran en las columnas 4 y 5 de la tabla 2.

Tabla 2. Superficies específicas y tamaño medio de poro de diferentes sensores

Muestra	% surfactante y tamaño molecular	% Pt	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
0,0	-	-	56	-
0,3 2k	0,3; 2000	-	83	43
0,3 10k	0,3; 10000	-	121	34
0,3 20k	0,3; 20000	-	153	25
0,1Pt	-	0,1	-	-
0,2Pt	-	0,2	58	38
0,3Pt	-	0,3	63	22
0,3 20k 0,1Pt	0,3; 20000	0,1	90	28
0,3 20k 0,2Pt	0,3; 20000	0,2	132	21
0,3 20k 0,3Pt	0,3; 20000	0,3	195	12

En la figura 3 se presentan las isotermas de sorción del N_2 de los sensores dopados con Pt y con PEG 20000 y los preparados únicamente con PEG (con diferente tamaño molecular), en ausencia de material dopante, para analizar el efecto de la carga metálica y el tamaño de la molécula del surfactante, respectivamente. Las isotermas de sorción de N_2 obtenidas fueron de tipo IV, correspondientes a materiales micro-mesoporosos pero con una presencia mayoritaria de mesoporosidad. Los ciclos de histéresis en las muestras fueron del tipo H3, atribuibles a la formación de poros laminares. Se observa que la superficie específica aumentó con el incremento de la carga metálica de Pt (de 90 a 195 m^2/g) y con el aumento del tamaño molecular del surfactante (de 83 a 153 m^2/g). En el primer caso, es posible que el Pt en presencia del surfactante ocupe con preferencia la superficie externa del sensor y el segundo caso, se deba, probablemente, a efectos estéricos que presenta la cadena que rodea al grano, limitando su crecimiento y aumentando los espacios entre ellos.

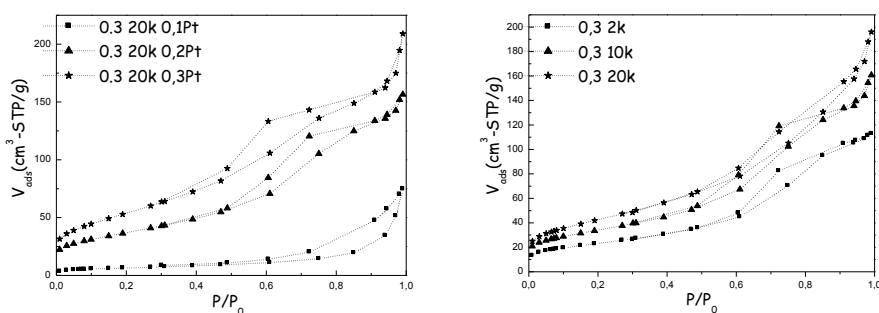


Figura 3. Isotermas de sorción de N_2 de los sensores dopados con Pt (izquierda) y sin dopar pero con surfactante de diferente tamaño molecular (derecha).

C) Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea analizar. Una parte de los electrones se retrodispersan o son absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra; dicha imagen se registra mediante una placa fotográfica. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) empleado en este trabajo es del modelo Philips EM 300G de 80 keV, que tiene un límite de resolución de aproximadamente 2 nm. El protocolo experimental de preparación fue el siguiente: La muestra en suspensión fue dispersada mediante ultrasonido; posteriormente, con una pipeta Pasteur, se colocó una gota de esta suspensión sobre una rejilla con membrana como soporte y se mantuvo así hasta que el solvente se evaporó completamente.

En las figuras 4 y 5 se presenta las micrografías comparativas del sensor a base de hematita (sin dopar y sin surfactante) con el análogo (con surfactante) y del sensor 0,3 0,1Pt (sin surfactante) con su contraparte 0,3 0,2k 0,1Pt el (con surfactante). Como se puede apreciar, los tamaños de las nanopartículas, en ambos casos, disminuyeron en promedio de 50 a 30 nm en el sensor de hematita con surfactante, comparado con su análogo sin surfactante, mostrando el efecto favorable del surfactante en la disminución del tamaño de la partícula. Los tamaños medio de las partículas obtenidas han sido heterogéneos en el rango de 50 a 150nm.

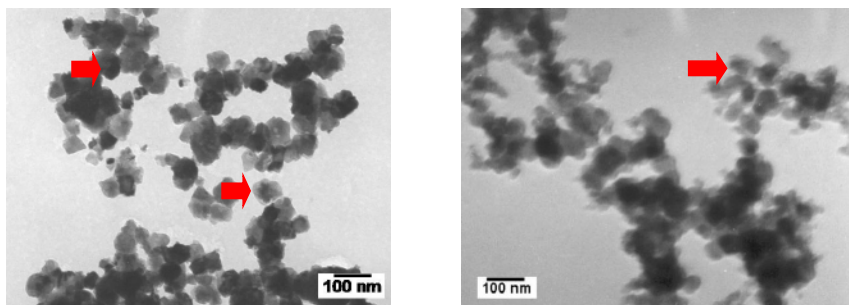


Figura 4. Micrografías TEM de la hematita sin dopar, sin surfactante (izquierda), con surfactante (derecha).

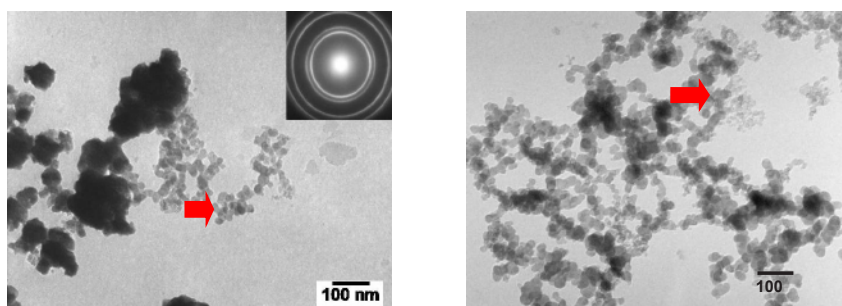


Figura 5. Micrografías TEM del sensor 0,3 0,1Pt sin surfactante (izquierda) y con su similar 0,3 0,2K 0,1Pt, con surfactante (derecha).

Medición de la señal de respuesta de los sensores

Los sensores de gas preparados en este trabajo son dispositivos basados en hematita dopados con Pt que actúan como semiconductores tipo-n, que presentan el interés adicional de su posible miniaturización e integración que permite conseguir dispositivos complejos capaces de detectar bajos niveles de concentración del gas¹³. Los sensores han sido depositados en un sustrato de alúmina, similares a los empleados en trabajo previo¹⁷.

Para realizar los tests de detección de metano con los sensores preparados se utilizó un gas patrón (1%CH₄ en N₂, LINDE) y aire comprimido como diluyente para obtener las mezclas gaseosas seleccionadas en el rango de 300 a 900 ppm. Las temperaturas de operación de los sensores en este trabajo fueron en el rango de 150 a 400 C°. Estas variaciones se realizaron con el objetivo de determinar la temperatura óptima de trabajo de cada sensor a diferentes concentraciones y para evaluar la influencia del porcentaje de Pt en la señal de respuesta del sensor (S), que se determinó mediante la siguiente expresión: G_{gas}/G_0 , donde G_{gas} representa la conductancia en presencia del gas metano mezclado con aire y G_0 , es la conductancia en presencia sólo de aire. A través del equipo de ensayo de sensores se registran los valores de voltaje; estos valores eléctricos son transformados a valores de conductancia mediante la

siguiente fórmula: $G = V / [R(V_r - V)]$, donde, V es el voltaje que se mide en el equipo, V_r es el voltaje de referencia (5 voltios), R es igual a 20Mohm. Previo a los tests se calibró el controlador de temperaturas y se estableció los caudales de flujo en los flujómetros para la obtención de la concentración de metano en aire.

Efecto de la carga metálica del dopante

Se ha estudiado el efecto del material dopante sin presencia de surfactante para comprobar el efecto intrínseco del Pt. Los sensores dopados con Pt han mostrado tener mayor señal de respuesta comparada con la muestra de óxido de Fe (sin dopar), independiente de la temperatura de operación, indicando el efecto cooperativo del Pt para la promoción de la sensibilidad de detección del metano (figura 6). La mayor señal de respuesta se obtuvo con el sensor dopado con 0,3% Pt seguido de las muestras conteniendo 0,2% y 0,1% Pt. Este efecto se puede explicar por la mayor superficie específica que tiene el sensor con mayor contenido de Pt (tabla 2) y mejor estructura cristalina (figura 2). Algunos autores sugieren que el Pt actúa en el sensor por un mecanismo químico, que resulta de una reacción química superficial¹². Este mecanismo sugiere que el Pt forma clusters superficiales que actúan como sitios activos para la adsorción preferente del metano, facilitando su interacción con el oxígeno quimisorbido en la superficie del óxido de Fe. La máxima señal de respuesta en las muestras dopadas y con 700 ppm de metano se obtuvo a la temperatura de 300°C; dicha temperatura fue mayor que la obtenida con los mismos sensores en contacto con 300 ppm de metano; ello debido, probablemente, al efecto de la concentración de metano que a mayor temperatura facilitó la migración de las especies adsorbidas superficiales.

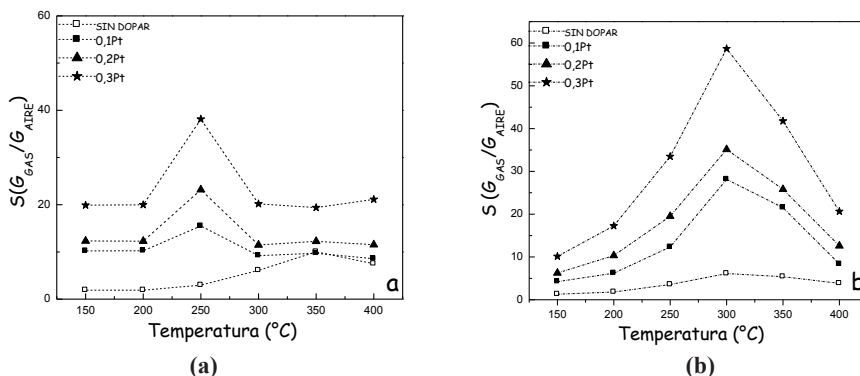


Figura 6. Efecto del contenido de material dopante en la señal de respuesta de los sensores con la concentración inicial de metano de: 300 ppm (a) y 700ppm (b).

Efecto del tamaño molecular del surfactante en ausencia de dopante

En la figura 7 se muestra el efecto de la concentración y tamaño molecular del surfactante en la señal de respuesta de los sensores, en ausencia de Pt, considerando una concentración inicial de metano de 300 ppm y 700 ppm. En todos los casos se observó que independiente del tamaño y concentración del surfactante, la temperatura de máxima sensibilidad fue de 300°C y la señal de respuesta del sensor mejoró con el incremento del tamaño molecular del surfactante. Para un mismo surfactante, la señal del sensor mejoró con el aumento de la concentración del mismo. La mejor señal se obtuvo con el sensor 0,3, 20k con una carga del 0,3% respecto al óxido de Fe solo. Los efectos del tamaño molecular del surfactante mejoraron la dispersión de las fases, al disminuir el tamaño medio de la nanopartícula (figura 5) y al aumentar de la superficie específica (tabla 2), por ejemplo, la señal de respuesta para la muestra 0,3 20k con 153 m²/g es más intensa que la obtenida con el sensor 0,3 2k con 83 m²/g. El aumento de la concentración inicial del analito mejoró también la señal de respuesta, por ejemplo, para el sensor 0,3 20k a 300°C trabajando con concentraciones iniciales de metano de 300 y 700 ppm la señal obtenida fue de 30 y 50, respectivamente.

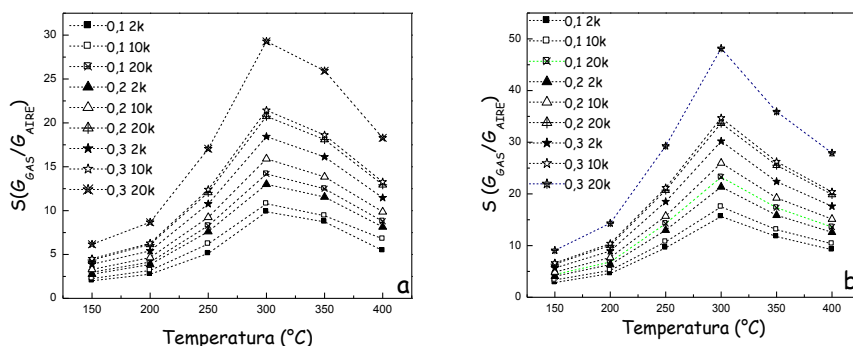


Figura 7. Efecto del tamaño molecular del surfactante en la señal de respuesta de los sensores (sin dopante) con una concentración inicial de metano de: 300 ppm (a) y 700 ppm (b).

Efecto de la carga metálica del dopante en presencia del surfactante

En la figura 8 se presentan los resultados del efecto del contenido de material dopante (% Pt) en presencia de surfactante con masa molecular de 20000, en la señal de respuesta del sensor, considerando una concentración inicial de metano de 300 y 700 ppm. La tendencia en la señal de respuesta fue similar a los resultados observados cuando se varió sólo la carga metálica (figura 6); sin embargo, se puede apreciar que en ambos casos, la señal de respuesta del sensor mejoró ostensiblemente al sumar los efectos favorables del dopante y del surfactante. En la figura 9a se muestra el valor comparativo de las señales de respuesta de los mejores sensores obtenidos considerando el efecto del surfactante (0,3 20k), el efecto individual del dopante (0,3Pt) y el efecto conjunto del surfactante y dopante (0,3 20K 0,3Pt). La mejor respuesta fue la obtenida con el sensor 0,3 20K 0,3Pt; este resultado se puede atribuir a que su área superficial (195 m²/g) fue la más alta obtenida entre todos los sensores (tabla 2) y a la mejor dispersión de sus nanopartículas observada por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (figura 5) con una buena estructura cristalina (figura 2). Finalmente, los sensores

han mostrado una buena reproducibilidad de la señal de respuesta (figura 9b), como se puede apreciar para el sensor 0,3 20K 0,3Pt; esto también representa una buena opción para su posible aplicación en la detección de metano a concentraciones diferentes a las estudiadas en este trabajo (100 a 900 ppm).

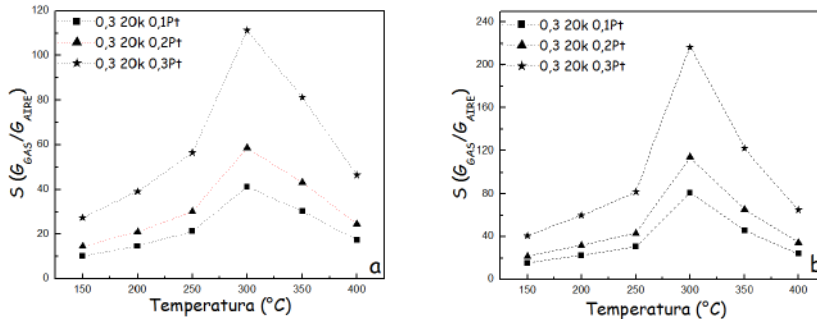


Figura 8. Efecto del contenido de material dopante en presencia de surfactante con masa molecular de 20000, en la señal de respuesta de los sensores con una concentración inicial de metano de 300 ppm, (a) y 700 ppm (b).

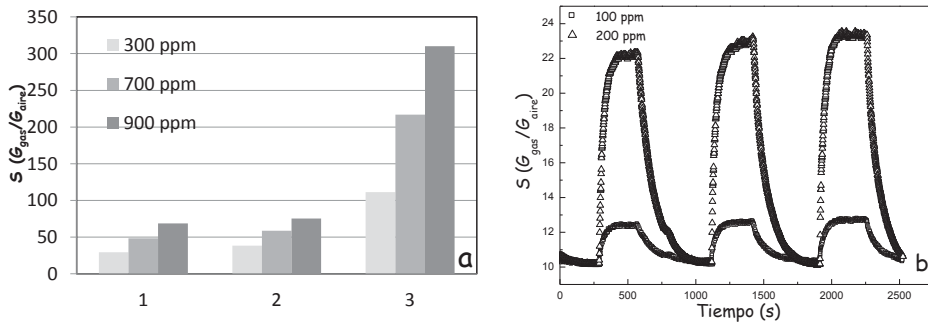


Figura 9. Señales de respuesta de los sensores 0,3 20k (1), 0,3Pt (2), 0,3 20k 0,3Pt (3) para diferentes concentraciones iniciales de metano (a). Reproducibilidad de la señal de respuesta para el sensor 0,3 20k 0,3Pt (b).

CONCLUSIONES

El análisis XRD de los sensores basados en nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puros y dopados con Pt por coprecipitación, mostraron la presencia mayoritaria de la fase hematita en todos los materiales, presentando mayor cristalinidad las muestras dopadas con Pt. El análisis TEM ha mostrado la presencia de una fuerte dispersión de nanopartículas con un tamaño de medio de 50 a 150 nm. La superficie específica aumentó con el contenido de Pt y de surfactante. El aumento del tamaño molecular del surfactante, PEG y del contenido de Pt, mejoró la señal de respuesta final del sensor, siendo el mejor el 0,3% 20k, respecto a los otros sensores.

Los tests realizados a diferentes temperaturas de operación y concentraciones iniciales del metano, con los sensores conteniendo Pt y surfactante, revelaron que la señal de respuesta

de los sensores tuvo una fuerte influencia de la carga del sensor y del tamaño y cantidad de surfactante usado en la preparación de las muestras. La señal mejoró aún más con el aumento de la concentración inicial de metano. El sensor 0,3 20k 0,3Pt presentó el mejor comportamiento a la temperatura de 300°C en el rango de concentraciones iniciales de metano de 300 a 900 ppm, debido, probablemente, a un mayor valor de la superficie específica, mejor dispersión de las nanopartículas y una buena formación cristalina de la fase activa (hematita). El sensor mostró también una buena reproducibilidad en la señal de respuesta que lo hace adecuado para su aplicación como sensor a bajas concentraciones de metano.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI) por el proyecto IGI – 2012-II por el apoyo logístico para la preparación de las muestras y para la realización de los tests de medición de las señales de respuesta de los sensores.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wetchakun K., Samerjai T., Tamaekong N., Liewhiran C., Siriwong C., Kruefu V., Wisitsoraat A., Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases, *Sens. Actuators B* 2011; 160: 580– 591.
2. Oliveira Luiz C.A., Zaera F., Lee I, Lima D.Q., Ramalho T.C., Silva A.C, Fonseca E.M.B., Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption, *Appl. Catal. A* 2009; 368(1-2):17-21.
3. Jadhav V.V., Patil S.A., Shinde D.V., Waghmare S. D., Zate M.K., Mane R.S., Han S.H., Hematite nanostructures: Morphology-mediated liquefied petroleum gas sensors, *Sensor Actuator B* 2013; 188: 669-674.
4. Cuong D.N., Hoa T.T., Khieu Q.D., Hoa N.D., Hieu V.N., Gas sensor based on nanoporous hematite nanoparticles: Effect of synthesis pathways on morphology and gas sensing properties, *Curr. Appl. Phys.* 2012; 12(5): 1355-1360.
5. Su D., Kim H.S., Kim W.S., Wang G., Synthesis of tuneable porous hematites (α -Fe₂O₃) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2012; 149(1): 36-45.
6. Cui X., Liu T., Zhang Z., Wang L., Zuo S., Zhu W., Hematite nanorods with tunable porous structure: Facile hydrothermal-calcination route synthesis, optical and photocatalytic propertie, *Powder Technol.* 2014; 266: 113-119.
7. Jiang X.C., Yu A.B., Synthesis of Pd/ α -Fe₂O₃ nanocomposites for catalytic CO oxidation, *J. Mater. Process. Technol.* 2009; 209 (9): 4558-4562.
8. Hussain S., Maqsood A., Structural and electrical properties of Pb-doped Sr-hexa ferrites, *J. Alloys Compd.* 2008; 466 (1–2): 293-298.
9. Wang Y., Wang S., Zhao Y, Zhu B., Kong F., Wang D., Wu S., Huang W., Zhang S., H₂S sensing characteristics of Pt-doped thick sensors, *Sens. Actuators B* 2007; 125(1): 79-84.
10. Wang Y., Kong F., Zhu B., Wang S., Wu S., Huang W., Synthesis and characterization of Pd-doped α -Fe₂O₃ H₂S sensor with low power consumption, *Mater. Sci. Eng. B* 2007; 140(1-2):98-102.
11. Wang Y., Wang Y., Cao J., Kong F., Xia H., Zhang J., Zhu B., Wang S., Wu S., Low-

- temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Sens. Actuators B* 2008; 131(1): 183-189.
12. Yamazoe N., New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sens. Actuators B* 1991; 5(1-4): 7-19.
 13. Franke M.E., Koplín T.J., Simon U., Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter, *Small* 2006; 2: 36-50.
 14. Neri G., Bonavita A., Ipsale S., Rizzo G., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G., Pd- and Ca-doped iron oxide for ethanol vapor sensing, *Mater. Sci. Eng. B* 2007; 139(1):41-47.
 15. Seino S., Kinoshita T., Otome Y., Nakagawa T., Okitsu K., Mizukoshi Y., Nakayama T., Sekino T., Niihara K., Yamamoto T.A., Gamma-ray synthesis of magnetic nanocarrier composed of gold and magnetic iron oxide, *J. Magn. Magn. Mater.* 2005; 293(1):144-150.
 16. Picasso, G., Sun-Kou, M.R., Lagos Araujo L., Rojas Barreto J., Preparación y empleo de nanopartículas de α -Fe₂O₃ como sensores para la detección de propano, *Revista ION* 2012; 25(1): 35-41.
 17. Picasso G., Sun-Kou M.R., Vargasmachuca O., Rojas J., Zavala C., Lopez A., Irusta S., Sensors based on porous Pd-doped hematite (α -Fe₂O₃) for LPG detection, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2014; 185: 79-85.
 18. Bose S., Chakraborty S., Ghosh B.K., Dasc D., Sena A., Maiti H.S., Methane sensitivity of Fe-doped SnO₂ thick films, *Sens. Actuators B* 2005; 105(2): 346-350.
 19. Abbaszadeha D., Ghasempoura R., Rahimi F., Irají Z. A., Effective factors on methane sensing of tin-oxide activated by palladium in sol-gel process, *Sens. Transducers J.* 2006; 73: 819-825.
 20. Cabot A., Vila A., Morante J.R., Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO₂ layers for gas sensors, *Sens. Actuators B* 2002; 84(1):12-20.
 21. Oliaee S.N., Khodadadi A. Mortazavi Y., Alipour S., Highly selective Pt/SnO₂ sensor to propane or methane in presence of CO and ethanol, using gold nanoparticles on Fe₂O₃ catalytic filter. *Sensors and Actuators B* 2010; 147(2-3): 400-405.
 22. Livage J., Henry M., Sanchez C., Sol-gel chemistry of transition metal oxide, Ed. Laboratoire du Chimie de la matiere condense, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1989.
 23. Jolivet, M. Henry, J. Livage, Metal Oxide Chemistry and Synthesis, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1989.

DETERMINACIÓN DE ROJO DE PIROGALOL USANDO UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON PELÍCULA DE ORO Y CISTEAMINA POR VOLTAMPEROMETRÍA DE ADSORCIÓN (AdSV). POSIBLE USO COMO SENSOR ELECTROQUÍMICO

Karen Bolaños*, Yaritza Leiva^a, Adrián Mariño^a, Claudia Cuéllar^a, Carolina Quimbaya^a, Paola Castiblanco^a, Manuel Otiniano^b, Edgar Nagles^{a*},

RESUMEN

Se estudió la interacción del Rojo de Pirogalol (RP) sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo modificado con película de oro (AuF) y cisteamina (cis). Teniendo presente el orden de la modificación, se encontró que la respuesta de oxidación del RP presentó mayor corriente con el electrodo modificado con cisteamina sobre película de oro electro-depositada sobre carbono vítreo (GC/AuF/Cis/E), el cual permite la oxidación de RP a un potencial de 0,48 V a pH 3,25. Con el método univariable se buscó parámetros óptimos, tales como pH, velocidad de barrido (U), potencial de adsorción (E_{ads}) y tiempo de adsorción (t_{ads}), obteniéndose valores de: pH 3,25; U 75,50 mV s⁻¹; E_{ads} 0,10 V y t_{ads} 60 s, respectivamente. La curva de calibrado alcanzó un rango de linealidad entre $2,00 \times 10^{-7}$ y $15,14 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. El límite de detección (3S/m) fue de $1,20 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ y la desviación estándar relativa para siete mediciones iguales de RP $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ fue de 1,01 %.

Palabras clave: Rojo de pirogalol, voltamperometría de adsorción, cisteamina, película de oro.

DETERMINATION OF PYROGALLOL RED ON A GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED WITH GOLD FILM AND CYSTEAMINE BY ADSORPTION VOLTAMMETRY (AdsV). POSSIBLE USE AS ELECTROCHEMICAL SENSOR

ABSTRACT

Interaction pyrogallol red (RP) on glassy carbon electrode surface modified gold film (AUF) and cysteamine (cis) was studied. Bearing in mind the order of the modification, it was found that the response of oxidation of RP showed higher current to the electrode modified with gold film electro-deposited on cysteamine glassy carbon (GC/Cis /AuF/E), which allows the RP oxidation potential of 0.48 V at pH 3.25. Electrochemical devices, such as pH, scan rate (U), adsorption potential (E_{ads}) and adsorption time (t_{ads}) parameters were optimized to yield values: pH 3.25; U 75.50 mV s⁻¹; E_{ads} 0.10 V and t_{ads} 60 s respectively. The calibration curve linearity reached a range between 2.00×10^{-7} and 15.14×10^{-7} mol L⁻¹. The detection limit (3S/m) was 1.20×10^{-7} mol L⁻¹ and relative standard deviation for measurements of seven equal RP 5.0×10^{-4} mol L⁻¹ was 1.01%.

Key words: Red pyrogallol, adsorption voltammetry, cysteamine, gold film.

^a Universidad de la Amazonía, Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Florencia, Colombia. k.bolanos@udla.edu.co; ernagles@udla.edu.co

^b Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

INTRODUCCIÓN

El rojo de pirogalol (figura 1) es un compuesto que se puede encontrar en la naturaleza, moléculas sintéticas y productos farmacéuticos. Estudios han revelado su gran capacidad y propiedades antioxidantes¹. Por otro lado, es utilizado para la cuantificación de proteínas tales como la de Bence Jones² y proteinuri³, así como también en pruebas de actividad antioxidante debido a su alta reactividad en presencia de radicales libres⁴. Recientemente, se ha usado como complejante de metales; es el caso del indio⁵, aluminio⁶, cadmio, plomo⁷, antimonio⁸, cobre y molibdeno⁹. Presentando límites de detección igual y menor de $1\mu\text{g L}^{-1}$.

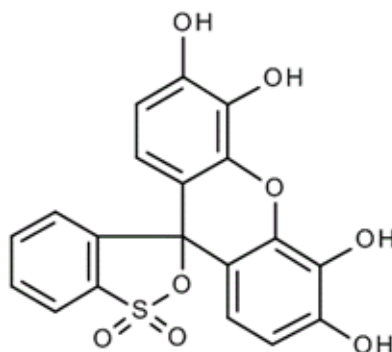


Figura 1. Estructura química del rojo de pirogalol.

Tratándose de una sustancia con capacidad antioxidante¹ y debido a la aplicación y el enfoque cuantitativo que se le ha dado a este compuesto, es necesaria la implementación de técnicas sensibles para su cuantificación: en este caso se hará uso de técnicas electroquímicas y desarrollo de electrodos modificados como herramienta fundamental en la detección del RP.

AdSV es una técnica electroanalítica muy sensible, que involucra un paso de preconcentración del analito sobre la superficie del electrodo y un segundo paso de barrido del analito depositado usando voltametría de onda cuadrada (SWV). Dos componentes necesarios en este estudio afectan la respuesta voltamperométrica: la solución electrolítica y la superficie del electrodo; por lo tanto, parte del estudio consiste en la optimización del pH y la caracterización de electrodos modificados (con voltametría cíclica) con el fin de mejorar la señal del RP.

Estudios anteriores han reportado un aumento en la sensibilidad del electrodo atribuida a la formación de una monocapa, gracias a la alta afinidad entre el azufre del grupo tiol de la cisteamina y el oro¹⁰; por lo tanto las modificaciones fueron realizadas con H₂AuCl₄ y cisteamina. Este tipo de modificaciones se emplea principalmente en el desarrollo de biosensores, porque ofrece la posibilidad de incorporar grupos funcionales que den lugar a la interacción química con las enzimas¹¹ y en el aumento de la sensibilidad en la cuantificación de iones metálicos de soluciones acuosas puesto que aumenta la fijación de los mismos¹².

Se ha reportado el uso de electrodos modificados con cisteamina y oro para la determinación de ácido úrico¹³, pero en se ha reportado aún para rojo de pirogalol.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

El agua usada para lavar y preparar disoluciones fue agua desionizada 18 M Ω cm de un sistema milliQ. Las disoluciones patrones con $2,50 \times 10^{-3}$ y $2,27 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ de rojo de pirogalol fueron preparadas a partir del reactivo puro de Aldrich-Sigma y fue preparado en agua. Las disoluciones de buffers 0,10 M fosfato (H $_2$ PO $_4^-$ /H $_3$ PO $_4$) y acetato (CH $_3$ COO $^-$ /CH $_3$ COOH) fueron preparadas a partir de sus ácidos y sales respectivas y ajustando el pH requerido con disolución de NaOH 2,0 mol L $^{-1}$ y diluyendo 10 veces con agua.

Instrumentos y equipos

Para el desarrollo de las medidas voltamperométricas se utilizó un analizador voltamétrico (VA Computrace 997 Metrohm), para la adquisición de datos. La celda de 10 mL consta de un sistema de tres electrodos: un electrodo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl/ KCl 3 mol L $^{-1}$ y un alambre de platino como electrodo auxiliar. En la preparación de los buffers se utilizó un peachímetro Orion 430 con electrodo de membrana de vidrio.

Procedimiento

Modificación del electrodo

La figura 2 ilustra la modificación del electrodo de trabajo (carbono vítreo). La adsorción de cisteamina, el electrodo se sumergió en una solución de cisteamina 10 μ g L $^{-1}$ durante 1 hora a 60°C. Después de este tiempo, se lavó el electrodo con agua miliQ para eliminar el exceso de solvente. Luego el electrodo modificado con cisteamina se colocó en una celda que contenía (HAuCl $_4$) \cdot 2H $_2$ O de 100 mg L $^{-1}$. La electrodeposición de oro se realizó con agitación constante a 500 rpm con un tiempo y potencial de depósito de 150 s y -0,20 V, respectivamente.

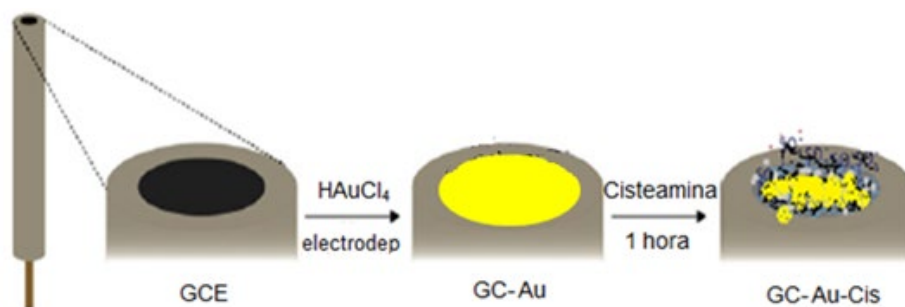


Figura 2. Modificación del electrodo de trabajo.

Optimización de parámetros por método univariable

En busca de parámetros óptimos se estudió la corriente de pico en función del pH entre 2,20 y 3,49 con el sistemas buffer fosfato, el potencial de adsorción (E $_{ads}$) entre 0,1 y 1 V bajo las mismas condiciones. Teniendo el potencial óptimo de adsorción se varió el tiempo de adsorción (t $_{ads}$) de 10 - 100 s buscando un incremento en la corriente de pico con el método univariable. Se calculó el límite de detección (LOD=3 σ) y se midió siete muestras idénticas para determinar la desviación estándar relativa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de electrodos modificados

La figura 3 muestra los voltamperogramas cíclicos de RP sobre diferentes electrodos modificados de GC. Electrodo sin modificar (GC/E, curva 1); modificado con oro y cisteamina (GC/AuF/Cis/E, curva 2) y modificado con cisteamina y oro (GC/Cis/AuF/E, curva 3). A 100 mV s^{-1} en buffer fosfato pH 3,25.

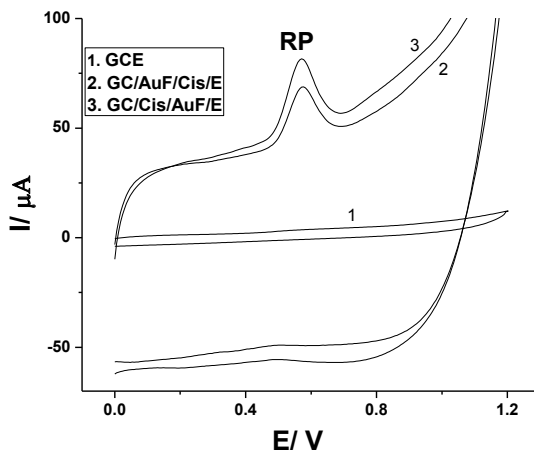


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos del RP $0,30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Electrodo sin modificar (GC/E, curva 1); modificado con oro y cisteamina (GC/AuF/Cis/E, curva 2) y modificado con cisteamina y oro (GC/Cis/AuF/E, curva 3). pH 3,25 y velocidad de barrido de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

La corriente de pico de la oxidación de RP fue más alta con el electrodo GC/Cis/AuF/E. El posible aumento de la corriente con el electrodo GC/Cis/AuF (curva 3) puede explicarse por la gran afinidad entre el azufre de la cisteamina y la película de oro, permitiendo una mejor superficie de la película de oro depositada y, de esta manera, la cantidad de RP depositada fuera mayor comparada cuando se deposita sobre cisteamina. El electrodo modificado GC/Cis/AuF/E se usó para estudios posteriores.

Estudio en función del pH por voltamperometría de adsorción (AdSV)

En la figura 4 se evidencia la variación de la corriente de pico en función del pH de una disolución de RP $0,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Se observa que el pH óptimo es 3,25 ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$). Esto se puede explicar en función de los valores de pK_a del RP. El RP tiene pK_{a1} : 6,2; pK_{a2} : 8,9 y pK_{a3} : 11,9¹⁴ y cuanto más cercano sea el valor de pH de la disolución a los valores de $\text{pK}_{a1,2,3}$ del RP, hay mayor posibilidad de desprotonar los grupos $-\text{OH}$ del RP. A valores mayores de pH la corriente descende indicando la desprotonación de los OH^- del RP⁶. El pH 3,25 se selecciona como óptimo y se usó en los estudios posteriores.

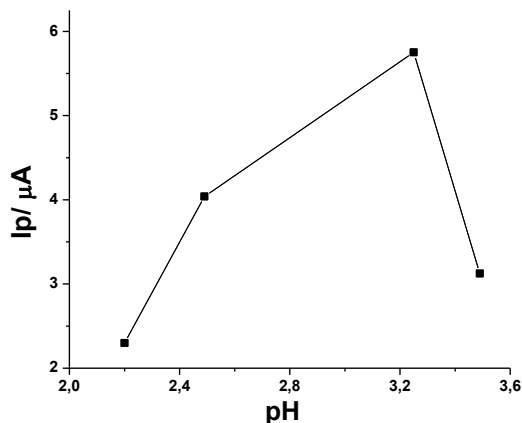


Figura 4. Estudio del RP en función del pH. Sobre GC/Cis/AuF/E. RP $0,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Condiciones: tacc 60s; Eacc 0.1V; Frecuencia 20 Hz.

Estudio en función del tiempo de acumulación (t_{acm}) y potencial de acumulación (E_{acm}).

El tiempo y potencial de acumulación son parámetros igual de importantes comparados con el pH. Estos están relacionados con el aumento de la sensibilidad permitiendo el depósito por adsorción del RP en la superficie del electrodo. A potenciales muy positivos o negativos en RP se deposita por procesos electrolíticos y no por adsorción; a tiempos muy altos se satura la superficie del electrodo afectando la adsorción de RP. Estudios previos con RP $0,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ sobre el electrodo modificado GC/Cis/AuF/E, permite considerar un tiempo de 60 s y un potencial de 0,1 V como tiempo y potencial de acumulación óptimos. Esto se realizó a pH 3.25. Estudios donde el RP se ha usado como ligando de metales han reportado un tiempo de acumulación entre 60 y 90 s como óptimo⁶⁻⁹

Efecto de la velocidad de barrido (U)

Se estudio el efecto de la velocidad de barrido y se graficó la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (U)^{1/2} vs la corriente de pico de $2,0 \times 10^{-4}$ molL⁻¹ de RP entre 5 y 100 mV s⁻¹. Los resultados muestran un incremento lineal de la corriente de pico entre 10 y 70 mV(U)^{1/2}($R^2=98,8$); indicando que el proceso electroquímico es controlado por adsorción. A valores mayores de (U)^{1/2}, la corriente de pico decrece, indicando que la transferencia de carga es lenta. La variación del cociente I_p/C donde I_p es la corriente de pico y C la concentración, no se mantiene constante para procesos controlados por adsorción. En este caso presenta una relación no lineal entre I_p/C , ya que al disminuir la concentración aumenta el cociente I_p/C ¹⁵. De acuerdo con la relación entre la corriente de pico (i_p) y la carga (Q) por un sistema de adsorción irreversible :

$$i_p = n^2 F^2 A \Gamma U / 4RT = nQF U / 4RT$$

(Donde A es el área del electrodo, Γ es la cantidad de adsorción de la superficie, F la constante de Faraday y U es la velocidad¹⁶).

Manteniendo las condiciones constantes, Q (carga) es igual al área de la corriente de pico. El número de electrones transferidos calculado es el 1,86, indicando que se transfieren 2 electrones. Este dato es similar al reportado en trabajos previos¹⁷

Parámetros de la técnica en la etapa de barrido

Al igual que en los estudios anteriores se eligió una frecuencia de 20 Hz, un potencial del escalón de 5mV y una amplitud del pulso de 40mV. A otros valores diferentes se pierde la forma del pico de oxidación.

Construcción de curva de calibrado

La figura 5 A muestra los voltamperogramas de adsorción en función de la concentración de RP; la figura B es la curva de calibrado. Éstas fueron obtenidas con los parámetros óptimos (tabla 1). La curva de calibrado de RP tiene un rango de linealidad entre $2,00 \times 10^{-7}$ y $15,14 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Tabla 1. Parámetros experimentales aplicados en la obtención de los voltamperogramas y curva de calibrado del RP.

Técnica	AdSV
Electrodo	Carbono vítreo
Diámetro (mm ²)	3
Velocidad de agitación(rpm)	550
Potencial de acumulación (V)	0,10
Tiempo de acumulación (s)	60
Tiempo de equilibrio (s)	10
Potencial de inicial (V)	0,0
Potencial final (V)	1,0
Potencial de escalón (mV)	5
Amplitud de pulso (mV)	40
Frecuencia (Hz)	20

El límite de detección según el método Milller and Miller¹⁸ fue de $1,20 \times 10^{-7}$ y la desviación estándar relativa para siete mediciones iguales de RP $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ fue de 1,01 %

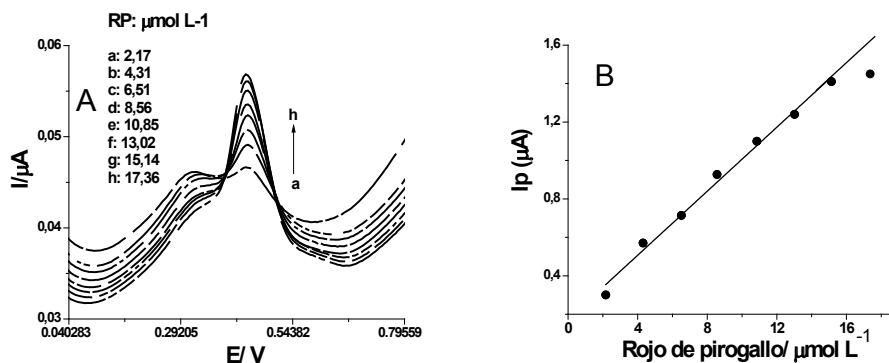


Figura 5. Voltamperogramas de adsorción en un rango de concentración 2 - 18 μmolL^{-1} A) y curva de calibrado B) de RP; pH: 3,2; $t_{\text{ads}}: 60\text{s}$; $E_{\text{ads}}: 0,10\text{ V}$.

CONCLUSIONES

Se modificó electrodos y se caracterizaron mediante la técnica de AdsV y CV. Se determinó que el mejor electrodo para la determinación de RP fue el electrodo de cisteamina sobre oro, debido a la alta afinidad entre el analito y los componentes del electrodo. El método propuesto es sencillo, de bajo costo y puede ser usado en el desarrollo de sensores usados para determinar rojo de pirogalol en diversas matrices, como alimentos o productos naturales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de la Amazonía y a la Vicerrectoría de Investigación por el financiamiento del Proyecto de semillero de investigación 2014.

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Atala, A. Aspeé, H. Speisky, E. Lissi & C. López-Alarcón. Antioxidant capacity of phenolic compounds in acidic medium: A pyrogallol red-based ORAC (oxygen radical absorbance capacity) assay. *J. Food Compos. Anal.* 2013; 32: 116–125.
2. L. Madalena, M. Facio, A. Dragovetsky, D. Bresciani & S. Fraind. Utilidad del método de rojo de pirogalol molibdato en la cuantificación de proteína de Bence Jones. *Acta bioquímica clínica latinoamericana.* 2002; 36 (1): 57-65.
3. L. Madalena, M. Facio, P. Bresciani, M. Pandolfo, C. Garlatti, M. Alejandre, M. Angerosa & M. Pizzolato. Proteinuria: lesión estructural renal y comparación de métodos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamérica.* 2013; 47 (1): 85-93.
4. Pérez F. Estudio de la capacidad antioxidante de derivados de hidroxycumarina en sistemas homogéneos y en modelos de membrana lipídica. (Tesis doctoral). Programa: doctorado en química. Universidad de Chile, 2014
5. J. C. Aguilar, E. Rodríguez & J. de Gyves. Adsorptive stripping voltammetry of In(III) in the presence of pyrogallol red in chloride-acetate media. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2001; 45 (1): 17.
6. V. Arancibia & C. Muñoz C. Determination of aluminium in water samples by

- adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrogallol red and a quaternary ammonium salt. *Talanta*. 2007; 73(3): 546-552.
7. E. Nagles, R. Ríos, J. Hurtado & V. Arancibia. Estudio electroquímico de Rojo de Pírogalol (RP) en presencia de surfactantes de diferente carga. *Ingenium*.2012; 6 (13): 65-68.
 8. T. Kubota, A. Kawakami, T. Sagara, N. Ookubo & T. Okutani. Determination of antimony content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony (III)–pyrogallol complex on activated carbon. *Talanta*. 2001;53: 1117–1126.
 9. A. Ensafi, T. Khayamian & S. Shokooh. Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red. *Anal. Chim. Acta*. 2004; 505(2): 201-207.
 10. E. Herrera, M. Stragliotto & C. Giacomelli C. caracterización de mono capas auto ensambladas de cisteamina sobre oro gold. En: Jornada; V Jornadas de Posgrado en Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, UNC. Córdoba, 2011.
 11. L. Agüí, M. L. Mena, A. Gonzales & P. Sedeño. Biosensores electroquímicos basados en el empleo de nanopartículas de oro. *Anales de la real sociedad española de química* julio-septiembre 2005 12-16.
 12. I. Rendón & J. Aguilar. Estudio Electroquímico de Mono capas Auto ensambladas de Cisteamina funcionalizadas con 6-metil-2-piridincarboxaldehído. *Química Central*. 2011; 2 (1): 33-38.
 13. A.S. Ramírez-Segovia, J.A. Banda-Alemán, S. Gutiérrez-Granados, A. Rodríguez, F.J. Rodríguez, Luis A. Godínez, E. Bustos, J. Manríquez. Glassy carbon electrodes sequentially modified by cysteamine-capped gold nanoparticles and poly (amidoamine) dendrimers generation 4.5 for detecting uric acid in human serum without ascorbic acid interference. *Anal. Chim. Acta* (2014);812: 18–25
 14. M. V. Ivanov & A. M. Mamedov. 3, 4, 5-Trihydroxyfluorones as analytical reagents. *J. Anal. Chem.*, 2006; 61(11): 1040-1062
 15. S. Bedioui, A. Gutiérrez, J. Alatorre, J. Zagal. “Electroquímica. Voltametría sobre electrodos sólidos”, primera edición, editorial USACH. Santiago, Chile, 2009, 145.
 16. X. Ping, Q. Zhou, F. Xiao, F. Zhao & B. Zeng. Sensitive Voltammetric Determination of Morin on a MultiWalled Carbon Nanotubes-Paraffin Oil Paste Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2006; 1:28-237.
 17. E. Atala, G. Velásquez, C. Vergara, C. Mardones, J. Reyes, R. A. Tapia, F. Quina, M. A. Mendes, H. Speisky, E. Lissi, M. S. Ureta-Zañartu, A. Aspée, & C. López-Alarcón. Mechanism of Pyrogallol Red Oxidation Induced by Free Radicals and Reactive Oxidant Species. A Kinetic and Spectroelectrochemistry Study. *J. Phys. Chem. B*, 2013; 117 (17): 4870–4879
 18. Miller J.C & Miller J.N. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. ADDISON-WESLEY. 2002; Cuarta edición: 124-125.

INFORMACIONES

III SIMPOSIO PERUANO DE NANOTECNOLOGÍA (16, 17 y 18 de Setiembre de 2015)

La Sociedad Química del Perú, consciente de su rol en la participación del desarrollo de la Ciencia y la Tecnología, cuenta como antecedentes exitosos: la organización del I Simposio Peruano de Nanotecnología realizado en el 2012, el II Simposio Peruano de Nanotecnología en el 2013, el I Simposio Iberoamericano de Nanotecnología (CLAQ-2014). Estos eventos lograron congregarse la participación de investigadores, docentes y estudiantes de diversas instituciones del País, y despertaron el interés en esta área emergente de la Tecnología. Ello se ve claramente en las propuestas de Proyectos de Investigación presentados en estos últimos años ante fondos concursables de gran envergadura, de diversas instituciones del país.

Este Simposio comprenderá conferencias magistrales de investigadores nacionales y de otros países de reconocida trayectoria, exposiciones de trabajos de investigación de docentes y alumnos. En este Simposio se desarrollará cinco cursos internacionales: “Nanotecnología para aplicaciones energéticas”, dictado por el Dr. Javier Martínez de España; “Nanomateriales para celdas de combustibles y solares”, dictado por el Dr. Carlos Cabrera de Puerto Rico; “Ciencias de polímeros y nanopartículas”, dictado por el Dr. José Vega Baudrit de Costa Rica; “Materiales porosos moleculares, nuevas plataformas tecnológicas”, dictado por la Dra. Catalina Ruiz de España; y “Determinación de tamaño de partículas por DLS”, dictado por el Dr. Roberto Candal de Argentina. Este Simposio será una vez más el escenario para compartir, aprender y elevar el nivel de conocimiento de los participantes a nivel nacional.

Las aplicaciones de esta tecnología son cada vez más versátiles y sorprendentes en las industrias farmacéuticas, construcción, medicina, fabril, aeronáutica, electrónica, alimentos y muchas otras. Su contribución a la solución de problemas ambientales resulta ser muy efectiva, pero ésta debe ser sostenible y sustentable, basada en sistemas de normalización, razón por la cual debe ser de interés prioritario desarrollar proyectos nacionales e internacionales multidisciplinarios relacionados a la Nanotecnología, respaldado por las normas que permitan aplicaciones responsables al medioambiente y al usuario.

Informes e inscripciones: Sociedad Química del Perú – Av. Nicolás de Araníbar N° 696 – Santa Beatriz – Lima. Teléfono 4723925 – sqperu@gmail.com simposionanosqp@gmail.com – página web: <http://sqperu.org.pe>

Premio al Mérito Científico 2014:

En ceremonia realizada el 11 de mayo, la Universidad Nacional Mayor de San Marcos otorgó el Premio al Mérito Científico 2014, a los Doctores:

- Mario Ceroni Galloso (de la Facultad de Química e Ingeniería Química)
- Américo Castro Luna (de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímica)

La Sociedad Química del Perú felicita a sus dos socios por tan merecida distinción.

I Congreso de Cristalografía

Este Congreso se llevará a cabo del 04 al 06 de agosto de 2015, en el Auditorio de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.

Está previsto el financiamiento para jóvenes científicos no residentes en Lima.

Informes e Inscripciones: <http://fisica.unmsm.edu.pe/index.php/lcongresodecristalografia>

Conferencia

El jueves 28 de mayo tuvo lugar la conferencia “Síntesis y aplicaciones de redes metalo-orgánicas (MOMs) en la formación de materiales compuestos con derivados del monómero metacrilato”, a cargo de la Dra. Carmen Valdez Gauthier, jefe del Departamento de Física y Química en el Florida Southern College.

Juramentación e instalación del nuevo Consejo Directivo de la Sociedad Química del Perú, para el período 2015-2016

El día 21 de marzo de este año, en el auditorio del Colegio Químico Farmacéutico Departamental de Lima, tuvo lugar la ceremonia de Juramentación e instalación del nuevo Consejo Directivo de nuestra institución, el mismo que fuera elegido en Asamblea Eleccionaria el 13 de ese mismo mes. La ceremonia estuvo presidida por el Dr. Mario Ceroni Galloso, quien en su discurso memoria hizo un breve resumen de lo acontecido durante su gestión. A su tiempo, el nuevo Presidente de la Sociedad Química del Perú, Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre, agradeció a los asistentes e hizo una remembranza del sueño que persiguieron quienes fundaron nuestra Sociedad, así como de aquéllos, como el Maestro Juan De Dios Guevara Romero, por la dedicación que pusieron para llevarla adelante; finalmente agradeció al presidente y directivos salientes por entregarle una institución consolidada en el medio científico.



Desde estas páginas, el Comité Editor de la Revista felicita al nuevo Consejo Directivo de la Sociedad Química del Perú.

El Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre es un socio que siempre estuvo comprometido con el quehacer de la Sociedad Química, dando su valioso apoyo en todo lo que se le solicitara. Por ello, el éxito de su gestión se da por seguro.

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

Dr. Mario J. Molina (México)
Dra. Olga Lock Sing (Perú)
Dr. Antonio Monge Vega (España)
Dr. Lothar Beyer (Alemania)

SOCIOS CORRESPONDIENTES

Dr. Aiache, Jean-Marc (Francia)
Dr. Cea Olivares, Raymundo (México)
Dr. Chifa, Carlos (Argentina)
Dra. Cascales Angosto, María (España)
Dr. Del Castillo García, Benito (España)
Dr. De Simone, Francesco (Italia)
Dr. García-Herbosa, Gabriel (España)
Dr. Infante, Gabriel A. (Puerto Rico)
Dr. Joseph-Nathan, Pedro (México)
Dr. Mors, Walter B. (Brasil)
Dr. San Feliciano, Arturo (España)
Dr. Suwalski, Mario (Chile)
Dr. Vicente Pérez, Santiago (España)



III SIMPOSIO DE NANOTECNOLOGÍA

Del 16 al 18 de
Setiembre - 2015

En la ciudad de Lima