

RESERVA DE DERECHOS AL USO EXCLUSIVO DE TITULO No. 04-2018-070614032000-203

VIGENCIA 03/05/2018 A 03/05/2019

ACTUALIZACIÓN 01/01/2019

ISSN 2594-1925

a cargo de la FCITEC



RECIT

REVISTA DE CIENCIAS TECNOLÓGICAS

VOLUMEN 3 CAPÍTULO 1

ISSN: 2594-1925



FCITEC

Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología
Unidad Valle de las Palmas

2020

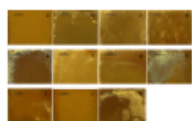
Enero-Abril



Vol. 3, Núm. 1 (2020)

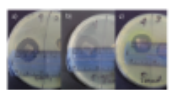
Tabla de contenidos

Artículos de Investigación



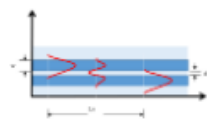
Preparación de materiales funcionalmente graduados por deposición electroforética
Carlos Saúl López-Roblero, Yadira Gochi-Ponce, Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán

[PDF](#)
1-9



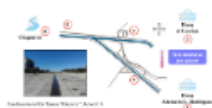
Preparación de películas mucoadhesivas de complejos de polielectrólitos para la liberación de diacetato de clorhexidina
Ayla Carolina Vea-Barragán, Nydia Alejandra Castillo-Martínez, Aracely Serrano-Medina, Eduardo Alberto López-Maldonado, Samuel Guillermo Meléndez-López, José Manuel Cornejo-Bravo

[PDF](#)
10-22



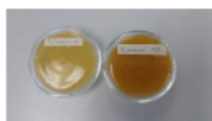
Diseño de guías de onda como biosensores
Norma Alicia Barboza-Tello, Luis Antonio Ríos-Osuna, Paúl Medina-Castro, Allen Alexander Castillo-Barrón, Irma Uriarte-Ramírez, Daniela Martínez-Plata, Miguel Alejandro Díaz-Hernández

[PDF](#)
35-43



Evaluación de compuestos bis-fluorofóricos en agua del río Tijuana
Marlon Cesar González-Joaquín, Christian A. Iñiguez-Figueroa, Xiomara Elizabeth Aguilar-Martínez, Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán, Marisela Martínez-Quiroz, Alejandro Huerta-Saquero

[PDF](#)
44-56



Quitosano como fungicida a partir de exoesqueleto de camarón
Cesar Armando Rios-Ruiz, Giselle Bojórquez Vejar, Arilí Cárdenas Robles, Josefina Mariscal Camacho, Araceli Celina Justo López, María Aylín Ninive Nito Carreño

[PDF](#)
57-62



RECIT

REVISTA DE CIENCIAS TECNOLÓGICAS

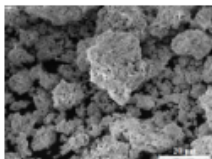
VOLUMEN 3 CAPÍTULO 1
 ISSN: 2594-1925



[Edificación sustentable y emisiones de CO2: análisis del transporte de arena en Tijuana y Tecate, B.C.](#)

Adriana Álvarez-Andrade, Alicia Ravelo-García

[PDF](#)
63-70



[Hidrocarburos C6-C10 a partir de polietileno residual](#)

Karla Michelle Manjarrez Amaya, Ulises Alejandro Villalón López, Miguel Avalos Borja, Juan Manuel Quintana Melgoza

[PDF HTML](#)
71-75

Artículos de Revisión

Tabla 10. Revisión de STI

Indicador	Valor	Indicador	Valor	Indicador	Valor
1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000
1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000
1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000
1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000
1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000	1000000000

[Trombosis venosa profunda en extremidades inferiores: revisión de las técnicas de diagnóstico actuales y su simbiosis con el aprendizaje automático para un diagnóstico oportuno](#)

María Berenice Fong-Mata, Everardo Inzunza-González, Enrique Efrén García-Guerrero, David Abdel Mejía Medina, Oscar Adrián Morales Contreras, Antonio Gómez-Roa

[PDF](#)
23-34



Preparación de materiales funcionalmente graduados por deposición electroforética

Preparation of functionally graduated materials by electrophoretic deposition

López-Roblero Carlos Saúl, Gochi Ponce Yadira^{ORCID}, Oropeza-Guzmán Mercedes
Teresita*^{ORCID}

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, Blvd. Industrial s/n col. Otay Tecnológico, Tijuana BC, México.

carlos.lopez18@tectijuana.edu.mx, oropezal@tectijuana.edu.mx

Autor de correspondencia: Dra. Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Industrial s/n col. Otay Tecnológico, Tijuana BC, México. E-mail: oropezal@tectijuana.edu.mx. ORCID: 0000-0001-7399-5529.

Recibido: 30 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 26 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 1 de Enero 2020

Resumen. - *El objetivo de este trabajo es desarrollar un recubrimiento superhidrofóbico y autoregenerable con la capacidad de proteger superficies de titanio y extender la vida útil tanto del metal como del recubrimiento. Mediante la técnica de deposición electroforética se crearon recubrimientos de dióxido de titanio con morfología y composición variable. Hasta el momento se han empleados dos técnicas para la fabricación de los recubrimientos superhidrofobicos: 1) Funcionalización de nanopartículas de TiO₂ (anatasa) con polidimetilsiloxano por irradiación UV y 2) Funcionalización de los depósitos electroforéticos con polidimetilsiloxano por UV. Los depósitos electroforéticos se prepararon variando el potencial aplicado y los tiempos de deposición, se observa que al utilizar potenciales menores los depósitos son más uniformes y homogéneos, se logra observar también que las grietas disminuyen significativamente con la disminución del potencial aplicado debido a que las partículas más pequeñas se depositan primero generando así un arreglo homogéneo en la superficie del metal altamente rugoso. Los depósitos fueron caracterizados por diferentes técnicas: FTIR, RAMAN, DLS, UV-vis de reflectancia difusa, AFM y FESEM.*

Palabras clave: Deposito electroforético; Corrosión; Material funcionalmente graduado; Superficie hidrofóbica; PDMS.

Abstract. - *The objective of this work is to develop a superhydrophobic and self-healing coating with the ability to protect metal surfaces and extend the useful life of both metal and coating. By means of the electrophoretic deposition technique, titanium dioxide coatings with variable morphology and composition were created. So far two techniques have been used for the manufacture of superhydrophobic coatings: 1) Functionalization of TiO₂ nanoparticles (anatase) with polydimethylsiloxane by UV irradiation and 2) Functionalization of electrophoretic deposits with polydimethylsiloxane by UV irradiation. The electrophoretic deposits vary the applied potential and the deposition times, they are observed that they are used, they are eliminated, the uniforms are uniform and homogeneous, they are minimized, they are reduced, they are diminished, they are diminished, they are diminished, they are increased, they are they increase, they increase, they increase, they decrease, they increase, they are deposited first, thus generating a homogeneous arrangement on the surface of the highly rough metal. All deposits were characterized by FTIR, RAMAN, DLS, UV-vis- Diffuse Reflectance, AFM y FESEM.*

Keywords: Electrophoretic deposit; Corrosion; Functionally graduated material; Hydrophobic surface; PDMS.



1. Introducción

Una de las temáticas que está llamado la atención de la sociedad científica y tecnológica son los materiales funcionales graduados ya que están diseñados con propiedades cambiantes en toda su estructura, con el objetivo de realizar un conjunto de funciones específicas [1]. Las propiedades de los materiales funcionalmente graduados estarán definidas en gran parte por el tipo de material o nanomaterial del cual estarán constituidos.

Los materiales semiconductores nanoestructurados han sido el foco principal de la investigación científica debido a su inusual óptica, química, fotoelectroquímica y propiedades electrónicas. Entre ellos, el dióxido de titanio nanocristalino (TiO_2) es uno de los óxidos más investigados debido a sus importantes aplicaciones en limpieza ambiental, fotocatalisis, celdas solares sensibilizadas por colorante y sensores de gas.

Dado que las películas de TiO_2 tienen propiedades anfílicas bajo la radiación ultravioleta (UV) y su naturaleza transparente, pueden usarse en diversos tipos de aplicaciones, como los materiales autolimpiantes y antiempañantes utilizados en automóviles, edificios y acristalamientos domésticos. Las películas de TiO_2 muestran hidrofobicidad y superhidrofilicidad en diferentes condiciones, y la humectabilidad puede cambiarse de forma reversible mediante la alternancia de la iluminación con luz ultravioleta de la superficie y el almacenamiento en la oscuridad [2].

Mediante el análisis de la estabilidad de dispersiones de TiO_2 y con la técnica de deposición electroforética se logró crear una superficie con un gradiente de rugosidad y porosidad elevados, lo cual nos permitió obtener una de las condiciones necesarias para lograr

una superficie superhidrofóbica con elevada rugosidad.

Para mejorar la repelencia al agua de los depósitos electroforéticos y las nanopartículas se utilizó un polímero lineal poli (dimetil siloxano), cuyas características principales son: baja tensión superficial (20 N/m), alta resistencia a la degradación química y a la fotodegradación y alta compatibilidad biológica con el ser humano [3].

Para combinar las propiedades y características del TiO_2 y del polidimetilsiloxano se anclaron las cadenas poliméricas individuales del PDMS en la superficie del TiO_2 por medio de enlaces covalentes de Ti-O-Si mediante el uso de irradiación UV, para lograr la funcionalización de los depósitos y nanopartículas de TiO_2 se irradió UV-C (254 nm) a los depósitos y nanopartículas de TiO_2 inmersos en polidimetilsiloxano con una intensidad de 9 mW/cm^2 durante 3 h, posteriormente se lavaron con abundante tolueno para eliminar el PDMS residual [4].

La técnica de deposición electroforética permite controlar estrictamente la rugosidad y porosidad del recubrimiento junto con las propiedades y característica del TiO_2 -PDMS. Los resultados muestran que se lograron las condiciones apropiadas para el desarrollo de un material hidrofóbico.

2. Metodología

El estudio de los materiales a depositar sobre un sustrato se iniciará preparando dispersiones de nanopartículas de TiO_2 comerciales y sintetizadas en el laboratorio. Los medios de dispersión se prepararán con solventes puros y mezclas que ayuden a mejorar la estabilidad de las dispersiones. Se utilizará surfactantes sintéticos.

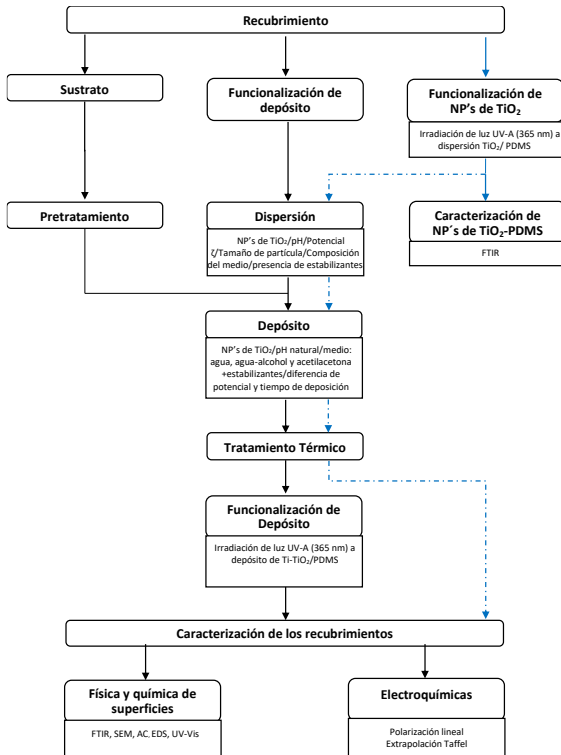


Figura 1. Esquema general de la metodología experimental

Para la preparación de dispersiones se utilizará la sonda de ultrasonido con sus respectivos accesorios como lo muestra la figura 2 a fin de lograr la estabilidad coloidal.



Figura 2. Preparación de dispersiones estables de TiO₂.

El sustrato sobre el cual se formaron los depósitos es básicamente Ti, siendo las dimensiones del electrodo de trabajo de 1 cm² y 3x3 cm² de área para el contraelectrodo, manteniendo una distancia entre ellos de 1 cm.

La caracterización de las dispersiones se hizo midiendo el potencial Z, el tamaño de partícula y la conductividad eléctrica.

La síntesis de TiO₂ se llevó a cabo por el método de hidrolisis y pectización reportado por Mahshid y col. [5]. Las nanopartículas de TiO₂ comerciales y sintetizadas y los depósitos fueron caracterizados por diferentes técnicas: FTIR, RAMAN, DLS, UV-vis de reflectancia difusa, AFM y FESEM.

Los recubrimientos se crearon por la técnica de deposición electroforética aplicando una diferencia de potencial eléctrico a los electrodos de titanio inmersos en la dispersión coloidal conformada por nanopartículas de TiO₂. La tabla 1 expone los parámetros de deposición y las características de las dispersiones

Tabla 1. Parámetros de deposición electroforética

Solvente	Estabilizante	Dimensión de electrodo		Deposición electroforética	
		Potencial eléctrico [V]	Tiempo [min]	Parámetros especiales aplicados	Concentración de TiO ₂ [mg/ml]
H ₂ O	CTAB SDS	10	60		1
		10	60		
		10	60		
H ₂ O/EtOH	CTAB SDS	5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	1
		5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	
		5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	
H ₂ O/IPA	CTAB SDS	10	60		10
		10	100		
		5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	
Acetilacetona	Yodo	2	75 s		10
		3	75 s		
		4	75 s		
		5	45 s	1V/s hasta llegar a 20 V	
		5	45 s	1V/s hasta llegar a 30 V	
		5	45 s	1V/s hasta llegar a 30 V y mantener durante 15 s	

2.1 Pretratamiento de los electrodos de titanio

Láminas de titanio con áreas de 1 cm² y 3 x 3 cm² fueron tratadas químicamente con ácido por inmersión en H₂SO₄ a 80 °C durante 90 minutos, posteriormente en HNO₃ a temperatura ambiente durante 15 minutos, concluyendo el



tratamiento químico se lavan con abundante agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.2 Funcionalización de depósitos de TiO₂

Se sumergieron los depósitos en PDMS (100 cStk), lo suficiente como para cubrir completamente la lámina, posteriormente se irradió con luz UV-C (9 mW/cm²) y se lavaron con abundante tolueno para eliminar el PDMS residual [4].

2.3 Funcionalización de nanopartículas de TiO₂

Se dispersaron nanopartículas de TiO₂ en THF usando agitación mecánica y una sonda de ultrasonido, a continuación, se agrega PDMS con agitación constante y posteriormente se deja evaporar el THF a temperatura ambiente. Logrado esto se prosiguió a irradiar con luz UV-C (9 mW/cm²) las nanopartículas dispersas en PDMS durante 3 horas. El TiO₂-PDMS fue redispersado en tolueno y centrifugado para eliminar el PDMS residual, se repitió por triplicado [4].

3. Resultados

3.1 Síntesis de TiO₂

La preparación de nanopartículas de TiO₂ se logró usando la técnica de hidrólisis y peptización [5], se obtuvieron tamaños de partículas del orden de los 3 nm, la determinación se realizó mediante análisis de dispersión de luz dinámica (DLS).

La fase resultante del TiO₂ fue anatasa [5] y se corroboró por espectroscopia de infrarrojo (IR). En la figura 3 se observa la caída de la señal de absorbancia entre 500 y 1000 cm⁻¹. Por otra

parte, también se observa una señal muy amplia de 3000 a 3500 cm⁻¹ que corresponde a los grupos OH del agua adsorbida en la superficie del TiO₂.

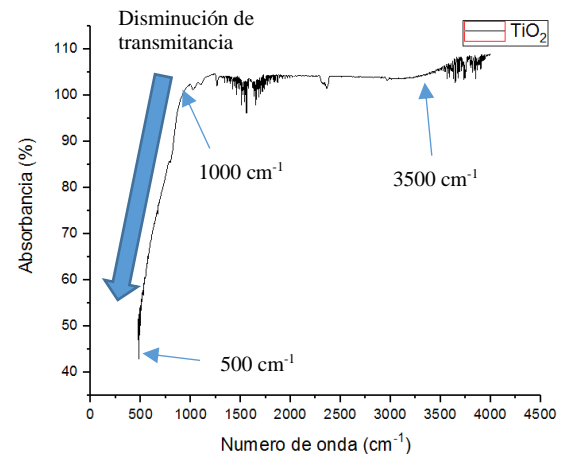


Figura 3. Espectro IR deTiO₂ sintetizado por la técnica de hidrólisis y peptización.

En cuanto a la determinación del “band gap” se utilizó la espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa. Se calculó el “band gap” por la ecuación de Kubelka-Munk obteniéndose 3 eV el TiO₂ sintetizado por el método de hidrólisis y peptización ver figura 4 [6]. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por otros autores, pero se puede observar que la síntesis por esta técnica abre una ventana de absorción un poco más amplia en el espectro visible de 430 – 550 nm.

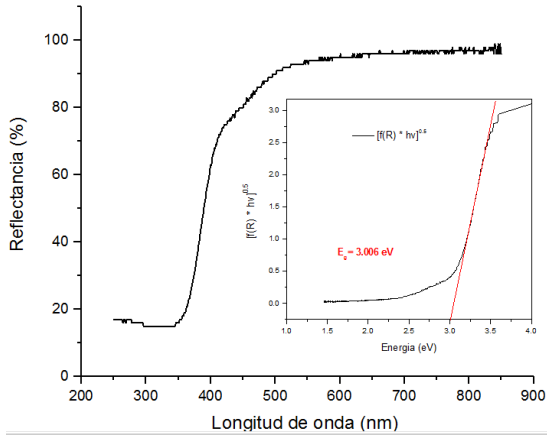


Figura 4. Determinación de “band gap” por UV-vis de reflectancia difusa para el TiO₂ sintetizado por la técnica de hidrólisis y peptización.

3.2 Pre-tratamiento de los electrodos de titanio

Los electrodos de titanio para deposición electroforética requieren de una elevada rugosidad como consecuencia de la eliminación de material en su superficie. Los resultados de la microscopia de fuerza atómica mostrados en la figura 5 indican un aumento en la rugosidad de la superficie del metal pasando de 120 a 1400 nm.

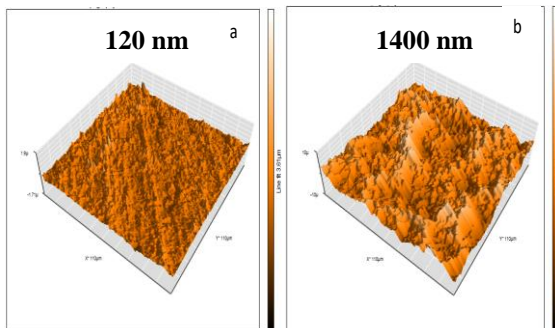


Figura 5. Análisis de rugosidad por AFM de los electrodos de titanio a) sin tratamiento y b) con tratamiento químico.

3.3 Análisis de la estabilidad coloidal de nanopartículas de TiO₂

Para el estudio de la estabilidad coloidal se prepararon soluciones de 1 mg TiO₂ en 100 ml de solvente (agua, etanol/agua e isopropanol/agua), para mezclas binarias la relación volumen/volumen fue de 9:1. El pH natural de las dispersiones fue de 5 y se modificó usando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a 1 M. Los gráficos 1, 2 y 3 indican que las medidas de potencial ζ al pH natural de la dispersión son suficientes para considerar que la dispersión es estable. Se observa también el efecto de la adición de estabilizantes, el carácter catiónico o aniónico determinarían la carga de la doble capa eléctrica, así como también la migración de las partículas hacia uno de los electrodos.

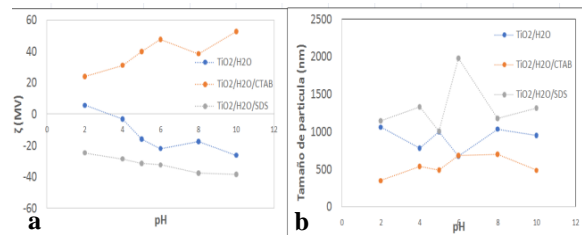


Gráfico 1. Dióxido de titanio (TiO₂) / agua desionizada a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

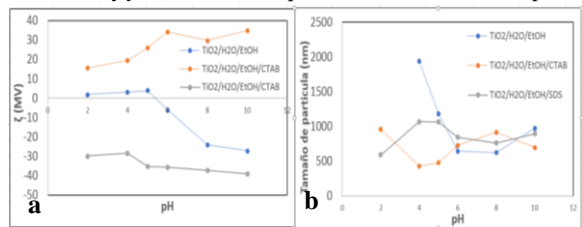


Gráfico 2. Dióxido de titanio (TiO₂) / Etanol a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

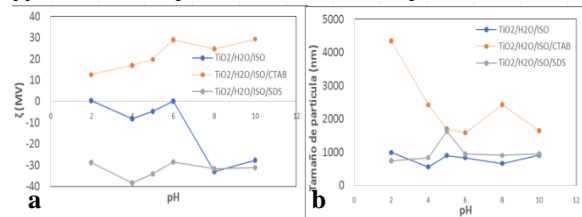


Gráfico 3. Dióxido de titanio (TiO₂) /Isopropanol con diferentes surfactantes a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.



En la figura 4 se presentan los resultados de las mediciones de luz dinámica pZ y tamaño de partícula de TiO_2 en los diferentes solventes. De estas mediciones se puede observar que el tipo de solvente tiene una ligera influencia en el pZ. En cuanto al tamaño de partícula el etanol promueve la aglomeración a pH menores a 6, indicando una posible gelificación del TiO_2 por efecto del pH.

En la figura 5 se comparan los resultados de pZ en presencia de CTAB (surfactante catiónico). Como se puede observar en la figura 5a los perfiles de pZ vs pH solo se desplazan a valores más positivos en función de la constante dieléctrica del solvente. En cuanto al tamaño de partícula se observa un efecto gelificante por parte del isopropanol en presencia de un surfactante catiónico y esta capacidad desaparece completamente para el etanol. Estos efectos se pueden deber a una competencia entre la depolarización provocada por el tipo de solvente y el surfactante catiónico que estabiliza los agregados por efecto estérico más que por efecto electrostático.

En la figura 6 se comparan los resultados de potencial ζ en presencia de SDS (surfactante aniónico). Como se puede observar en la figura 6 a los valores de potencial ζ son negativos y casi independientes del pH. El que presenta mayor variación es el perfil obtenido en agua. En cuanto al tamaño de partícula existe un efecto del pH escalonado presentando un máximo a pH 6 para agua, y a pH 5 para isopropanol. En el caso del etanol el tamaño de partícula mayor se presenta a pH 4.

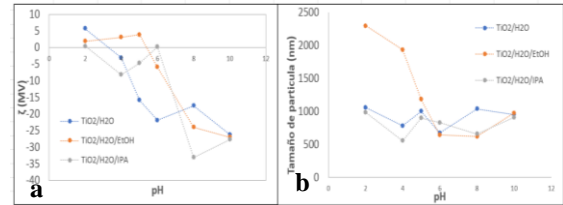


Gráfico 4. Dióxido de titanio (TiO_2) / diferentes solventes a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

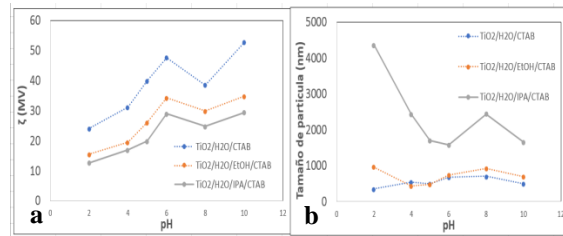


Gráfico 5. Dióxido de titanio (TiO_2) / diferentes solventes y CTAB a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

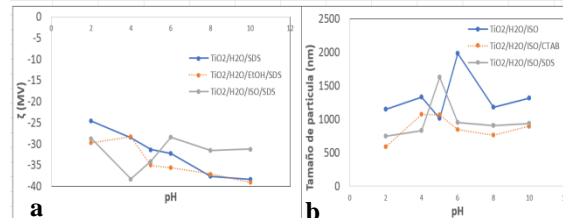


Gráfico 6. Dióxido de titanio (TiO_2) / diferentes solventes y SDS a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

3.4 Deposición electroforética de TiO_2

La deposición de TiO_2 en medio acuoso y/o mezclas binarias alcohol/agua presenta una tasa baja de deposición debido a la inferioridad de su potencial de hidrólisis comparado con los potenciales de celda aplicados. La figura 6 evidencia este fenómeno y su influencia en la adherencia y la masa depositada de TiO_2 . El efecto de la adición de estabilizantes sobre la tasa deposición es insignificante ya que se logra observar una pequeña mejora. En la figura 6 a), b) y j) no existe deposición, en a) y b) debido en parte a la ausencia de estabilizante y en j) por la baja conductividad de la dispersión, en contraste los mejores resultados fueron en e), h) y k)



atribuida a la presencia de estabilizantes y a la modificación del potencial aplicado y el tiempo de deposición, esta variación permite que las partículas más pequeñas migren con mayor facilidad y se depositen en un arreglo homogéneo.

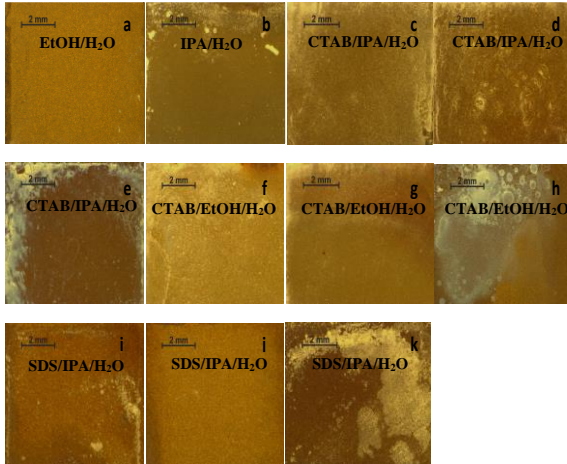


Figura 6. Electrodo de titanio recubierto con TiO_2 aplicando diferentes potenciales y tiempo de deposición: **a), b), c), d), f), g), i) y j)** 10 V y 1 h y **e), h) y k)** 5 V y 30 minutos posteriormente se aumentó a 1V/min hasta llegar a 10 V y se mantuvo durante 25 min.

La tasa baja de deposición es atribuida a la generación de burbujas durante el proceso de hidrólisis del agua que no permite que las partículas se adhieran a la superficie del electrodo.

Para eliminar los tiempos de deposición prolongados y la tasa baja de deposición se decidió cambiar de solvente y usar acetilacetona por su baja constante dieléctrica y yodo molecular como electrolito para el transporte de carga eléctrica [7]. Para esta técnica los resultados son muy diferentes ya que se logró depositar una cantidad de masa superior a las deposiciones acuosas. La figura 6 muestra una tendencia lineal en la masa depositada tal y como lo indica la ecuación de Hamacker:

$$m = C_s \mu S E t \quad (1)$$

Esta ecuación relaciona la masa depositada, m (g), con propiedades de suspensión, como concentración de suspensión, C_s (g cm^{-3}) y movilidad electroforética, μ ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$), con las condiciones físicas y eléctricas impuestas en el sistema como campo eléctrico, E (V cm^{-1}), área de deposición, S (cm^2), y tiempo de deposición, t (s) [8].

En la Figura 7 se muestran los depósitos electroforéticos variando el potencial aplicado y los tiempos de deposición, se observa que al utilizar potenciales menores los depósitos son más uniformes y homogéneos, se logra observar también que las grietas disminuyen significativamente con la disminución del potencial aplicado debido a que las partículas más pequeñas se depositan primero generando así un arreglo homogéneo en la superficie del metal altamente rugoso. En la figura 7 (c) se observa un depósito homogéneo y casi libre de grietas por otro lado en la figura 7 (g) las grietas formadas en el depósito son consecuencia de partículas de gran tamaño depositadas en el electrodo.

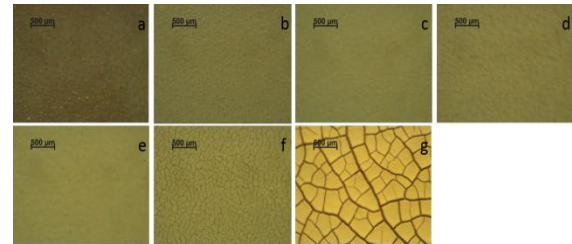
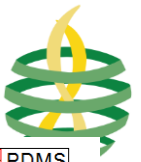


Figura 7. Electrodo de titanio recubierto con TiO_2 aplicando diferentes potenciales y tiempo de deposición: **a)** 2 V y 75 s, **b)** 3 V y 75 s, **c)** 4V y 75 s, **d)** 5 V y 75 s, **e)** 5 V y 45 s posteriormente se aumentó a 1V/s hasta llegar a 20 V, **f)** 5 V y 45 s posteriormente se aumentó a 1V/s hasta llegar a 30 V, **g)** 5 V y 45 s posteriormente se aumentó a 1V/s hasta llegar a 30 V y se mantuvo durante 15 s.

3.5 Funcionalización de nanopartículas de TiO_2

Los espectros FTIR de las nanopartículas y depósitos de TiO_2 -PDMS mostrado en la figura



8 y 9 indican la presencia de PDMS, se observa los estiramientos vibracionales del enlace Si-C en 1259 cm^{-1} y Si-O-Si en 1000 y 1090 cm^{-1} así como también el espectro característico del TiO_2 en fase anatasa el cual presenta una disminución en la transmitancia 500 a 1000 cm^{-1} a excepción de los depósitos, lo que presume el probable anclaje de las cadenas poliméricas de PDMS a la superficie del TiO_2

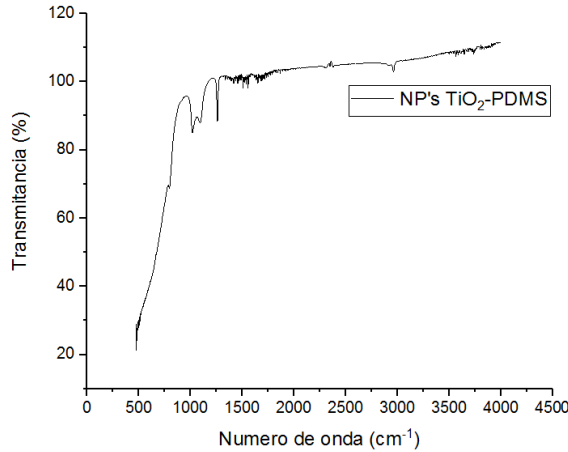


Figura 8. Señal de IR de nanopartículas de TiO_2 comerciales funcionalizadas con PDMS por irradiación UV (9 mW/cm^2).

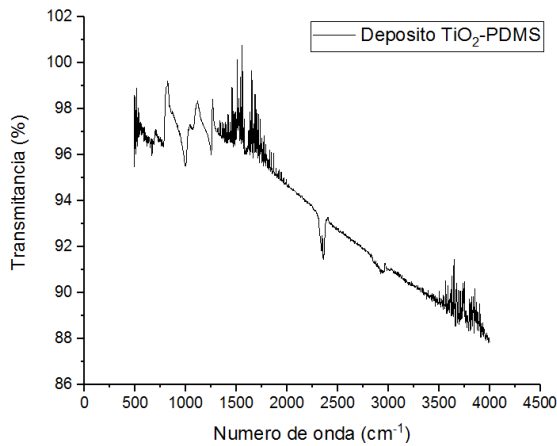


Figura 9. Espectro IR de depósito de TiO_2 funcionalizado con PDMS.

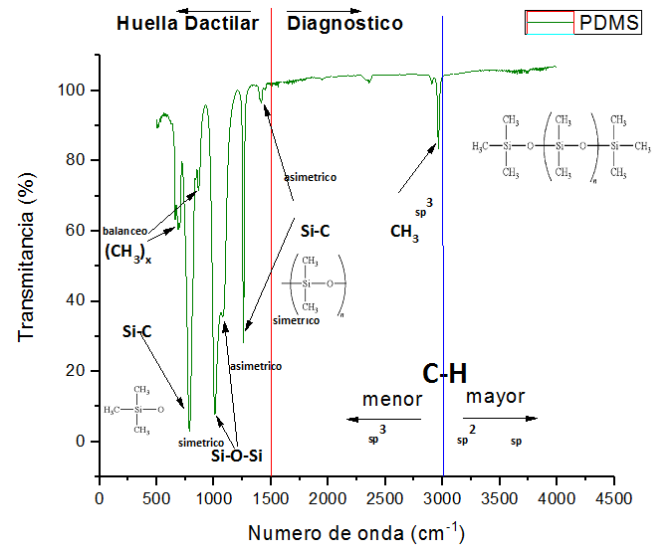


Figura 10. Análisis del espectro FTIR de las señales características del polidimetilsiloxano (PDMS) con terminación trimetil siloxano.

Las señales más significativas y de mayor importancia mencionadas previamente en contraste con el análisis de cada una de las señales del material polimérico demuestra la presencia del PDMS en las nanopartículas de TiO_2

4. Conclusiones

Se logró crear un depósito uniforme, homogéneo y libre de grietas dispersando TiO_2 en acetilacetona usando como electrolito soporte yodo molecular, esta metodología y aplicando pequeños voltajes en tiempos cortos permitió que las partículas más pequeñas migren hacia el electrodo de trabajo y se depositen en un arreglo homogéneo, por otro lado al aplicar un barrido de potencial de 1 V/s permite que este arreglo homogéneo permanezca a su vez que facilita la creación de una superficie rugosa debido a que las partículas de mayor tamaño se van depositando. Los resultados de la espectroscopia UV visible de reflectancia difusa indican un aumento en la región del espectro visible. este resultado es



favorable ya que el depósito de TiO₂ del cual estará constituido el recubrimiento estará expuesto a la intemperie y mejorará su actividad fotocatalítica. Los espectros FTIR demuestran la presencia de PDMS en las nanopartículas y los depósitos electroforéticos, el cual es favorable en el aumento de la repelencia al agua del recubrimiento y por ende en la mejora de la protección anticorrosiva.

Referencias

- [1] R. M. Mahamood and E. T. Akinlabi, “Types of Functionally Graded Materials and Their Areas of Application,” in *unctionally Graded Materials. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, 1st ed., C. P. Bergmann, Ed. Rio Grande do Sul, Brazil: Springer, Cham, 2017, pp. 9–21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53756-6_2.
- [2] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, “Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 251–254, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.015>.
- [3] J. C. Lötters, W. Olthuis, P. H. Veltink, and P. Bergveld, “The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 7, no. 3, pp. 145–147, 1997. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/7/3/017>.
- [4] S. Wooh and H.-J. Butt, “A Photocatalytically Active Lubricant-Impregnated Surface,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 18, pp. 4965–4969, Apr. 2017. <https://doi.org/10.1002/anie.201611277>.
- [5] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, no. 1, pp. 296–300, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040>.
- [6] J. H. Nobbs, “Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance,” *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 15, no. 1, pp. 66–75, Jun. 1985. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x>.
- [7] S. Okamura, T. Tsukamoto, and N. Koura, “Fabrication of Ferroelectric BaTiO₃ Films by Electrophoretic Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. Part 1, No. 9B, pp. 4182–4185, 1993. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.32.4182>.
- [8] J. H. Dickerson and A. R. Boccaccini, “Fundamentals of Electrophoretic Deposition,” in *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, 1st ed., J. H. Dickerson and A. R. Boccaccini, Eds. New York, NY: Springer, 2012, pp. 3–128. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9730-2>.



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:







Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)



Preparación de películas mucoadhesivas de complejos de polielectrólitos para la liberación de diacetato de clorhexidina

Preparation of Mucoadhesive Films of Polyelectrolyte Complexes for the Release of Chlorhexidine Diacetate

Vea-Barragán Ayla Carolina¹ , Castillo-Martínez Nydia Alejandra² , Serrano-Medina Aracely³ , López-Maldonado Eduardo Alberto¹ , Meléndez López Samuel Guillermo¹ , Cornejo-Bravo José Manuel¹ 

¹ Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Unidad Otay, Tijuana, Baja California, México.

² Centro de Ciencias de la salud, Unidad Valle de las Palmas, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Baja California, México. Blvd. Universitario No. 1000, Valle San Pedro. CP: 21500

³ Facultad de Medicina y Psicología, Universidad Autónoma de Baja California, Unidad Otay, Tijuana, Baja California, México

Autor de correspondencia: Cornejo-Bravo José Manuel, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Unidad Otay, Tijuana, Baja California, México, jmcornejo@uabc.edu.mx clave ORCID 0000-0002-0013-8937.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 10 de Enero del 2020 **Publicado:** 15 de Enero del 2020

Resumen. - Las películas de complejos de polielectrólitos pueden ser un vehículo para liberación controlada de fármacos en la cavidad oral, buscando la interacción de la película con el epitelio de la mucosa bucal, dado que con el fenómeno de bioadhesión se logra la retención del sistema en el sitio deseado para la liberación. En el presente trabajo se desarrolló un sistema de liberación usando polímeros polielectrólitos de carga opuesta que forman películas por complejación iónica. Las películas fueron cargadas con diacetato de clorhexidina para el tratamiento de infecciones bucales. Se empleó el método evaporación de solvente para la preparación de las películas, conteniendo goma arábiga y quitosano (1:1) y Noveon AA-1® 2% (p/v), este último se incluyó por sus propiedades mucoadhesivas. Se prepararon películas con las mismas proporciones de polímeros, pero agregando diacetato de clorhexidina disuelto en etanol 2% w/v, previo a la evaporación del disolvente para la formación de las películas. Los estudios de hinchamiento muestran que las películas se hinchan en soluciones que simulan las condiciones de pH bucal. Las películas cargadas con el fármaco liberan in vitro, más del 90 % del fármaco en 24 horas. Las pruebas microbiológicas mostraron que las películas cargadas con diacetato de clorhexidina inhiben el crecimiento *E. coli* y *P. aeruginosa*, en las pruebas de sensibilidad estandarizadas. Las películas estudiadas muestran características adecuadas para la liberación de diacetato de clorhexidina, demostrando la inhibición del crecimiento de microorganismos patógenos por lo que tiene potencial para utilizarse en el tratamiento de pacientes con infecciones bucales tales como gingivitis y enfermedad periodontal.

Palabras clave: Películas polielectrolíticas; Mucoadhesion; Diacetato clorhexidina.



Abstract. - *Polyelectrolyte complex's films can be a vehicle for the controlled release of drugs in the oral cavity, seeking the interaction of the film with the epithelium of the buccal mucosa. The bioadhesion phenomenon is the retention of the system at the desired site to achieve liberation. In the present work, a release system was developed using polyelectrolyte polymers of opposite charge that form films by ionic complexation. The films were loaded with chlorhexidine diacetate for the treatment of oral infections. The solvent evaporation method was used for the preparation of films, containing arabic gum and chitosan (1: 1) and Noveon AA-1® 2% (w/v), which was included for its mucoadhesive properties. The films were prepared with the same proportions of polymers but adding chlorhexidine diacetate dissolved in ethanol 2% (w/v), before the evaporation of the solvent for the formation of the films. Swelling studies shows that films swell in solutions that simulate oral pH conditions. The films loaded with the drug release in vitro more than 90% of the drug in 24 hours. Microbiological tests showed that films loaded with chlorhexidine diacetate inhibit the growth of E. coli and P. aeruginosa in standardized sensitivity tests. The films studied show suitable characteristics for the release of chlorhexidine diacetate, demonstrating the inhibition of the growth of pathogenic microorganisms, so they have potential to be used in the treatment of patients with oral infections such as gingivitis and periodontal disease.*

Keywords: Polyelectrolyte films; Mucoadhesion; Chlorhexidine diacetate.

1. Introducción

Dentro de las últimas décadas se ha puesto en atención la ruta bucal transmucosa como una nueva alternativa para la administración de fármacos. La ruta bucal ofrece diversas ventajas como: su alta aceptación por el paciente, alta vascularización y poca actividad enzimática, así como evitar el efecto de primer paso y mejorar la biodisponibilidad del fármaco [1].

El propósito de esta ruta es mantener una liberación bucal óptima por lo que requiere que los dispositivos contengan propiedades bioadhesivas para prologar la unión con la mucosa oral. Para este objetivo se han empleado polímeros bioadhesivos y estos deben exhibir una buena adhesión hacia la mucosa y buena flexibilidad en sus cadenas poliméricas [2]. Dentro de esta ruta bucal se ha ideado diferentes formas farmacéuticas como: tabletas, películas, cremas, soluciones viscosas, sprays, microsuspensiones y nanosuspensiones,

utilizando polímeros bioadhesivos como excipientes con y liberando un fármaco de interés [3]–[8].

Longer y Robisson definen como bioadhesión/mucoadhesión como la propiedad de una macromolécula natural o sintética de adherirse a la superficie mucosa o epitelial [9]. Los polímeros mucoadhesivos pueden ser naturales como el quitosano (QT) y goma arábica (GA) o sintéticos como el poliácido acrílico o sus derivados [10]. Sin embargo, los polímeros naturales han captado la atención en el uso de sistemas de liberación debido a sus ventajas como las económicas, no tóxicos, potencialmente compatibles y degradación bajo condiciones fisiológicas [11].

El quitosano es un producto de la quitina, un polisacárido natural, es mayormente encontrado en el exoesqueleto de los crustáceos, insectos y hongos. Es un polisacárido compuesto



de glucosamina y N-acetil glucosamina. Las unidades de la cadena biopolimérica dependen del método de preparación vía entrecruzamiento aleatorio N (1- 4) o distribuidos en bloques a través de la derivatización de quitina a quitosano. Este último es de sumo interés ya que es biocompatible, no tóxico y mucoadhesivo [12], [13].

La goma arábiga (GA) está compuesta por polisacáridos como cadena principal contiene galactano y está ligeramente ramificada con galactosa y arabinosa [14]. GA es un polielectrólito débil debido a los grupos carboxílicos que son responsables de la carga negativa a valores de pH arriba de 2.216. GA es ampliamente usada en distintas aplicaciones debido a su alta solubilidad y baja viscosidad a altas concentraciones, posee buenas propiedades emulsificantes y microencapsulantes [15].

La mezcla de cargas opuestas de policationes y polianiones en solución resulta en la formación de complejos polielectrólitos por interacción iónica [16]. Esto tiene ventajas sobre el método normal de polimerización ya que se puede evitar el uso de agentes reticulantes que se tratan de eliminar con solventes y esto puede ser evitado usando preparando complejos polielectrolíticos [17].

Las enfermedades periodontales son un grupo de condiciones infecciosas e inflamatorias incluyendo la gingivitis que afecta la estructura de soporte de los dientes. Estas enfermedades ocurren cuando la bacteria de la placa dental

invade el tejido circundante y existe una acumulación de placa en el margen gingival induciendo a una respuesta inflamatoria. El resultado es una formación de bolsas entre la gingiva y el diente que hace el ambiente perfecto para que se desarrolle el crecimiento de una bacteria responsable de la enfermedad [18]. Uno de los tratamientos para esta enfermedad periodontal es el uso de clorhexidina en solución ya que es un agente antimicrobiano de amplio espectro y es también ampliamente usado dentro de los tratamientos dentales contra la formación de placa y enfermedad en la cavidad givigival [19].

Se propone como objetivo de este trabajo crear películas mucoadhesivas con los polielectrólitos de quitosano (QT) y goma arábiga (GA), incluyendo policarbofil Noveon AA-1, cargados con diacetato de clorhexidina (Clx), ya que este tipo de formulación puede retenerse en la mucosa oral ayudando a prolongar la terapia medicamentosa hacia el paciente con la enfermedad periodontal.

2. Metodología

2.1 Materiales

Los químicos utilizados fueron: quitosano (bajo peso molecular), goma arábiga, policarbofil Noveon AA-1 (PC), ácido acético, etanol, diacetato de clorhexidina al 99% de pureza y fosfato monobásico de potasio, se emplearon con grado reactivo y obtenidos de Sigma Aldrich.



2.2 Preparación de películas con diacetato de clorhexidina

La preparación de las películas se llevó a cabo por el método de evaporación de disolvente, para este proyecto se utilizaron polímeros bioadhesivos que fueron dispersados en diferentes disolventes dependiendo de sus propiedades. Se preparó películas que contenía la siguiente proporción de goma arábica y quitosano (1:1), estos polímeros se disolvieron en agua y ácido acético glacial al 1% (p/v) respectivamente, seguidamente se disolvió el diacetato de clorhexidina en etanol 2% (p/v) en el volumen final de la preparación. Posteriormente la preparación se homogenizó a 5000 rpm por 10 minutos, a continuación, se vacía en moldes de vidrio y se deja secar por 48 horas a 40 °C. Una vez seca la mezcla se corta en cuadros de 1 cm².

2.3 Caracterización de películas polielectrolíticas

2.3.1 Prueba de grado de hinchamiento de películas

Los estudios de grado de hinchamiento se efectuaron de la siguiente manera: Se pesó las películas secas individualmente en la balanza analítica (Pioneer Ohaus modelo PX224) y se colocaron en 50 mL de diferentes soluciones buffer (pH 2 al 9) se mantuvo la temperatura a 37 ± 0.1 °C. Después de 24 horas se pesaron de removiendo el exceso de solución. Se calculó el grado de hinchamiento por diferencia de pesos con la siguiente ecuación:

$$Q = (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

Dónde:

W₀: Peso seco de la película

W₁: Peso de la película 24 horas sumergido en la solución.

2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Se registraron los espectros de reflectancia total atenuada infrarrojo de la transformada de Fourier de los componentes individuales de la película y el fármaco comparándose con la película cargada con fármaco, utilizando un espectrómetro Thermo Scientific modelo Nicolet iS5 con 16 escaneos, tomadas en el rango de 4000-550 cm⁻¹.

2.4 Liberación de fármaco

La cinética de liberación del fármaco se evaluó colocando las películas en 100 mL de buffer de fosfatos pH 6.8 en un baño con temperatura y oscilación (VWR® modelo 1217) a 50 rpm de oscilación a 37 °C se colectaron muestras a diferentes tiempos de muestreo (0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 4, 8, 12 y 24 horas), reponiendo el volumen de medio retirado. Las muestras se analizaron por espectrofotometría UV-Vis a 254 nm. Este procedimiento se realizó por triplicado.

2.5 Pruebas antimicrobianas

Se utilizó la Guía estandarizada para levaduras [20].

Las películas con fármaco se colocan en la superficie de una placa de agar



Sabouraud-dextrosa con azul de metileno y un inóculo de:

- *Candida albicans* ATCC 90028
- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

con concentración equivalente al estándar de turbidez McFarland 0.5. Las placas se incuban a 35 ± 2 °C durante 24 horas. Se mide el diámetro del halo de inhibición a las 24 horas. Las zonas de inhibición se interpretan de acuerdo a la concentración mínima inhibitoria (CMI) de las tablas que se encuentran en la guía M44-A3.

Guía estandarizada para bacterias aerobias [21]

Las películas con fármaco se colocan en la superficie de una placa de una placa de agar Mueller Hinton inoculada con una suspensión bacteriana de las cepas de referencias:

- *Escherichia coli* ATCC 25922
- *Enterococcus faecalis* ATCC 29212
- *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 29853

Con concentración equivalente al estándar de turbidez McFarland 0.5. Las placas se incuban a 35 ± 2 °C durante 16 a 18 horas. Se mide el diámetro del halo de inhibición después de la incubación de 24 horas. Las zonas de inhibición se interpretan de acuerdo a la concentración mínima inhibitoria (CMI) de las tablas que se encuentran en las tablas de la misma guía.

2.6 Prueba de bioadhesión

El experimento de bioadhesión se llevó a cabo usando el texturómetro CT3 Brookfield Texture Analyzer (Middleboro, MA, USA) con una celda de carga de 250 N con el anillo de mucoadhesión, usando mucosa intestinal de conejo fresca como la mucosa de prueba [10]. El pH de la solución fue equilibrado a 37 ± 0.1 °C utilizando buffer de fosfatos pH 6.8. Las películas fueron adheridos a la sonda de prueba usando cinta doble cara adhesiva, antes que la película hiciera contacto con el tejido se dejó 30 segundos como tiempo de contacto a 1 N y la sonda baja hacia la mucosa a una velocidad de 1 mm/s^{-1} [22].

Los experimentos fueron repetidos por triplicado midiendo la fuerza de desprendimiento de las películas mucoadhesivos y el trabajo de adhesión. Se utilizaron tabletas de HPMC KM4 de 200 mg, siguiendo el mismo protocolo de las películas, como sistema mucoadhesivo con fines de comparación.

3 Resultados y Discusiones

3.1 Preparación de las películas con diacetato de clorhexidina

La Figura 1 muestra una película de complejos polielectrólitos con una apariencia uniforme, semitransparentes de color ligeramente ámbar. Una vez terminado el tiempo de secado en el horno las películas obtenidas se recortaron en cuadros de 1 cm^2 para su próximo análisis.

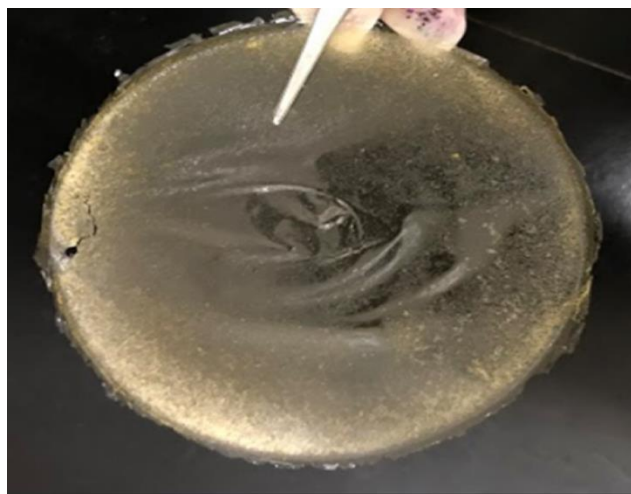


Figura 1. Películas de GA-QT-PC con diacetato de clorhexidina, antes de recortarse en cuadros de 1 cm².

3.2 Prueba de grado de hinchamiento de películas

En la Figura 2 se observa el comportamiento de hinchamiento de las películas preparados con respecto al pH no obtuvimos hinchamiento en pH 2 al 5, ya que estas películas lograron disolverse en estas soluciones amortiguadoras. Sin embargo, se observa un notable hinchamiento en el

pH 6 hasta el pH 9. La importancia de que la película contengan un grado de hinchamiento porque de esta manera las cadenas poliméricas pueden interactuar con las proteínas contenidas en la mucosa bucal [23] además que estas películas muestran un buen hinchamiento en el pH 6 ya que es el que se acerca al pH fisiológico bucal (pH 6.8) y esto permitirá la difusión de los solutos contenidos en la película.

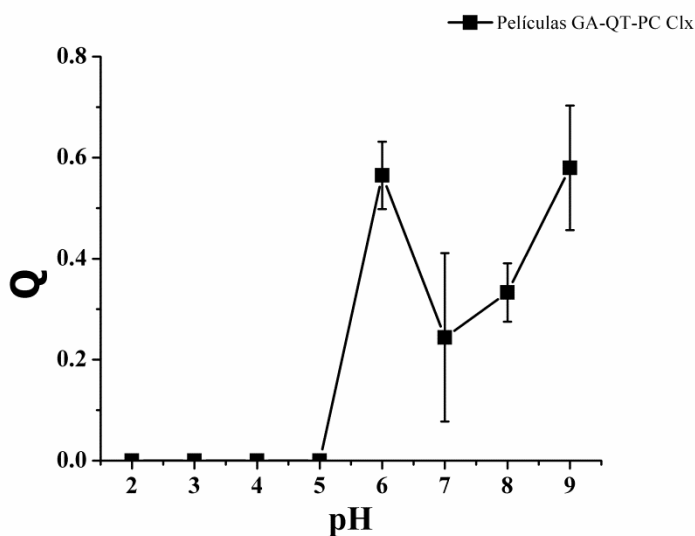


Figura 2. Grado de hinchamiento contra pH de las películas GA-QT-PC Clx.



3.3 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)

En la Figura 3 se observan las espectroscopias infrarrojas de los diferentes componentes de la película, así como del fármaco y la película cargada con diacetato de clorhexidina. Obteniendo las señales características para goma arábiga de los grupos O-H, C-H, y C-O: 3276, 2891, 1590 y 1361 cm^{-1} respectivamente. En el espectro de infrarrojo de quitosano (Fig. 3B) se muestran los estiramientos de las señales de los grupos funcionales principales N-H, C-N y C-O: 1641, 1363 y 1015 cm^{-1} . Para el compuesto PC Noveon AA-a (Fig. 3C) se detectaron las principales señales a 1679 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de C=O y 1447 cm^{-1} el pico de flexión de CH_2 . En el espectro de infrarrojo para diacetato

de clorhexidina (Fig. 3D) se muestran los principales picos a 3298, 2896 estos pertenecen a los estiramientos N-H y C-H respectivamente y a 1598 cm^{-1} la señal de doblamiento para N-H.

Finalmente se muestra el espectro de la película cargado con el fármaco donde se encuentran las señales 3257 y 2896 cm^{-1} que pertenecen al estiramiento de los grupos O-H y C-H. Se muestra la señal de doblamiento del grupo amino a 1626 cm^{-1} y el pico de flexión de CH_2 a 1010 cm^{-1} . Se observa la señal de la flexión N-H de la amina desplazada hacia la derecha lo que se sugiere es que este grupo amino pertenece al fármaco. Existe en la literatura reportes que este desplazamiento puede ser la formación de complejo entre el quitosano y la goma arábiga por interacción electrostática [15].

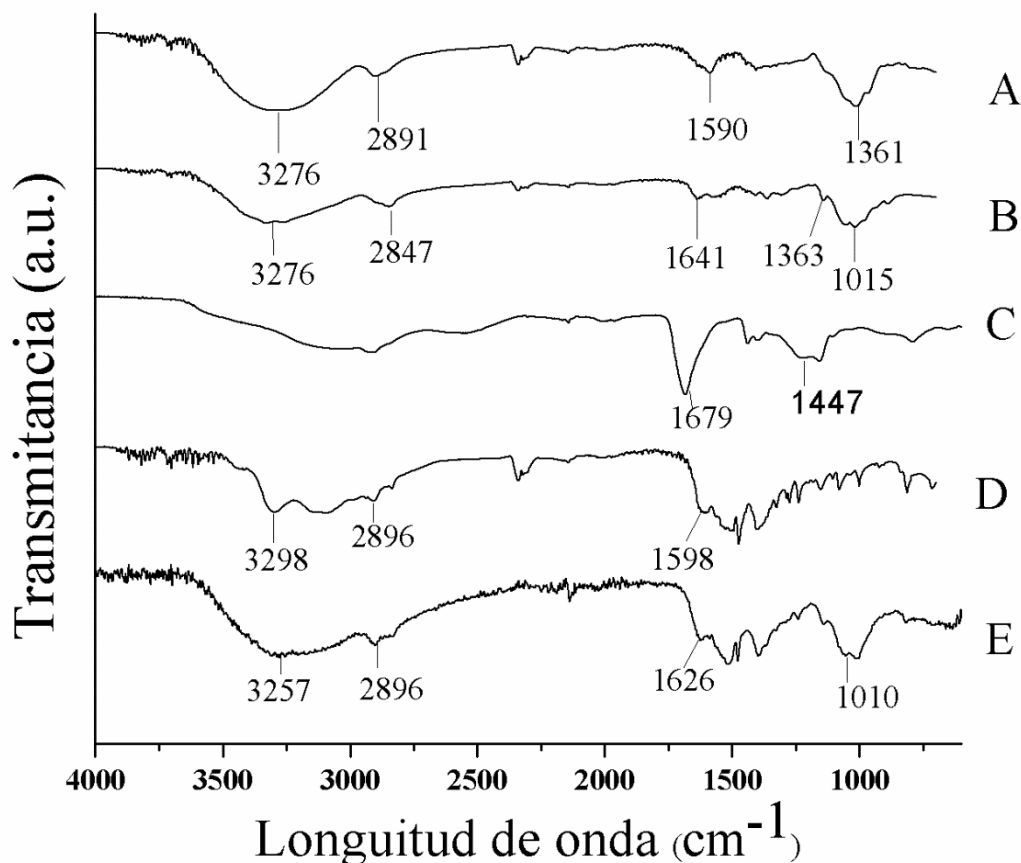


Figura 3. Espectroscopia de infrarrojo: A) Goma arábica, B) Quitosano, C) PC Noveon AA-1, D) Diacetato de clorhexidina y E) Película de GA-QT-PC Clx.

3.4 Liberación de fármaco

Se realizó la prueba de liberación de fármaco para las películas que contienen 2% de diacetato de clorhexidina. En la Figura 4 observamos que en las primeras 3 horas el fármaco se logra liberar el 60% y continua hasta su completa liberación a las 12 horas, demostrando una liberación sostenida del fármaco lo cual es muy bueno para

nuestros propósitos de un sistema de liberación del fármaco. El trabajo de Juliano et. al [24] en el cual se preparan films de alginato con HPMC KM4 y clorhexidina, el comportamiento de la liberación de clorhexidina se obtiene en un 90% de fármaco liberado en un periodo de 3 horas mientras en este sistema presentado se libera por mayor tiempo de manera sostenida.

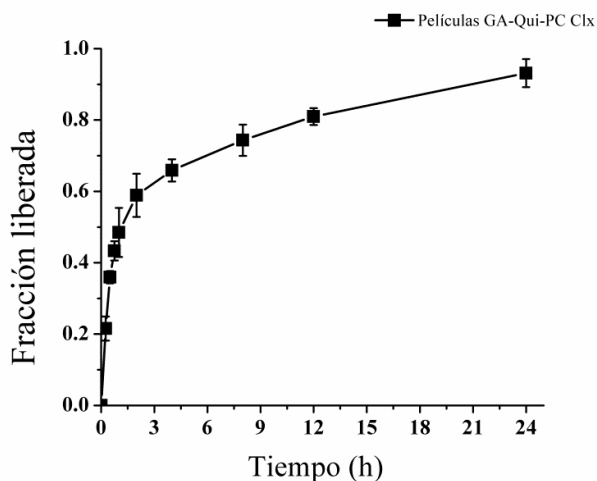


Figura 4. Fracción liberada contra el tiempo de diacetato de clorhexidina

3.5 Pruebas antimicrobianas

Se ejecutaron las pruebas de sensibilidad antimicrobianas como se describen anteriormente. En la Figura 5 se muestra los resultados de halo de inhibición de 25 mm para *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (a) y 31 mm para *Candida albicans* ATCC 14053 (b).

Mientras que en la Figura 6 se muestran los resultados de halo de inhibición a las bacterias anaerobias: Halo de inhibición 23 mm para *Escherichia coli* ATCC 25922, 29 mm para *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 y 22 mm para *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 29853.

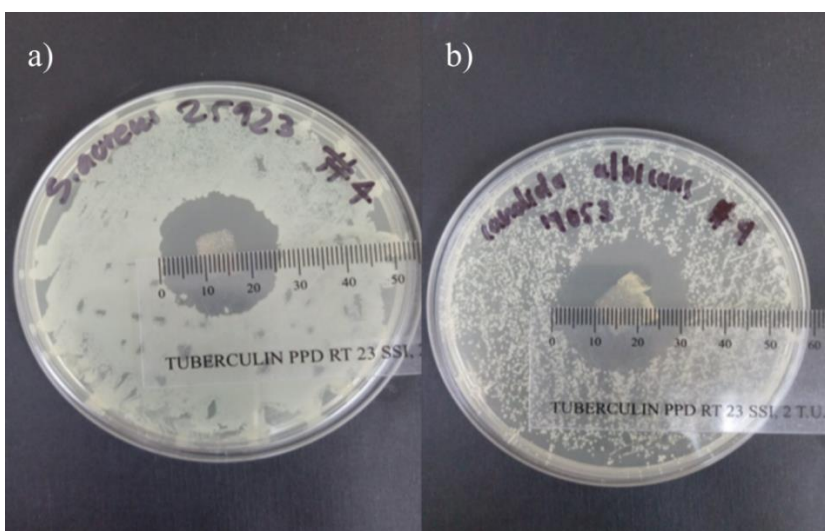


Figura 5. Se muestra el resultado de las pruebas para levaduras: a) *Staphylococcus aureus* b) *Candida albicans*.

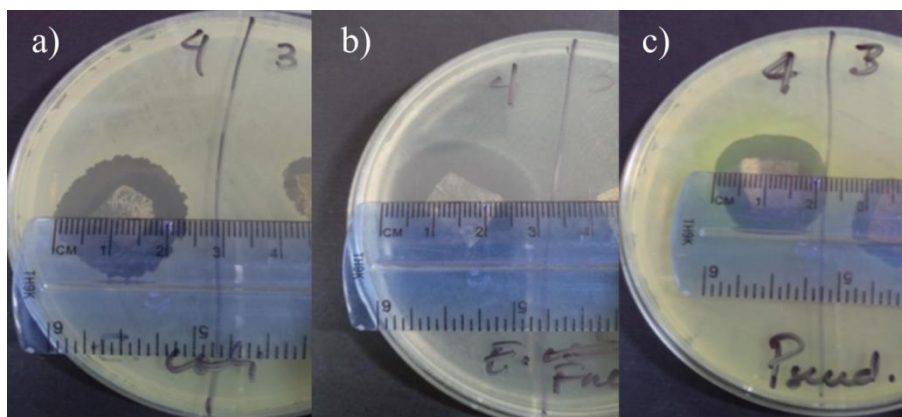


Figura 6. Se muestra el resultado de las pruebas para bacterias anaerobias con las cepas: a) *Escherichia coli* b) *Enterococcus faecalis* c) *Pseudomonas aeruginosa*.

3.6 Prueba de bioadhesión

La bioadhesión se define como la unión de una macromolécula natural o sintética hacia un epitelio y esta unión puede prolongarse por distintas interacciones tales como las electrostáticas y formación de puentes de hidrógeno [25]. Si bien el mecanismo de bioadhesión es dividido por lo general en dos estados: el de contacto y consolidación. El primer estado es el que la macromolécula hace contacto con la membrana mucosa, se extiende y comienza a hincharse iniciando una profunda unión en el mucus. En el estado de consolidación es cuando el material bioadhesivo es activado por la presencia de humedad. La humedad plastifica el sistema y permite que las moléculas mucoadhesivas se relajen y se unan por fuerzas van der Waals y puentes de hidrógeno a la mucosa [26], [27].

La fuerza de desprendimiento se define como la fuerza máxima que se quiere para producir una fractura entre la película o tableta de la mucosa (polímero/mucosa), mientras que el

trabajo de adhesión es el área bajo la curva de fuerza/distancia y representa la energía requerida para separar dos sistemas [28], [29]. Se realizó la prueba de bioadhesión obteniendo los siguientes resultados de fuerza de desprendimiento (N) y trabajo de adhesión (mJ). Las tabletas preparadas con HPMC KM4: 0.44 N y 13.58 mJ respectivamente. Mientras los resultados de la prueba de bioadhesión para las películas preparadas fue 2.04 N y 30.31 mJ.

Se obtuvo mayores valores de bioadhesión para las películas preparadas que para las tabletas preparadas con HPMC KM4. Se seleccionó HPMC como referencia por ser un mucoadhesivo bien conocido. Los resultados indican una mejor capacidad mucoadhesiva de las películas estudiadas en este trabajo que las tabletas usadas como referencia, esto podría deberse no solo a la capacidad mucoadhesiva de los materiales que componen la película sino a ser una estructura delgada de fácil hidratación.



4. Conclusiones

Se obtuvieron películas en forma de complejos polielectrólitos de quitosano, goma arábica y policarbofil (Noveon AA-1) cargados con diacetato de clorhexidina. Se obtuvo un grado de hinchamiento considerable entre pH 6 y pH 7 lo cual es adecuado para la mucoadhesión y liberación de fármaco. En el análisis de los espectros de FTIR se demuestra la formación de complejos polielectrólitos e interacción entre los polímeros-fármaco. En la prueba de liberación de fármaco se logró la liberación completa de diacetato de clorhexidina en 12 horas. Se demostró que las películas tienen la propiedad antimicrobiana y antifúngica debido al fármaco, y por lo tanto pueden ser efectivos contra la formación de bacterias anaerobias y levaduras que se producen debido a la enfermedad periodontal. Se demostraron las propiedades bioadhesivas de las películas comparado con tabletas de HPMC KM4. Las películas preparadas en forma de complejos poseen buenas características para continuar su estudio en pruebas *in vivo*.

Agradecimientos

Trabajo apoyado por la 20va Convocatoria Interna de Apoyo a Proyectos de Investigación UABC (3900) y del Apoyo para el Fortalecimiento de los Cuerpos Académicos (UABC-CA-287). Trabajo apoyado por SEP-CONACyT (360673). Se agradece al Dr. Héctor Magaña Badilla por la ayuda en la realización de los análisis FT-ATR.



Referencias

- [1] Y. Sudhakar, K. Kuotsu, and A. K. Bandyopadhyay, "Buccal bioadhesive drug delivery - A promising option for orally less efficient drugs," *J. Control. Release*, vol. 114, pp. 15-40, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2006.04.012>.
- [2] S. Mansuri, P. Kesharwani, K. Jain, R. K. Tekade, and N. K. Jain, "Mucoadhesion: A promising approach in drug delivery system," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 100, pp. 151-172, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.011>.
- [3] J. das Neves, R. Nunes, A. Machado, and B. Sarmiento, "Polymer-based nanocarriers for vaginal drug delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 92, pp. 53-70, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2014.12.004>.
- [4] J. Saurí et al., "Formulation and characterization of mucoadhesive controlled release matrix tablets of captopril," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 17, pp. 215-226, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.03.009>.
- [5] K. D. Madsen, C. Sander, S. Baldursdottir, A. M. L. Pedersen, and J. Jacobsen, "Development of an ex vivo retention model simulating bioadhesion in the oral cavity using human saliva and physiologically relevant irrigation media," *Int. J. Pharm.*, vol. 448, no. 2, pp. 373-381, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.03.031>.
- [6] S. Salehi and S. Boddohi, "Design and optimization of kollicoat® IR based mucoadhesive buccal film for co-delivery of rizatriptan benzoate and propranolol hydrochloride," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 97, no. June 2018, pp. 230-244, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.036>.
- [7] R. Pignatello, A. H. S. Stancampiano, C. A. Ventura, and G. Puglisi, "Dexamethasone sodium phosphate-loaded chitosan based delivery systems for buccal application.," *J. Drug Target.*, vol. 15, no. 9, pp. 603-610, 2007. <https://doi.org/10.1080/10611860701502806>.
- [8] H. O. Ammar, M. M. Ghorab, A. A. Mahmoud, and H. I. Shahin, "Design and In Vitro/In Vivo Evaluation of Ultra-Thin Mucoadhesive Buccal Film Containing Fluticasone Propionate," *AAPS PharmSciTech*, vol. 18, no. 1, 2016. <https://doi.org/10.1208/s12249-016-0496-0>.
- [9] M. L. B. Palacio and B. Bhushan, "Bioadhesion: a review of concepts and applications Bioadhesion: a review of concepts and applications," *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 370, pp. 2321-2347, 2012. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0483>.
- [10] N. A. Nafee, F. A. Ismail, N. A. Boraie, and L. M. Mortada, "Mucoadhesive delivery systems. I. Evaluation of mucoadhesive polymers for buccal tablet formulation.," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 30, no. 9, pp. 985-993, 2004. <https://doi.org/10.1081/DDC-200037245>.
- [11] C. K. Mylangam, S. Beeravelli, J. Medikonda, and J. S. Pidaparathi, "Badam gum: a natural polymer in mucoadhesive drug delivery. Design, optimization, and biopharmaceutical evaluation of badam gum-based metoprolol succinate buccoadhesive tablets," vol. 7544, pp. 1-12, 2014. <https://doi.org/10.3109/10717544.2014.908979>.
- [12] Y. Luo and Q. Wang, "Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 64, pp. 353-367, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.017>.
- [13] A. Abruzzo et al., "Chitosan / alginate complexes for vaginal delivery of chlorhexidine digluconate," *Carbohydr. Polym.*, vol. 91, no. 2, pp. 651-658, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.074>.
- [14] H. Espinosa-Andrews, J. G. Báez-González, F. Cruz-Sosa, and E. J. Vernon-Carter, "Gum arabic-chitosan complex coacervation," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 4, pp. 1313-1318, 2007. <https://doi.org/10.1021/bm0611634>.
- [15] D. Sakloetsakun, D. Preechagoon, A. Bernkop-schnu, and T. Pongjanyakul, "Chitosan - gum arabic polyelectrolyte complex films: physicochemical, mechanical and mucoadhesive properties," vol. 7450, pp. 1-10, 2015. <https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1035727>.
- [16] R. Tsai et al., "Chitosan / pectin / gum Arabic polyelectrolyte complex: Process-dependent appearance, microstructure analysis and its application," *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 752-759, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.008>.
- [17] A. A. Kassem, F. A. Ismail, V. F. Naggar, and E. Aboulmagd, "Preparation and evaluation of periodontal films based on polyelectrolyte complex formation," vol. 7450, no. Na CMC, pp. 1-9, 2014.
- [18] L. Perioli et al., "Novel mucoadhesive buccal formulation containing metronidazole for the treatment of



periodontal disease," J. Control. Release, vol. 95, no. 3, pp. 521-533, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2003.12.018>.

[19] V. Ambrogi, L. Perioli, F. Marmottini, M. Moretti, E. Lollini, and C. Rossi, "Chlorhexidine MCM-41 Mucoadhesive Tablets for Topical Use," pp. 156-164, 2009. <https://doi.org/10.1007/s12247-009-9073-3>.

[20] "M44-A2: Method for Antifungal Disk Diffusion Susceptibility Testing of Yeasts; Approved Guideline-Second Edition," no. August, 2009. https://clsi.org/media/1634/m44a2_sample.pdf.

[21] S. Testing, M100-S23 Performance Standards for Antimicrobial, no. January, 2013. <https://www.facm.ucl.ac.be/intranet/CLSI/CLSI-M100S23-susceptibility-testing-2013-no-protection.pdf>.

[22] C. Woertz, M. Preis, J. Breikreutz, and P. Kleinebudde, "Assessment of test methods evaluating mucoadhesive polymers and dosage forms: An overview," Eur. J. Pharm. Biopharm., vol. 85, no. 3 PART B, pp. 843-853, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.06.023>.

[23] J. O. Morales and J. T. McConville, "Manufacture and characterization of mucoadhesive buccal films," Eur. J. Pharm. Biopharm., vol. 77, no. 2, pp. 187-199, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2010.11.023>.

[24] C. Juliano, M. Cossu, P. Pigozzi, G. Rassu, and P. Giunchedi, "Preparation, in vitro characterization and preliminary in vivo evaluation of buccal polymeric films containing chlorhexidine," AAPS PharmSciTech, vol. 9,

no. 4, pp. 1153-1158, 2008. <https://doi.org/10.1208/s12249-008-9153-6>.

[25] N. A. Peppas and P. A. Buri, "Surface, interfacial and molecular aspects of polymer bioadhesion on soft tissues," J. Control. Release, vol. 2, pp. 257-275, 1985. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(85\)90050-1](https://doi.org/10.1016/0168-3659(85)90050-1).

[26] J. D. Smart, "The basics and underlying mechanisms of mucoadhesion," Adv. Drug Deliv. Rev., vol. 57, no. 11, pp. 1556-1568, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.001>.

[27] R. Shaikh, T. R. Raj Singh, M. J. Garland, a D. Woolfson, and R. F. Donnelly, "Mucoadhesive drug delivery systems," J. Pharm. Bioallied Sci., vol. 3, no. 1, pp. 89-100, 2011. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.76478>.

[28] C. Eouani, P. Piccerelle, P. Prinderre, E. Bourret, and J. Joachim, "In-vitro comparative study of buccal mucoadhesive performance of different polymeric films," Eur. J. Pharm. Biopharm., vol. 52, no. 1, pp. 45-55, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(01\)00146-1](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(01)00146-1).

[29] S. A. Mortazavi, D. Delil, and B. Sciences, "An investigation of some factors influencing the *in vitro* assessment of mucoadhesion," Int. J. Pharm., vol. 116, pp. 223-230, 1995. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(94\)00299-K](https://doi.org/10.1016/0378-5173(94)00299-K).



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:





Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciente o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



Trombosis venosa profunda en extremidades inferiores: revisión de las técnicas de diagnóstico actuales y su simbiosis con el aprendizaje automático para un diagnóstico oportuno

Deep vein thrombosis in lower extremities: review of current diagnostic techniques and their symbiosis with machine learning for timely diagnosis

Fong-Mata María Berenice¹ , Inzunza-González Everardo² , García-Guerrero Enrique Efrén² , Mejía Medina David Abdel¹ , Morales Contreras Oscar Adrián¹ , Gómez-Roa Antonio¹

¹Facultad de Ciencias de la Ingeniería y la Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Baja California, México.

²Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Dr. David Abdel Mejía Medina, Facultad de Ciencias de la Ingeniería y la Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Baja California, México. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2860-2428>. E-mail: damejia@uabc.edu.mx.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 1 de Enero del 2020.

Resumen. – La Trombosis Venosa Profunda (TVP) es una manifestación de una Enfermedad Tromboembólica (ET). Cuando en una TVP los trombos venosos se desprenden y viajan a través del torrente sanguíneo pueden ocasionar una Trombo Embolia Pulmonar (TEP). La existencia de Trombosis Venosa Profunda (TVP) en las extremidades inferiores se ha descrito como uno de los principales factores de riesgo para el desarrollo de la TEP. Se considera que hasta el 90% de los émbolos pulmonares proceden de trombos venosos de las extremidades inferiores. Las técnicas más utilizadas para la detección de TVP son los modelos de probabilidad clínica, el dímero D y las pruebas de imagen no invasivas, como la ecografía para la TVP y la angiotomografía computadorizada (TC) para el embolismo pulmonar. Sin embargo, debido a la inespecificidad de los síntomas de la TVP, el umbral para ordenar una ecografía es bajo, además de ser un proceso complicado que requiere la participación de un médico especialista para su interpretación. En las últimas décadas el aprendizaje automático ha surgido como apoyo en la toma de decisiones para el diagnóstico de diversas enfermedades, algunas de las tecnologías más utilizadas en el campo de la medicina incluyen Support Vector Machine (SVM), Árboles de decisión y las Redes Neuronales Artificiales (RNA). En el presente artículo se hace una revisión de las tecnologías existentes para la detección de la TVP así como de los principales algoritmos de aprendizaje automático comúnmente utilizados en aplicaciones biomédicas; se propone el diseño de un sistema computarizado que utilice técnicas de aprendizaje automático como herramienta de apoyo para la detección oportuna de un posible padecimiento de TVP.

Palabras clave: Diagnóstico; Redes neuronales artificiales; Trombosis venosa profunda.



Abstract. – *Deep Venous Thrombosis (DVT) is a manifestation of a Thromboembolic Disease (ET). When in a DVT the venous thrombus detaches and travel through the bloodstream can cause a Pulmonary Embolism Thrombus (PET). The existence of Deep Venous Thrombosis (DVT) in the lower extremities has been described as one of the main risk factors for the development of PET. It is considered that up to 90% of pulmonary emboli come from venous thrombi of the lower extremities. The most commonly used techniques for the detection of DVT are clinical probability models, D-dimer and non-invasive imaging tests, such as ultrasound for DVT and computed angiotomography (CT) for pulmonary embolism. However, due to the non-specificity of the symptoms of DVT, the threshold for ordering an ultrasound is low, in addition to being a complicated process that requires the participation of a specialist doctor for its interpretation. In recent decades, machine learning has emerged as support in decision-making for the diagnosis of various diseases, some of the most used technologies in the field of medicine include Support Vector Machine (SVM), Decision Trees and Neural Networks Artificial (RNA). This article reviews the existing technologies for the detection of DVT as well as the main machine learning algorithms commonly used in biomedical applications; The design of a computerized system that uses machine learning techniques as a support tool for the timely detection of a possible DVT is proposed.*

Keywords: Diagnosis; Artificial neural networks; Deep venous thrombosis.

1. Introducción

Una persona en estado de hipercoagulabilidad puede llegar a padecer Trombosis Venosa Profunda (TVP), la cual involucra la formación de trombos en las paredes de las venas que impiden que la sangre fluya como lo haría en condiciones de salud normales, y puede ocurrir en extremidades superiores o inferiores. El presente estudio se ocupa de la revisión de la literatura del segundo padecimiento, debido a que el 90% de los casos en donde se presentan Embolias Pulmonares (EP) provienen de TVP en extremidades inferiores [1].

La incidencia de la TVP va de un caso entre 10,000 adultos jóvenes a un caso por cada cien adultos mayores. En personas de 65 a 69 años la incidencia es de 1.8 casos por cada 1,000 habitantes al año y aumenta a 3.1 casos por cada 1,000 habitantes por año entre 85 y 89 años. Los síntomas de la TVP suelen ser inespecíficos y al mismo tiempo

multifactoriales, por lo que se tiene que realizar un diagnóstico diferencial ante la posible sospecha.

Dicho diagnóstico debe realizarse con diversas entidades como celulitis, tromboflebitis superficial, rotura de quiste de Baker, desgarros musculares con hematoma, traumatismos de partes blandas, edema de estasis, síndrome postrombótico, artritis y linfedema [2]; aproximadamente, un 80-90% de los pacientes con clínica compatible con TVP, derivados desde la atención primaria, no presentan este diagnóstico [3].

Debido a ello, la TVP representa un desafío clínico para los médicos de todas las disciplinas, por lo que es esencial que el primer médico entre en contacto con la enfermedad para evaluar rápidamente, comenzar el tratamiento y remitir al paciente con el especialista [4], debido a que con el diagnóstico temprano es posible iniciar oportunamente el tratamiento que



evite la manifestación pulmonar de la enfermedad. Recientemente, los algoritmos de aprendizaje automático se han incorporado a la práctica médica mediante el uso de los Sistemas de Apoyo a la Toma de Decisiones Clínicas (SADC), que complementan junto con el médico el diagnóstico de enfermedades, así como la prescripción de ciertos medicamentos. El resto del trabajo se divide como sigue, en la sección 2 se exponen las principales herramientas de diagnóstico utilizadas en la actualidad para evaluar condiciones de TVP. En la sección 3 se mencionan dos algoritmos de Inteligencia Artificial (IA) ampliamente utilizados en aplicaciones médicas. Finalmente, en la sección 4 se

presentan las conclusiones del trabajo y una propuesta de SADC para la detección oportuna de TVP en extremidades inferiores.

2. Herramientas de diagnóstico de TVP

El Trombo Embolismo Venoso (TEV) es una afección mundial como se puede apreciar en la tabla 1, es una condición con altos índices de morbilidad y mortalidad. Por lo que la detección oportuna de alguna de estas manifestaciones permite al especialista determinar el tratamiento adecuado evitando así que este avance y lleve a quien lo padece a un estado de salud que puede ser fatal.

Tabla 1. Incidencia del TEV

Incidencia habitantes	Período	País o Región	TEV			Ref.
			TVP	EP	No específica	
300,000-600,000	Anual	Estados Unidos	x	x		[5]
143 y 183 / 100, 000	Anual	Europa	x	x		[6]
63 / 100, 000	Anual	España	x	x		[6]
120 / 100,000	No especifica	Francia			x	[1]
12.7 / 100, 000	Anual	Korea	x			[7]
16.6 / 100, 000				x		

La TVP se presenta de manera frecuente en la atención de urgencias; se ha estimado cerca de 2 millones de nuevos casos en EE. UU. cada año, con una tasa de incidencia de 1 a 2 casos por cada mil habitantes al año [8]. Las estimaciones detalladas del número anual de eventos de TEV son difíciles de obtener puesto que el TEV es difícil de diagnosticar. El TEV a menudo es clínicamente silencioso y, en muchos casos, el primer signo de la enfermedad es una Trombo Embolia Pulmonar repentina y fatal. El TEV a menudo es asintomático, se diagnostica erróneamente y no se reconoce

en el momento de la muerte sino a través de rutinas postmortem [9].

2.1 Modelos probabilísticos

Los modelos o algoritmos probabilísticos, clasifican el riesgo de que un paciente presente diagnóstico positivo a una TVP con base en un conjunto de síntomas y factores asociados a la enfermedad. Los principales modelos probabilísticos son la Escala de Wells [9] y la regla de Oudega [10].



2.1.1 Modelo de Wells

El modelo probabilístico más utilizado para guiar el diagnóstico de la TVP es el propuesto por Wells como lo mencionan Darwood y Smith en el trabajo “Deep vein thrombosis” [11], el cual consta de nueve criterios, en donde a cada uno de ellos se le asigna un valor numérico. Wells propone tres diferentes grupos para clasificar la probabilidad de sufrir TVP; dependiendo de la puntuación alcanzada al sumar los valores

de los criterios observados en el paciente, la probabilidad de TVP puede clasificarse como: probabilidad baja (sumatoria de la puntuación menor a uno), probabilidad moderada (sumatoria de la puntuación entre 1 y 2) y probabilidad alta (sumatoria mayor o igual a tres). En la tabla 2 se muestran los criterios establecidos, así como el valor asignado.

Tabla 2. Modelo de Wells para la predicción de TVP [12]

Criterios considerados	Puntuación
<i>Cáncer activo (en tratamiento o detectado hace menos de 6 meses o en tratamiento paliativo)</i>	1
<i>Parálisis, paresia, inmovilización con yeso del miembro sospechoso</i>	1
<i>Reposo en cama reciente de más de 3 días o cirugía mayor realizada hace menos de 4 semanas</i>	1
<i>Tumefacción de todo un miembro</i>	1
<i>Dolor localizado en el trayecto venoso profundo</i>	1
<i>Tumefacción unilateral de la pantorrilla de más de 3 cm en comparación con la pantorrilla contralateral</i>	1
<i>Edema con fóvea</i>	1
<i>Venas superficiales (no varicosas) colaterales</i>	1
<i>Presencia de un diagnóstico alternativo al menos tan probable como el de trombosis venosa profunda</i>	-2

2.1.2 Regla de Oudega

Un segundo modelo de predicción utilizado en TVP es la escala o regla de Oudega [10], la cual se utiliza en atención primaria para predecir el riesgo de que un paciente sufra TVP. En la tabla 3 se listan los criterios que permiten llevar a cabo la estimación del padecimiento.

Tabla 3. Escala de Oudega para predicción de TVP [10]

Variables	Puntuación
Hombre	1
Anticonceptivos orales	1
Presencia de malignidad	1
Cirujía reciente	1
Ausencia de trauma en la pierna	1
Distensión de la vena	1
Aumento en la pantorrilla ≥ 3 cm	2
D-dimero anormal	6



Al igual que en el modelo de Wells, se suman los criterios seleccionados de la Tabla 3 y el resultado obtenido permite conocer la estimación del riesgo para el paciente: riesgo alto (10-13 puntos), riesgo moderado (7-9 puntos), riesgo Bajo (5-6 puntos), riesgo muy bajo (0-3 puntos).

Aunque la escala de Wells es la más utilizada en hospitales, en el trabajo “Estudio coste efectividad del proceso diagnóstico de la trombosis venosa profunda desde la atención primaria” [3] se comenta que ambas escalas presentan “sensibilidad y especificidad similar y no difieren en su validez diagnóstica.”

2.2 Dímero D

Los dímeros D son pequeños fragmentos de proteínas generados por la fibrinólisis de un trombo o coágulo sanguíneo. Los ensayos de dímero D se emplean en el diagnóstico de TVP o TEP y se han usado para predecir la probabilidad de Tromboembolismo Venoso recurrente [13]. El dímero D opera como un marcador sensible en la detección de TEV y excluye el TEV sin necesidad de pruebas adicionales entre pacientes con baja probabilidad clínica de TEP. Sin embargo, a medida que el dímero D aumenta con la edad, los pacientes mayores con mayor frecuencia tienen resultados positivos falsos, lo que disminuye la especificidad de la prueba en estos pacientes. La tasa de falsos positivos puede reducirse utilizando un umbral de dímero-D ajustado por edad [14].

2.3 Equipo de diagnóstico

Con el paso de los años se han desarrollado diferentes tecnologías capaces de simular y

medir la hemodinámica del flujo sanguíneo lo que facilita el diagnóstico de las enfermedades tromboembólicas. A continuación, se describen los principales equipos de diagnóstico de TVP tanto en etapa de investigación, como los que se utilizan actualmente dentro de las unidades de radiología.

2.3.1 Equipo de diagnóstico en etapa de investigación

La termografía [15-20], es una técnica rápida, simple, no invasiva, sin riesgo, con un adecuado costo-beneficio y es altamente sensible en una investigación inicial cuando existe sospecha de TVP. La termografía monitorea la temperatura del cuerpo utilizando cámaras térmicas para obtener correlaciones entre la fisiología térmica y la temperatura de la piel [21]. Una termografía negativa es concluyente en un estudio de TVP. Sin embargo, una termografía positiva tiene un sin número de causas probables, lo que indicaría una evaluación adicional por venografía o Doppler para confirmar o refutar la TVP [22]. La termografía también se utiliza en el diagnóstico de enfermedades superficiales (piel, venas, arterias) midiendo la velocidad del flujo, dirección y diámetro de las venas [20].

2.3.2 Equipo de diagnóstico en Unidades de atención médica

a) Venografía

Aunque la venografía es el estándar de oro para el diagnóstico de la TVP [23] es un método invasivo, costoso y presenta cierto grado de riesgo en la salud del paciente [24], además de ser innecesario en el 50% de los casos; lo que hace limitado su uso en aplicaciones clínicas.



b) *Ecografía Doppler*

Los equipos basados en el principio del efecto Doppler son una herramienta importante para el diagnóstico vascular no invasivo. A través de las ecografías es posible conocer información como la relación de la permeabilidad arterial y venosa, el sentido del flujo sanguíneo, la presencia de estenosis y fístulas, y el estado de la vasculatura distal y proximal al sitio de examen [25]. La ecografía Doppler a color es segura, no invasiva y fácil de usar [26-28]. Los equipos ultrasónicos basan su funcionamiento en el principio del efecto Doppler y son una herramienta importante para el diagnóstico vascular. En años recientes la ecografía Doppler además de ser la técnica más utilizada para analizar el flujo sanguíneo [29], es uno de los métodos de diagnóstico fundamental en múltiples disciplinas y especialidades médicas [30-32], y es el método de diagnóstico inicial recomendado en pacientes con una alta probabilidad de sufrir una TVP en extremidades inferiores. La principal desventaja de utilizar el ultrasonido Doppler es la dependencia de un operador especializado, sobre todo partiendo de que el radiólogo tiene un entrenamiento que

presenta una curva lenta de aprendizaje [33]. Así mismo, Bolado et al., comentan en uno de sus trabajos que las exploraciones realizadas fueron hechas por radiólogos con diferentes formaciones por lo que no todos tenían la misma experiencia en las técnicas utilizadas [34]. De manera que realizar un diagnóstico clínico de TVP puede ser un proceso no tan fácil de llevar a cabo. Como los signos y síntomas de la TVP a menudo son inespecíficos, hay un umbral bajo para ordenar un estudio de ultrasonido de las extremidades inferiores para descartar la TVP [35, 36], Dronkers et al. señalaron que debido a que el diagnóstico de las enfermedades Tromboembólicas se sospechan con frecuencia, pero se confirma en menos del 20% de los casos, no es ideal realizar imágenes en todos los casos sospechosos [14, 37].

En la tabla 4 se puede observar una comparación entre las principales herramientas de diagnóstico de TVP utilizadas en hospitales y centros de atención médica.

Tabla 4. Comparación de las herramientas de diagnóstico de TVP

Método de Diagnóstico	Invasivo	Sensibilidad %	Especificidad %	Ref.
Escala de Wells	No	77-98	37-58	[11]
Regla de Oudega	No			[10]
Dímero D		94	68	[11]
Dímero D	No	100	66.3	[38]
ajustado a la edad				[39]
				[40]
				[41]
Ultrasonido Doppler	No	>95		[2]
Venografía	Sí	100%		[2]



3. Inteligencia Artificial (IA) en el diagnóstico médico

La IA se ha introducido en el área médica no para sustituir al personal, sino como un complemento de apoyo en la toma de decisiones. Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) y las Máquinas de Soporte Vectorial (MSV) entre otros algoritmos, han aportado a la medicina en conjunto con el personal médico, mayor exactitud en el diagnóstico de enfermedades, mejores sugerencias de tratamientos y dosis de medicamentos.

3.1 Máquinas de Soporte Vectorial (MSV)

Las máquinas de soporte vectorial son un grupo de métodos de aprendizaje supervisado que pueden ser aplicados a problemas de clasificación o regresión. Fueron inicialmente introducidos para clasificar clases de objetos linealmente separables. Representan hiperplanos o fronteras de decisión en términos de un pequeño subconjunto de todos los ejemplos de entrenamiento que maximizan la separación entre conjuntos y por lo tanto la

capacidad de clasificación entre clases, denominados vectores de soporte [42].

3.2 Redes Neuronales Artificiales (RNA)

Las redes neuronales son paradigmas computacionales basados en modelos matemáticos con capacidad de un fuerte patrón de reconocimiento. Una red neuronal es un algoritmo de cálculo que se basa en una analogía del sistema nervioso. Se intenta imitar la capacidad de aprendizaje de este, haciendo que reconozca gradualmente patrones de asociación entre las entradas (variables predictivas) y los estados dependientes de ellas (salidas).

La señal progresa desde las entradas, luego por la capa oculta, hasta obtener una respuesta traducida en el nivel de activación de los nodos de salida, los cuales predicen el resultado con base en las variables de entrada [43].

En la tabla 5 se presentan algunas aplicaciones médicas en las que se ha utilizado la IA para mejorar el diagnóstico médico.

Tabla 5. Inteligencia Artificial con aplicaciones médicas.

Algoritmo	Aplicación	Exactitud [%]	Especificidad [%]	Sensibilidad [%]	AUC	Ref.
	Diagnóstico diferencial de enfermedad pulmonar intersticial			NA		[44]
ANN		85	NA			
ANN	Plasma	0.882	76.9	88.2	0.882	
	Orina		76.9	80.9	0.839	
SVM	Plasma	0.827	NA	NA	0.817	[45]
	Orina		NA	NA	0.664	
SVM	Infección del tracto	96.61	92.85	97.77		[46]
ANN	urinario	98.9	100	97.77		



4. Conclusiones

La implementación de la IA en sistemas de apoyo a la toma de decisiones clínicas está dando lugar a que se lleven a cabo diagnósticos de enfermedades más acertados y oportunos, lo que permite a los pacientes una mejor calidad de vida o incluso la vida misma ya que en el caso de las enfermedades Tromboembólicas, un diagnóstico equivocado puede ser fatal.

En el presente trabajo se revisaron las principales herramientas de diagnóstico de TVP, así como algunos algoritmos de IA que se han implementado en aplicaciones de diagnóstico médico.

Dicho lo anterior, la investigación realizada da lugar a la propuesta de desarrollo de un sistema de toma de decisiones clínico, que opere en conjunto con el médico para la detección de TVP en extremidades inferiores utilizando RNA; ya que según la literatura mencionada se puede alcanzar mayor exactitud en la clasificación.

Como se mencionó en la sección 2, no es fácil tener una estadística del número de casos de TVP que suceden en un determinado período de tiempo ya que en la mayoría de las ocasiones los pacientes llegan al hospital directamente a la Unidad de Urgencias teniendo ya una condición avanzada de TVP, por lo que se sugiere que el SADC sea utilizado como un sistema de apoyo al médico de atención primaria, para complementar la detección de las primeras manifestaciones de este padecimiento de manera oportuna.

A su vez, el médico de atención primaria no dispone del equipo para realizar estudios de imagen como la venografía o la ecografía Doppler, por lo que se sugiere además que el SADC incluya alguno de los modelos probabilísticos utilizados como pre-test.



Referencias

[1] T. Moumneh, A. Penaloza, and P. M. Roy, "Trombosis venosa profunda," *EMC - Tratado Med.*, vol. 22, no. 1, pp. 1-6, Mar. 2018. [https://doi.org/10.1016/S1636-5410\(17\)87867-3](https://doi.org/10.1016/S1636-5410(17)87867-3).

[2] R. B. Resano and F. J. B. Resano, "Estudio básico ante una trombosis venosa profunda," *FMC Form. Medica Contin. en Aten. Primaria*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fmc.2018.01.006>.

[3] E. Fuentes Camps, J. Luis Del Val García, S. Bellmunt Montoya, S. Hmimina Hmimina, E. Gómez Jabalera, and M. Á. Muñoz Pérez, "Estudio coste efectividad del proceso diagnóstico de la trombosis venosa profunda desde la atención primaria," *Aten. Primaria*, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.aprim.2015.05.006>.

[4] A. Ziga-Martínez, P. M. Córdova-Quintal, N. E. Lecuona-Huet, R. Muñoz-Vigna, and N. Blum-Gilbert, "Catastrophic presentation of venous thromboembolic disease," *Rev. Médica del Hosp. Gen. México*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.hgmx.2017.01.001>.

[5] D. Mozaffarian et al., "Heart Disease and Stroke Statistics-2016 Update," *Circulation*, 2015. <https://doi.org/10.1161/CIR.0000000000000350>.

[6] E. Fuentes Camps, J. L. Del Val García, S. Bellmunt Montoya, S. Hmimina Hmimina, E. Gómez Jabalera, and M. Muñoz Pérez, "Factores clínicos que influyen en la probabilidad diagnóstica pretest de trombosis venosa profunda en pacientes ambulatorios,"

Angiologia, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.angio.2015.03.003>.

[7] J. Hong et al., "Incidence of venous thromboembolism in Korea from 2009 to 2013," *PLoS ONE*, 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191897>.

[8] J. M. Benavides Bermúdez, J. J. Vivas Díaz, G. Jaramillo Trujillo, and W. Bernal Torres, "Trombosis venosa profunda en un paciente con hipertiroidismo de novo. Presentación de caso," *Repert. Med. y Cirugía*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.reper.2017.03.004>.

[9] P. S. Wells et al., "Value of assessment of pretest probability of deep-vein thrombosis in clinical management," *Lancet*, vol. 350, no. 9094, pp. 1795-1798, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(97\)08140-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(97)08140-3).

[10] R. Oudega, K. G. M. Moons, and A. W. Hoes, "Ruling out deep venous thrombosis in primary care. A simple diagnostic algorithm including D-dimer testing," *Thromb. Haemost.*, 2005. <https://doi.org/10.1160/TH04-12-0829>.

[11] R. J. Darwood and F. C. T. Smith, "Deep vein thrombosis," *Surgery (United Kingdom)*, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mpsur.2013.02.001>.

[12] P. Priollet and V. Bossy, "Actitud práctica y tratamiento de una trombosis venosa profunda," *EMC - Tratado Med.*, vol. 6, no. 3, pp. 1-4, Jan. 2002. [https://doi.org/10.1016/S1636-5410\(02\)70215-8](https://doi.org/10.1016/S1636-5410(02)70215-8).

[13] M. G. Kirchhof, A. Y. Y. Lee, and J. P. Dutz, "D-Dimer Levels as a Marker of Cutaneous Disease Activity: Case Reports of Cutaneous Polyarteritis Nodosa and Atypical



Recurrent Urticaria," JAMA Dermatology, vol. 150, no. 8, pp. 880-884, 2014. <https://doi.org/10.1001/jamadermatol.2013.9944>.

[14] T. T, K. N, L. G. G, and W. PS, "Venous thromboembolism: Advances in diagnosis and treatment," JAMA, vol. 320, no. 15, pp. 1583-1594, 2018. <https://doi.org/10.1001/jama.2018.14346>.

[15] J. E. Francis, R. Roggli, T. J. Love, and C. P. Robinson, "Thermography as a means of blood perfusion measurement.," J. Biomech. Eng., 1979. <https://doi.org/10.1115/1.3426253>.

[16] C. L. Huang et al., "The application of infrared thermography in evaluation of patients at high risk for lower extremity peripheral arterial disease," J. Vasc. Surg., 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jvs.2011.03.287>.

[17] C. Jin et al., "A feasible method for measuring the blood flow velocity in superficial artery based on the laser induced dynamic thermography," Infrared Phys. Technol., 2012. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.07.007>.

[18] F. Deng, Q. Tang, G. Zeng, H. Wu, N. Zhang, and N. Zhong, "Effectiveness of digital infrared thermal imaging in detecting lower extremity deep venous thrombosis," Med. Phys., 2015. <https://doi.org/10.1183/13993003.congress-2015.PA2259>.

[19] S. Kacmaz, E. Ercelebi, S. Zengin, and S. Cindoruk, "The use of infrared thermal imaging in the diagnosis of deep vein thrombosis," Infrared Phys. Technol., vol. 86, pp. 120-129, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.09.005>.

[20] A. Saxena, E. Y. K. Ng, and V. Raman, "Thermographic venous blood flow characterization with external cooling stimulation," Infrared Phys. Technol., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.02.001>.

[21] B. B. Lahiri, S. Bagavathiappan, T. Jayakumar, and J. Philip, "Medical applications of infrared thermography: A review," Infrared Physics and Technology. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.03.007>.

[22] J. R. Harding, "Thermal imaging in the investigation of deep venous thrombosis," Proc. 17th Int. Conf. Eng. Med. Biol. Soc., vol. 2, pp. 1972-1974, 1995.

[23] S. Z. Goldhaber and H. Bounameaux, "Pulmonary embolism and deep vein thrombosis," in The Lancet, 2012. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(11\)61904-1](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(11)61904-1).

[24] A. T. Cohen et al., "Venous thromboembolism (VTE) in Europe. The number of VTE events and associated morbidity and mortality.," Thromb. Haemost., 2007. <https://doi.org/10.1160/TH07-03-0212>.

[25] G. Paola Paolinelli, "Principios físicos e indicaciones clínicas del ultrasonido doppler," Rev. Médica Clínica Las Condes, vol. 24, no. 1, pp. 139-148, 2013. [https://doi.org/10.1016/S0716-8640\(13\)70139-1](https://doi.org/10.1016/S0716-8640(13)70139-1)

[26] C. Kearon, J. A. Julian, T. E. Newman, and J. S. Ginsberg, "Noninvasive diagnosis of deep venous thrombosis. McMaster Diagnostic Imaging Practice Guidelines Initiative.," Ann. Intern. Med., 1998. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-128-8-199804150-00011>.



- [27] J. B. Segal, J. Eng, L. J. Tamariz, and E. B. Bass, "Review of the evidence on diagnosis of deep venous thrombosis and pulmonary embolism," *Annals of Family Medicine*. 2007. <https://doi.org/10.1370/afm.648>.
- [28] C. Landefeld, "Noninvasive diagnosis of deep vein thrombosis," *JAMA*, vol. 300, no. 14, pp. 1696-1697, Oct. 2008. <https://doi.org/10.1001/jama.300.14.1696>.
- [29] S. Muth, S. Dort, I. A. Sebag, M.-J. Blais, and D. Garcia, "Unsupervised dealiasing and denoising of color-Doppler data," *Med. Image Anal.*, vol. 15, no. 4, pp. 577-588, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.media.2011.03.003>.
- [30] J. G. Stevenson, "The Development of Color Doppler Echocardiography: Innovation and Collaboration," *J. Am. Soc. Echocardiogr.*, vol. 31, no. 12, pp. 1344-1352, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.echo.2018.08.005>.
- [31] J. Torres Macho et al., "Positioning document on incorporating point-of-care ultrasound in Internal Medicine departments," *Rev. Clin. Esp.*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rceng.2018.02.004>.
- [32] N. Fortier O'brien et al., "Transcranial Doppler Ultrasonography Provides Insights into Neurovascular Changes in Children with Cerebral Malaria Article in Press the Journal of Pediatrics. www.jpeds.com," *J. Pediatr.*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpeds.2018.07.075>.
- [33] G. Paola Paolinelli, "Principios físicos e indicaciones clínicas del ultrasonido doppler," *Rev. Médica Clínica Las Condes*, 2013. [https://doi.org/10.1016/S0716-8640\(13\)70139-1](https://doi.org/10.1016/S0716-8640(13)70139-1).
- [34] A. G. Bolado, M. V. Bárcena, J. L. del Cura, O. Gorriño, and D. Grande, "Indicación de eco-Doppler venosa de extremidades inferiores en el diagnóstico de la enfermedad tromboembólica ante una sospecha de tromboembolismo pulmonar Diagnostic Indication for Venous Echo-Doppler of the Lower Limbs in the Diagnosis of Thromboembolic," *Radiología*, vol. 45, no. 5, pp. 213-218, 2011. [https://doi.org/10.1016/S0033-8338\(03\)77905-3](https://doi.org/10.1016/S0033-8338(03)77905-3).
- [35] J. Kelly and B. J. Hunt, "The utility of pretest probability assessment in patients with clinically suspected venous thromboembolism," *Journal of Thrombosis and Haemostasis*. 2003. <https://doi.org/10.1046/j.1538-7836.2003.00382.x>.
- [36] S. PC, I. IK, G. SZ, P. G, B. CB, and K. R, "Performance of wells score for deep vein thrombosis in the inpatient setting," *JAMA Intern. Med.*, vol. 175, no. 7, pp. 1112-1117, 2015. <https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2015.1687>.
- [37] C. E. A. Dronkers et al., "Disease prevalence dependent failure rate in diagnostic management studies on suspected deep vein thrombosis: communication from the SSC of the ISTH," *J. Thromb. Haemost.*, 2017. <https://doi.org/10.1111/jth.13805>.
- [38] P. M. Reardon et al., "Diagnostic Accuracy and Financial Implications of Age-Adjusted D-Dimer Strategies for the Diagnosis of Deep Venous Thrombosis in the Emergency Department," *J. Emerg. Med.*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jemermed.2019.01.027>.
- [39] B. A. Parry et al., "International, multicenter evaluation of a new D-dimer assay for the exclusion of venous thromboembolism



using standard and age-adjusted cut-offs," *Thromb. Res.*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.thromres.2018.04.003>.

[40] K. Broen, B. Scholtes, and R. Vossen, "Predicting the need for further thrombosis diagnostics in suspected DVT is increased by using age adjusted D-dimer values," *Thrombosis Research*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.thromres.2016.08.011>.

[41] S. Sharif et al., "Comparison of the age-adjusted and clinical probability-adjusted D-dimer to exclude pulmonary embolism in the ED," *Am. J. Emerg. Med.*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ajem.2018.07.053>.

[42] G. Cano et al., "Predicción de solubilidad de fármacos usando máquinas de soporte vectorial sobre unidades de procesamiento gráfico," *Rev. Int. Metod. Numer. para Calc. y Disen. en Ing.*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rimni.2015.12.001>.

[43] J. J. Sprockel, J. J. Diaztagle, W. Alzate, and E. González, "Redes neuronales en el diagnóstico del infarto agudo de miocardio," *Rev. Colomb. Cardiol.*, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rccar.2013.10.001>.

[44] H. Abe et al., "Artificial neural networks (ANNs) for differential diagnosis of interstitial

lung disease: results of a simulation test with actual clinical cases1," *Acad. Radiol.*, vol. 11, no. 1, pp. 29-37, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1076-6332\(03\)00572-5](https://doi.org/10.1016/S1076-6332(03)00572-5).

[45] C. Peña-autista, T. Durand, C. Oger, M. Baquero, M. Vento, and C. Cháfer-Pericás, "Assessment of lipid peroxidation and artificial neural network models in early Alzheimer Disease diagnosis," *Clin. Biochem.*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2019.07.008>.

[46] I. A. Ozkan, M. Koklu, and I. U. Sert, "Diagnosis of urinary tract infection based on artificial intelligence methods," *Comput. Methods Programs Biomed.*, vol. 166, pp. 51-59, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2018.10.007>.



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



Diseño de guías de onda como biosensores

Waveguide design as biosensors

Barboza-Tello Norma Alicia ¹, Ríos-Osuna Luis Antonio ², Medina-Castro Paúl ¹,
Castillo-Barrón Allen Alexander ¹, Uriarte-Ramírez Irma ¹, Martínez-Plata Daniela
¹, Díaz-Hernández Miguel Alejandro¹

¹Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Unidad Valle de las Palmas, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Baja California, México.

²Departamento de Óptica, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Luis Antonio Ríos Osuna, Departamento de Óptica, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California, México. E-mail: lríos@cicese.mx. ORCID: 0000-0001-6495-5031.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 1 de Enero 2020

Resumen. – *Hasta ahora se han tenido grandes avances en el área médica que conducen a diagnósticos más exactos. Pero la realidad es que aún falta mucho por hacer en cuanto al diagnóstico oportuno y no invasivo. El detectar y caracterizar partículas pequeñas, como los virus en el aire o bacterias en alimentos, es de suma importancia y se ha reportado que de entre las técnicas de diagnóstico y análisis de muestras biológicas existentes, aquellas que se basan en biosensores de guías de onda, presentan ventajas significativas como mayor resolución, detección en tiempo real y son no invasivas. Las características físicas y geométricas de la guía de onda determinarán su utilidad en cada aplicación. En este trabajo se presenta la metodología para el modelado de guías de onda utilizando el software gratuito Metric; se modelaron guías de nitruro de silicio (Si_3N_4) con el fin de estudiar su potencial como biosensores.*

Palabras clave: Biosensores; Guías de onda; Nitruro de Silicio; Metric.

Abstract. – *Currently there are numerous advances in the medical area that lead to more accurate diagnoses. However, there is an opportunity issue in terms of timely and non-invasive diagnosis. Detecting and characterizing small particles such as viruses in the air or bacteria in food is very useful, and it has been reported that among the existing diagnostic and analysis techniques for biological samples, those based on waveguide biosensor have significant advantages, such as higher resolution and real-time detecting. The physical and geometric characteristics of the waveguide will determine its usefulness in each application. This paper presents the methodology for modeling waveguides using the free software called Metric; Silicon nitride (Si_3N_4) waveguides were modeled to study their potential as biosensors.*

Keywords: Waveguides; Biosensors; Silicon nitride; Metric.



1. Introducción

Un biosensor es un transductor que convierte una señal biológica en una señal o dato eléctrico que pueden ser interpretados por un instrumento generalmente electrónico. Existen diferentes tipos de biosensores que se pueden clasificar de acuerdo a la energía de conversión que utilizan, algunos de ellos son electroquímicos, piezoeléctricos u ópticos [1]. Los sensores electroquímicos producen una corriente eléctrica ante la presencia de una reacción química, un ejemplo de éstos son los glucómetros comerciales. Los sensores piezoeléctricos producen una respuesta mecánica que produce una señal eléctrica cuando está presente el agente biológico a detectar, un ejemplo de éstos son los osciladores de cristal; en este tipo de sensores, se hace oscilar a un cristal con una frecuencia de oscilación de referencia y cuando cambia la densidad de masa de la superficie del cristal debido a la presencia del agente a detectar, cambia la frecuencia de oscilación. Por otro lado, los sensores ópticos utilizan diferentes técnicas para la detección, como por ejemplo los fenómenos de refracción o interferencia mediante el uso de guías de onda o fibras ópticas. Debido a sus propiedades, los sistemas basados en guías de onda ofrecen varias ventajas, como flexibilidad, miniaturización, detección en tiempo real y bajo costo en comparación con las técnicas químicas, por lo que prometen ser una excelente opción para aplicaciones en diagnóstico médico [2].

La fabricación de guías de onda ópticas es actualmente un tema de interés científico debido a la gran cantidad de aplicaciones, además de que son relativamente fáciles de fabricar debido a que existen diferentes técnicas ya desarrolladas que permiten

obtener dispositivos innovadores e integrados. Existen diferentes formas de utilizar las guías de onda como biosensores, por ejemplo, Okubo et. al [3], reportaron un acoplador direccional de nitruro de silicio sobre dióxido de silicio (SiO_2) utilizado para crear un biosensor, el cual detecta cambios de índice de refracción y cambios en la intensidad de salida; con este sensor lograron detectar uniones de biotina/estreptavidina con una alta sensibilidad, sin embargo para detectar un cambio de índice, este tipo de biosensores requiere de un bioreceptor (por ejemplo una enzima, una proteína o un analito) que reaccione ante la presencia del agente a detectar. Los biosensores basados en interferómetros de guías de onda, no necesitan biomoléculas y son de particular interés en este trabajo porque son los que ofrecen la más alta resolución y estabilidad. Una forma muy común de obtener interferencia en guías de onda es utilizar un acoplador direccional [4], en este tipo de interferómetros un haz de luz coherente y monocromático se divide en los dos brazos del interferómetro, a través de uno de los brazos viaja un haz de referencia, el segundo interactúa con la muestra a analizar, cualquier cambio de fase en comparación con el haz de referencia sirve para determinar si el agente biológico a detectar está presente o no.

1.1 Guía de onda

Una guía de onda es un dispositivo que funciona bajo el principio de reflexión total interna [5], básicamente sirve para transportar luz a través de distancias largas sin pérdidas considerables de energía y consiste de un sustrato como vidrio o silicio sobre el cual se deposita un material dieléctrico con índice de refracción más grande que el del sustrato. Debido a esta



diferencia de índices la luz, que viaje a través de la guía reflejándose muchas veces

en la frontera de los materiales como se muestra en la Figura 1.

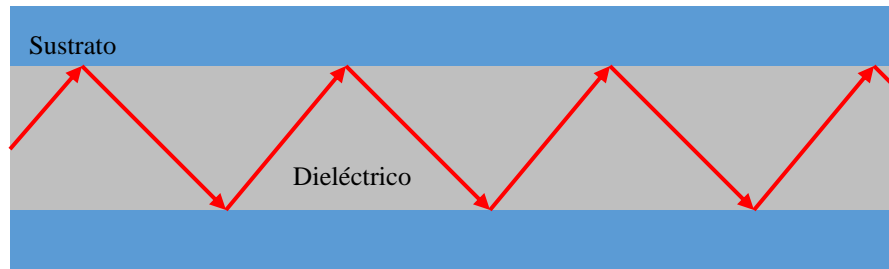


Figura 1. Ejemplo de una guía de onda sencilla: consta de una tira de material dieléctrico (color gris) depositada sobre un sustrato (e.g. vidrio), dentro del material dieléctrico se propaga un haz de luz debido a la diferencia de índice de refracción entre ambos materiales.

La interferometría es una técnica ampliamente utilizada en la detección de diferentes variables como vibraciones y deformaciones en superficies o el tamaño de una estrella en el espacio. Existen diferentes configuraciones de interferómetros las cuales llevan el nombre de quien propuso el dispositivo; uno de los más utilizados es el interferómetro de Mach-Zender [6], básicamente consiste en dividir el haz en dos, utilizando un divisor de haz, de esta manera se tienen dos haces, un haz de muestra y un haz de referencia, cada uno de los haces viaja hacia un espejo que los

refleja hacia otro divisor de haz donde interfieren y siguen su trayectoria cada uno hasta llegar a un detector. Cuando el haz muestra interactúa con una muestra a analizar, sufre un cambio de fase que a su vez se traduce en un cambio en el patrón de interferencia. Una forma de obtener interferencia en óptica integrada es utilizando un acoplador direccional, como el que se muestra en la Figura 2. Básicamente consiste de dos guías paralelas idénticas con sus respectivos brazos de entrada y salida.

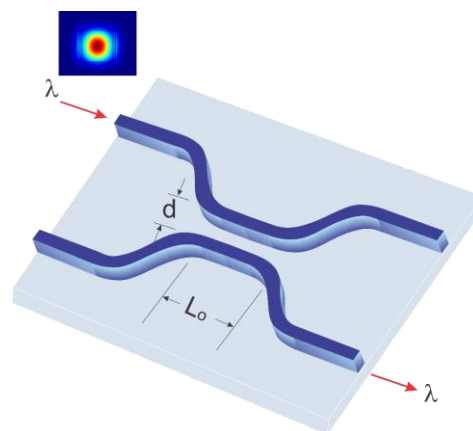


Figura 2. La imagen muestra un acoplador direccional de guía de onda, se construye depositando una película de material dieléctrico (azul oscuro) sobre un sustrato (azul claro) de menor índice de refracción al del dieléctrico, la variable d , representa la separación entre las dos guías y L_0 es la longitud de acoplamiento.



Un acoplador direccional funciona bajo la teoría de modos acoplados, la cual establece que si se colocan dos guías paralelas lo suficientemente cerca (a una distancia d), un haz viajando por una de las guías se

transmitirá hacia la segunda guía, pudiéndose alcanzar una transferencia del 100% de la potencia a cierta longitud, L_o , llamada longitud de acoplamiento. Como se muestra en la Figura 3.

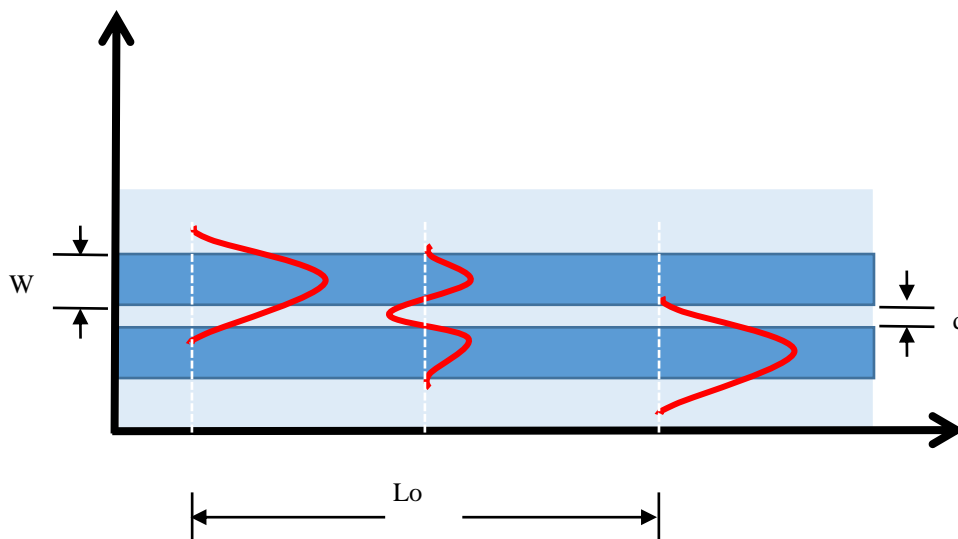


Figura 3. Teoría de modos acoplados, un haz propagándose por una guía, puede transferirse totalmente a una segunda guía, si está se coloca suficientemente cerca de la primera guía.

Si se construye un acoplador que tenga una longitud igual a un múltiplo entero de la longitud de acoplamiento, entonces la luz estaría viajando de una guía a otra a lo largo de su propagación. Esta fuerte dependencia de la potencia de la luz transmitida con la longitud de acoplamiento permite diseñar un dispositivo que transmita un porcentaje de luz deseado. Por ejemplo, en el caso de un interferómetro es ideal que solo se transmita el 50% de la luz para así propagarla en cada uno de los brazos, es decir obtener dos haces idénticos, en fase, longitud de onda y amplitud. Si a la salida se coloca un arreglo de espejos o películas delgadas altamente reflejantes, se obtendría el fenómeno de interferencia.

1.2 Teoría de Modos acoplados

La luz se propaga dentro de una guía en onda en forma de modos transversales, los cuales pueden definirse como la distribución del campo electromagnético en un campo transversal a la dirección de propagación y pueden ser modos TE (Transversal eléctrico) para el cual no existe ninguna componente de campo eléctrico en la dirección de propagación, TM (Transversal magnético), para el cual no existe ninguna componente del campo magnético en la dirección de propagación o modos TEM (Transversal electromagnético). El modo fundamental de una guía es el modo TEM_{00} , y tiene una distribución de energía en forma gaussiana. los subíndices representan el orden radial y



angular del modo y en una guía puede haber tantos modos como lo permitan sus condiciones de frontera. La amplitud del campo óptico es generalmente una superposición de los modos dada por [5]:

$$E(y, z) = \sum_m \hat{a}_m u_m(y) \exp(-j\beta_m z) \quad (1)$$

donde a_m es la amplitud, u_m la distribución transversal y β_m la constante de propagación del modo m . La teoría de modos acoplados asume que los campos permanecen iguales en su distribución espacial conforme se propagan en cada guía. Al estudiar las ecuaciones de modos acoplados puede comprobarse que la potencia óptica en cada una de las guías está dada por [5]:

$$P_1(z) = P_1(0) \cos^2 \zeta z \quad (2)$$

$$P_2(z) = P_2(0) \sin^2 \zeta z$$

donde $\zeta = (\zeta_{12}\zeta_{21})^{1/2}$, es el coeficiente de acoplamiento, ζ_{12} y ζ_{21} son los coeficientes de acoplamiento de las guías 1 y 2 respectivamente y dependen principalmente del índice efectivo del medio de propagación del haz, la distribución espacial del haz y las constantes de propagación. El cálculo analítico de los coeficientes de acoplamiento puede resultar algo complejo debido a que involucra la integral de la distribución espacial de los modos de propagación por lo que usualmente se utilizan programas desarrollados en algún software de análisis matemático como MATLAB [7].

En función de los índices de refracción la potencia de salida en la guía de onda dos está dada por [8]:

$$P_2(L) = P_0 \sin^2 \left(\frac{\pi L \Delta n}{\lambda_0} \right) \quad (3)$$

donde P_0 es la potencia de entrada en la guía 1, L la longitud de la zona de acoplamiento, $\Delta n = n_2 - n_1$, la diferencia de índices de refracción efectivo y λ_0 , es la longitud de onda del haz propagándose en la guía. Despejando para L , se tiene:

$$L = \frac{\lambda_0}{\pi \Delta n} \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{P_2}{P_0}} \right) \quad (4)$$

Utilizando la ecuación 4 se puede calcular la longitud de acoplamiento L , adecuada para obtener una fracción determinada de potencia transmitida. Para el cálculo de los índices de refracción efectivos de las guías y poder calcular Δn existen diferentes softwares gratuitos y comerciales que simulan la propagación de diferentes haces en determinadas estructuras o guías de onda, como por ejemplo *Waveguide Mode Solver* de MATLAB [9], *Lumerical* [10] y *Metric* [11]. En este trabajo se presenta la metodología utilizada y los resultados obtenidos en el diseño de un acoplador direccional con el fin de que sea utilizado en la fabricación de un biosensor basado en interferometría.

2. Diseño del acoplador direccional

Para el desarrollo de este trabajo se han probado los tres programas para el cálculo del índice de refracción efectivo [9 -11] y al comparar los resultados obtenidos entre MATLAB y Lumerical, ambos programas comerciales, se obtuvieron diferencias en la 4^{ta}. cifra significativa por lo cual, cualquiera de los dos programas es excelente para este tipo de cálculos, sin embargo con respecto a Lumerical se trabajó con la versión de prueba debido a que es costoso y con respecto a Mode Solver es algo complicado de utilizar en la definición de la estructura a



utilizar. Por tal motivo se decidió trabajar con Metric, ya que es un programa de acceso libre, su desventaja es que simula las estructuras en 2D por lo que se debe analizar cada estructura dos veces con el fin de obtener el índice efectivo de una estructura 3D, lo que provoca que se tenga un error en la 3ra cifra significativa, sin embargo, para los fines de este trabajo se considera que es un error aceptable.

Metric es un programa escrito en lenguaje C lo que permite adecuarlo a las necesidades particulares de cada experimento, modificando uno de los códigos de ejemplo que proporciona los autores [12] o escribiendo uno propio. Lo primero que se hizo fue realizar un cálculo del comportamiento de las distancias de acoplamiento para diferentes separaciones entre guías (variable d , en la Figura 2). Este cálculo se realizó propagando un haz con

una longitud de onda típica o fácil de obtener con un diodo láser, 808 nm, en una guía de nitruro de silicio (Si_3N_4) sobre dióxido de silicio (SiO_2), de $1\mu\text{m}$ de ancho por 0.4nm de alto, éstas son dimensiones relativamente fáciles de alcanzar en la fabricación según la literatura revisada. Se encontró que la longitud de acoplamiento tiene una dependencia de cuarto orden con respecto a la separación entre las guías (gap), como se muestra en la Figura 4. La gráfica de la izquierda muestra la longitud de acoplamiento para diferentes valores de separación entre guías que van desde 50 nm a 1.3 micras; la gráfica de la derecha es un acercamiento de la gráfica izquierda, puede observarse que la longitud de acoplamiento tiene una fuerte dependencia de la separación de las guías ya que con solo variarla unos cuantos nanómetros, cambia de unas cuantas micras hasta varios milímetros.

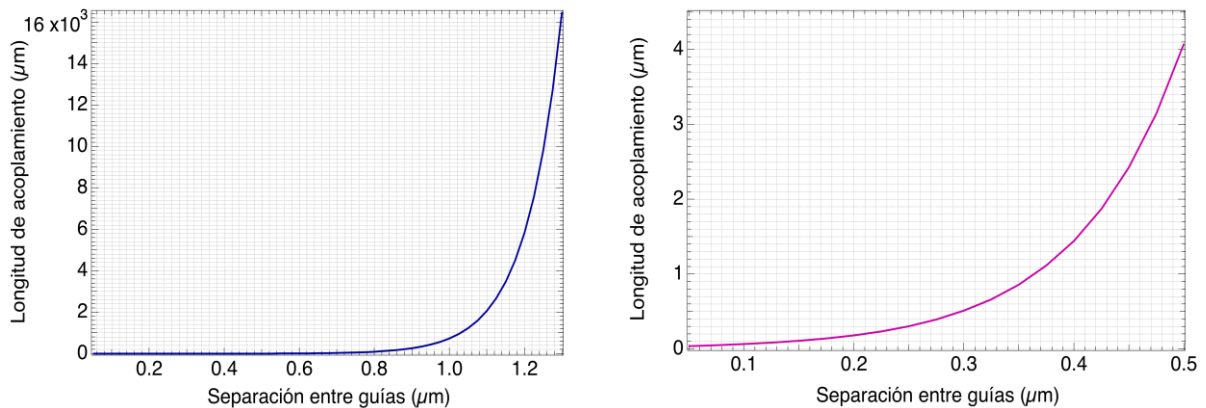


Figura 4. Dependencia de la longitud de acoplamiento con respecto a la separación entre las guías. La figura de la derecha es únicamente un acercamiento de la figura de la izquierda. Se variaron los valores de separación de las guías en un intervalo de 50 nm a $1.3\mu\text{m}$.

Una vez determinados los resultados preliminares se procedió a simular el sistema del acoplador direccional.

3. Resultados

Se simuló la propagación de un haz de luz de 808 nm de longitud de onda, en una guía de nitruro de silicio (Si_3N_4) sobre dióxido de silicio (SiO_2), de $1\mu\text{m}$ de ancho por 0.4 nm



de alto y una separación entre guías de 100 nm. En la Figura 5, se muestra el resultado de esta simulación para dos diferentes separaciones a) 600 nm y b) 800 nm, en esta figura se observa cómo el haz viajando en la guía 1 se pasa a la guía 2 y en un múltiplo

de la longitud de acoplamiento, se vuelve a pasar a la guía 1.

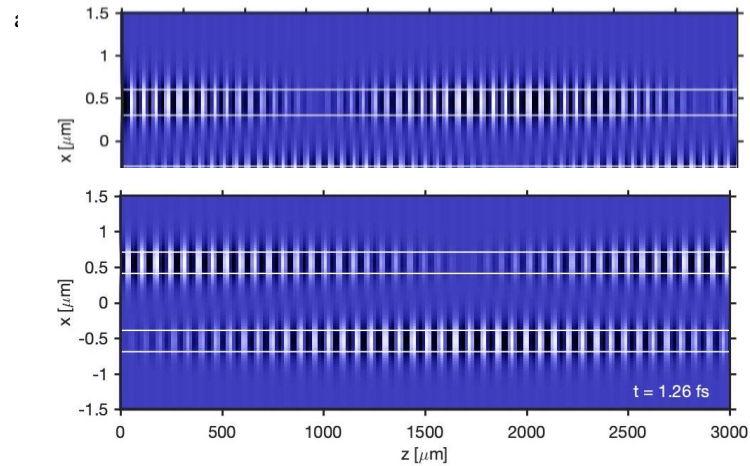


Figura 5. Gráfica de la propagación de haces en una guía 2D, en este caso se consideró el ancho de las guías igual a $1\ \mu\text{m}$, y un alto de $400\ \text{nm}$, en ambas gráficas se observa cómo la luz viaja de una guía a otra, una vez que la distancia de propagación es un múltiplo de la longitud de acoplamiento.

De la Figura 5 se observa que en el caso de una separación entre guías de $600\ \text{nm}$ la longitud de acoplamiento es de $310\ \mu\text{m}$ y en el caso de $800\ \text{nm}$ la longitud de acoplamiento es de $1750\ \mu\text{m}$ para que exista una transferencia del 100% de la potencia. Como se mencionó anteriormente, este software realiza simulaciones en 2 dimensiones, por lo que primero se realizó el cálculo del índice efectivo para el ancho de la guía, que es de $1\ \mu\text{m}$, y con estos valores se realizó la propagación de haces en el sistema de dos guías paralelas idénticas considerando la altura de las guías, igual a $0.4\ \mu\text{m}$. Los valores de separación entre guías se eligieron tomando en cuenta las posibles limitaciones de resolución que podrían tenerse al intentar fabricar estructuras con menor separación. Los valores de longitud de acoplamiento que son

de interés para este trabajo es cuando la potencia óptica se transmite únicamente a la mitad, por lo que se colocó un monitor en el software que permitiera detectar en cuál valor de longitud de propagación se alcanzaba esta fracción y se encontró que en el caso de una separación de $600\ \text{nm}$ la longitud de acoplamiento es de $200\ \mu\text{m}$ y en el caso de una separación de $800\ \text{nm}$ la longitud es de $1200\ \mu\text{m}$.



4. Conclusiones

Se han diseñado dos diferentes acopladores direccionales que podrían servir en la fabricación de un interferómetro de Mach-Zehnder para su utilización como biosensor. Se encontró que la longitud del acoplador depende fuertemente de los índices efectivos del medio de propagación, de la longitud de onda y la separación entre las guías. En el diseño de filtros espaciales o separadores de longitud de onda, el de la longitud de acoplamiento varía en forma de polinomio de 4to orden con respecto al valor de la separación d entre guías. Además, es indispensable conocer con al menos 3 órdenes de magnitud la dispersión del índice de refracción del material con que se van a fabricar las guías de onda, con el fin de obtener valores correctos. Mientras se realizaban las simulaciones, se encontró que la distancia de acoplamiento aumentaba conforme la longitud de onda del haz de propagación disminuía, es decir, se encontró que, para longitudes de onda más cercanas al infrarrojo, la longitud de acoplamiento disminuyó considerablemente.

Referencias

- [1] P. Kozma, F. Kehl, E. Ehrentreich-Förster, C. Stamm & F.F. Bier, "Integrated planar optical waveguide interferometer biosensors: A comparative review". *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 58, pp. 287-307, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.02.049>.
- [2] J.P. Chambers, B.P. Arunalandam, L.L. Matta, A. Weis, & J.J. Valdes, "Biosensor recognition elements". *Curr Issues Mol Biol.*, vol. 10, pp. 1-12, 2008. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01362941v1/html_references.
- [3] K. Okubo, K. Uchimayamada, K. Asakawa, & H. Suzuki, "Silicon nitride directional coupler interferometer for surface sensing", *Opt. Engineering*, vol. 66, No. 1, pp. 017101-1-017101-7, 2017. <https://doi.org/10.1117/1.OE.56.1.017101>.
- [4] J. G. Wangüemert-Pérez, A. Hadij-ElHouati, A. Sánchez-Postigo, J. Leuermann, D.-X. Xu, P. Cheben, A. Ortega-Moñux, R. Halir, & I. Molina. Fernández, "Subwavelength structures for silicon photonics biosensing", *Opt. & Laser Tech.*, vol. 109, pp. 437-448, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.07.071>.
- [5] B.E.A. Saleh, & M.C. Teich, "Fundamentals of photonics", 3th Edition, New York: John Wiley & Sons, 2001. <https://doi.org/10.1002/0471213748>.
- [6] M. Pu, N. Yao, Ch. Hu, and Z. Zhao "Directional coupler and nonlinear Mach-Zehnder interferometer metal-insulator-metal plasmonic waveguide" *Opt. Express*,



vol. 18, no. 20, pp. 21030-21037, 2010.
<https://doi.org/10.1364/OE.18.021030>.

[7] C. Chen, P. Berini, D. Feng, S. Tanev & P. Tzolov, "Efficient and accurate numerical analysis of multilayer planar optical waveguides in lossy anisotropic media", Opt. Express, vol. 7, pp. 260-272, 2000. <https://doi.org/10.1364/OE.7.000260>.

[9] X. Guan, H. Wu, Y. Shi, L. Wosinsky & D. Dai, "Ultracompact and broadband polarization beam splitter utilizing the evanescent coupling between a hybrid plasmonic waveguide and a silicon nanowire", Opt. Letters, vol. 38, no. 16, pp. 3005-3008, 2013.
<https://doi.org/10.1364/OL.38.003005>.

[10] T. Murphy, (2011). Mathworks (version 1.2.0.0). Disponible en: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/12734-waveguide-mode-solver>.

[11] Lumerical (2019), Disponible en: <https://www.lumerical.com/>

[12] Metric, Mode expansion tools for 2D rectangular integrated optical circuits, (2019). Disponible en: <https://metric.computational-photonics.eu/>

[13] M. Hammer, M. Lohmeyer, R. Stoffer, O.V. Ivanova (2019), Ejemplos de Metric, Disponible en: <https://metric.computational-photonics.eu/examples.html>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir—copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento—remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)



Evaluación de compuestos bis-fluorofóricos en agua del río Tijuana

Evaluation of bis-fluorophore compounds in water from the Tijuana river

González-Joaquín Marlon Cesar ^{1-3*}, Íñiguez-Figueroa Christian A.¹, Aguilar-Martínez Xiomara Elizabeth ³, Oropeza-Guzmán Mercedes Teresita ², Martínez-Quiroz Marisela ¹⁻², Huerta-Saquero Alejandro ⁴

¹CETYS Universidad, Centro de Innovación y Diseño, Campus Tijuana, Av. CETYS Universidad No. 4 Fracc. El Lago, CP 22210. Tijuana, Baja California, México.

²Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500, Tijuana, Baja California, México.

³Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, 22454 Tijuana, Baja California, México.

⁴Departamento de Bionantecología, Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNYN-UNAM, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP 22860, Ensenada, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Marlon César González Joaquín, CETYS Universidad, Centro de Innovación y Diseño, Campus Tijuana, Av. CETYS Universidad No. 4 Fracc. El Lago, Tijuana, B.C. CP 22210, México. Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500, Tijuana, Baja California, México. Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, 22454 Tijuana, Baja California, México. E-mail: nanomarlon@outlook.com. ORCID: 0000-0002-6783-4574.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 15 de Enero 2020

Resumen. - Este trabajo se centra en el uso de compuestos bis-fluorofóricos en agua real para la detección y remoción de iones metálicos presentes en el río Tijuana, para esto se utilizó un trabajo previo de análisis químico y bacteriano de 6 muestras diferentes que se tomaron del Río Tijuana. Todos los sitios de muestreo fueron seleccionados cuidadosamente para obtener una comprensión precisa del estado actual del río a lo largo de su curso. Los resultados de TOC, DQO, DBO, Nitrógeno y fósforo mostraron que las presas no contienen cantidades elevadas de estos parámetros, pero al centro de la ciudad estos valores se incrementan por la posible interversión de conexiones del alcantarillado de la ciudad al río (55, 189, 131, 11.9 y 1.1 mg/L, respectivamente). Los puntos con mayor cantidad de materia orgánica fueron en el centro de la ciudad, por lo que se eligió ese punto en específico para la prueba de los compuestos bis-fluorofóricos, para asegurar la presencia de iones metálicos en el agua y se mostró que el agua que contiene compuestos fluorescentes y en presencia de estos compuestos bis-fluorofóricos hay un abatimiento de la fluorescencia. El análisis bacteriano mostró que el último punto de la ciudad, cerca de la frontera de USA y México, se concentra una cantidad elevada de bacterias y que la descarga va directo al océano pacífico, siendo un problema de salud y ambiental.

Palabras clave: Remoción de metales; Bis-fluorofórico; Tratamiento de aguas; Río Tijuana.

Abstract: This work focuses on the use of bis-fluorophore compounds in real water for the detection and removal of metal ions present in the Tijuana river, for this, a previous work of chemical and bacterial analysis of 6 different samples that were taken from the River was used Tijuana. All the sampling sites were carefully selected to obtain an accurate understanding of the current state of the river throughout its course. The TOC, COD, BOD, Nitrogen and phosphorus results showed that dams do not contain high amounts of these parameters, but in the city, center these values are increased due to the possible interversion of city sewer connections to the river (55, 189, 131, 11.9 and 1.1 mg / L, respectively). The points with the highest amount of organic matter were in the city center, so that specific point was chosen for the test of bis-fluorophoric compounds, to ensure the presence of metal ions in the water and it was shown that the water containing fluorescent compounds and in the presence of these bis-fluorophoric compounds there is a lowering of fluorescence. The bacterial analysis showed that the last point of the city, near the border of the USA and Mexico, concentrates a high number of bacteria and that the discharge goes directly to the Pacific Ocean, being a health and environmental problem.

Keywords: Metal removal; Bis-fluorophoric; Water treatment; Tijuana River.



1. Introducción

Tijuana es una ciudad ubicada en el extremo norte del país y colinda con los Estados Unidos. En el corazón de la ciudad fluye un río que lleva su nombre y tiene la característica de llevar agua del Río Colorado a ambos países mediante un acuerdo legal [1].

El agua que proviene del Río Colorado desemboca en las presas de Tijuana, primeramente en la presa el Carrizo para posteriormente llegar a la presa Abelardo L. Rodríguez, éstas dos presas alimentan a las potabilizadoras de Tijuana, una ubicada en “El Florido” que es alimentada directamente de la presa el Carrizo y otra potabilizadora llamada “Abelardo L. Rodríguez” que es alimentada por la presa Abelardo L. Rodríguez, ambas potabilizadoras son encargadas de suministrar agua a la red de distribución de la ciudad de Tijuana. La presa el Carrizo desemboca por un arroyo a la presa Abelardo L. Rodríguez, parte del agua de la presa se transporta por medio de la canalización del Río Tijuana para finalizar su recorrido a la entrada de USA y llegar al mar del pacífico. Sin embargo, áreas aledañas a las presas contaminan el río que afecta en la calidad durante su traslado sobre la canalización, esto debido a que se encuentran pequeñas zonas de descarga de desechos, por parte de los ciudadanos y algunas empresas de Tijuana que manejan principalmente agente tóxicos, pesticidas y metales, siendo estos últimos de especial interés. Estos compuestos pueden elevar la contaminación del agua y por ende generar un problema en la salud de quienes la adquieren y beben, por lo tanto, es importante evaluar la calidad del agua y

buscar alternativas para su proceso de descontaminación. Los metales en agua se pueden evaluar mediante equipos sofisticados y técnicas específicas, sin embargo, hay un interés en el uso de compuestos bis-fluorofóricos que han demostrado ser una alternativa viable en la detección y remoción de algunos metales en agua sintética (agua previamente preparada con metales de interés). Los compuestos bis-fluorofóricos son fluorescentes y el quitosano se utiliza para modificarlo con ellos lo cual les confiere la habilidad de remover algunos iones metálicos y mostrar una señal que puede ser cuantificable, de este modo pueden fungir como un evaluador de la calidad del agua así como un prospecto para no sólo evaluar sino remover algunos iones como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ca^{2+} que pueden estar presentes en el Río Tijuana [2].

2. Antecedentes

El Río Tijuana desemboca directamente al océano pacífico, cerca de las playas de Tijuana y San Diego, siendo un punto importante de turismo por parte de ambos países. Por lo tanto, es importante considerar la calidad de agua que llega al pacífico, debido a que atraviesa toda la ciudad de Tijuana y puede verse afectada por distintas variables durante su trayectoria. Tijuana se caracteriza por ser en su mayoría una ciudad industrializada y dentro de la canalización del Río Tijuana hay puntos de desagüe que vienen de algunas empresas que en algunos casos trabajan con materiales tóxicos, pesticidas y



metales. Estos compuestos pueden generar un problema de salud, por lo tanto, es importante poder remover y cuantificar dichos iones metálicos para evitar su llegada al mar.

En la actualidad hay distintos métodos para detectar y remover iones, sin embargo, el uso de polímeros naturales y sintéticos ha sido una alternativa muy importante, ya que pueden coagular y precipitar los iones presentes en el tratamiento de aguas, incluso en el tratamiento primario de aguas residuales. La combinación de ambos polímeros puede favorecer el enlace formado con los iones presentes y ser un material amigable con el medio ambiente. Un material muy utilizado es el quitosano, que no presenta toxicidad y además es biodegradable [3, 4]. Algunos autores han modificado el quitosano con aldehídos y ácidos para la remoción de metales pesados [5, 6], esto abre la posibilidad de poder realizar más arreglos y encontrar las mejores condiciones y formas de remover metales. La modificación del quitosano resulta atractiva para la detección y remoción de metales, por lo tanto se pretende hacer uso de un compuesto bis-fluorofórico del tipo carbamoyl benzoico que es capaz de funcionar como sensor para ciertos metales, sin embargo sólo se ha probado en agua sintética y se pretende hacerlo en agua real (muestra de agua que proviene del Río Tijuana) del Río Tijuana, donde los principales iones presentes en el agua residual industrial son Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Ca^{2+} , algunos iones forman una coagulación-floculación al momento de la combinación con quitosano modificado [6].

La combinación de un polímero natural y uno sintético genera los nuevos materiales llamados “Eco-Friendly” que son importantes en la actualidad porque son amigables con el ambiente y en la mayoría de los casos los nuevos materiales generan un alto costo al ambiente por la contaminación que puede producir [7].

La mayoría de los procesos utilizados para la remoción de metales son con el uso de materiales que no son amigables con el medio ambiente [8, 9] por lo tanto hay un especial interés en demostrar el uso de los compuestos bis-fluorofóricos en agua del Río Tijuana, el cual combina, materiales sintéticos, pero también materiales naturales como el quitosano.

La calidad del agua se puede evaluar con distintos parámetros como lo son la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT), Alcalinidad, Sólidos Suspendidos (SS), Nitrógeno (N_2), Fósforo (P), Grasas y algunas técnicas como la espectroscopia de UV-vis y Fluorescencia, así como el análisis de microorganismos y de metales. Todos estos parámetros nos ayudan a determinar el grado de contaminación e impacto que puede tener el agua sobre la naturaleza.

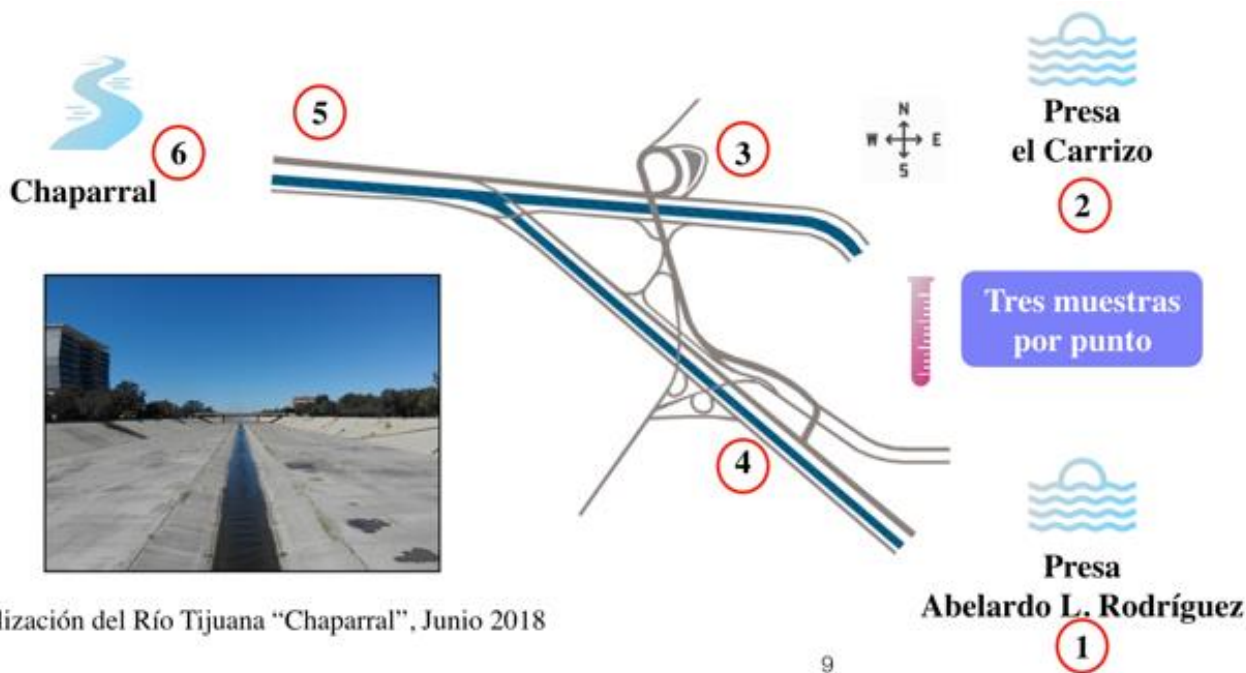


3. Metodología

Se seleccionaron seis sitios a lo largo del río Tijuana para la presente investigación. Los sitios fueron seleccionados tratando de abarcar ciertas distancias durante el río, con el fin de tener un conocimiento general del río Tijuana, para en un futuro conocer las áreas de mayor cambio en la contaminación y así poder seleccionar una mayor cantidad de puntos de muestreo y poder generar más información que pueda determinar la calidad del agua del río Tijuana e incluso conocer los focos de contaminación que están alterando la calidad

del río en su trayectoria. Los muestreos fueron realizados cada 2 meses.

Los seis sitios de muestreo fueron los siguientes: la primera muestra se tomó de la presa Abelardo L. Rodríguez (muestra 1), la segunda muestra se tomó de la presa Carrizo (muestra 2). En el centro de la ciudad, dos partes del río se interceptan, creando una formación en “Y”; una corriente del río proviene de Tecate de la presa el Carrizo, mientras que la otra corriente proviene de la presa Abelardo L. Rodríguez.



Canalización del Río Tijuana “Chaparral”, Junio 2018

Figura 1. Intercepción del río proveniente de la presa Abelardo L. Rodríguez y Carrizo (formación Y).

La tercera muestra se tomó de la corriente que proviene de la presa Carrizo (muestra 3), mientras que la cuarta muestra se obtuvo de la corriente que proviene de la presa Abelardo L. Rodríguez (muestra 4). La quinta muestra se tomó de la intersección de ambas corrientes

(muestra 5) donde el río se unifica para reanudar su camino hacia el Océano Pacífico a través de la parte occidental de la ciudad. Por último, pero no menos importante, el cuarto sitio de muestreo se tomó de la trayectoria de la presa Abelardo L. Rodríguez, esto debido a



que fue la muestra con mayor carga de contaminación en los parámetros medidos.

Los eventos de muestreo se llevaron a cabo de manera bimestral, iniciando en Julio-Septiembre. Las muestras se tomaron de los primeros 10-15 cm de las superficies de los ríos y represas y se analizaron dentro de las primeras 12 horas en busca de: pH, DBO, DQO y valores de TOC, así como la cantidad de sólidos suspendidos, absorbancia, fluorescencia; y el análisis de diferentes tipos de microorganismos. La carga microbiológica de las muestras de agua de seis puntos se evaluó de la misma manera (bimestral), los datos se determinaron por cuenta viable, mediante el método cuantitativo de las unidades formadoras de colonias (UFC) basadas en micro diluciones y placas del Luria Bertani (LB). Los análisis son en base a las normas siguientes, NOM-109-SSA1-1994, NOM-110-SSA1-1994, NOM-112-SSA1-1994 y NOM-113-SSA1-1994 [10-13]. La metodología para el análisis fue de la siguiente manera.

Se preparó una solución de 1.5 L de LB agregando triptona (15 g), extracto de levadura (7.5 g), NaCl (15 g) y agar (22.5 g); el agar se agregó después de ajustar el pH a 7.5. Todo el material necesario (medio LB y puntas de micropipeta) se llevó a esterilizar en la autoclave. Una vez esterilizado el material, se prepararon alrededor de 100 placas con LB para el crecimiento bacteriano, este procedimiento se realizó en campana de flujo laminar con luz UV. Las placas solidificadas se mantuvieron en refrigeración para evitar alguna contaminación o crecimiento de

bacterias provocado por el medio ambiente. El inóculo fue de 5, 50 y 500 μ L de agua real y se incubó durante toda la noche, el conteo se realizó de manera visual por conteo de Unidades Formadoras de Colonias.

Tabla 1. Reactivos utilizados para el análisis microbiológico (Centro de Nanociencias y Nanotecnología).

Reactivo	Marca	Grado	Lote
<i>Triptona</i>	BECTON DISKINSON	ACS	4316611
<i>Extracto de levadura</i>	BECTON DISKINSON	ACS	3326151
<i>Cloruro de Sodio</i>	BEKER	ACS	-
<i>Agar</i>	BECTON DISKINSON	ACS	3218432

Todas las muestras y los análisis se realizaron por triplicado para determinar la confiabilidad de los resultados.

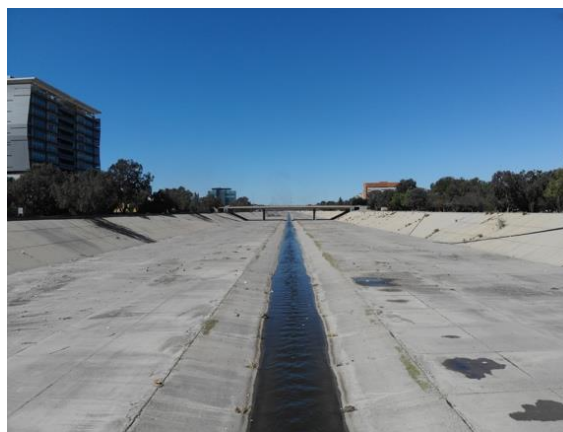


Figura 2. Río Tijuana a través de la ciudad y cerca de la zona fronteriza de Estados Unidos conocido como el Chaparral.

Finalmente se seleccionó las muestras del chaparral para las pruebas del compuesto fluorofórico, esto con la intención de tener un mayor alcance en la detección de algún metal



o compuesto en el agua, debido a que el punto de muestreo se encuentra al final de la trayectoria y es probable que tenga la mayor carga contaminante.



Figura 3. Río Tijuana a través de la ciudad cerca de la intersección “Y”.

También es importante mencionar que las imágenes de los sitios de muestreo se tomaron durante el evento de septiembre del 2018 y enero del 2019.

La síntesis del compuesto bis-fluorofórico se describe a continuación.

Para preparar el dianhídrido de quitosano, ChD, el procedimiento fue el siguiente: se añadió gradualmente quitosano de bajo peso molecular (1 g), bajo agitación mecánica constante en 100 ml de ácido acético acuoso al 0,7% (v/v). Después de completar la disolución, se añadieron gota a gota 6 ml de dianhidruo de 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico (0,67 g) en etanol. Para preparar el dianhídruo de amina de Chitosan, ChDA, la mezcla mencionada anteriormente se combinó con bencilamina

(se añadieron 0,4 ml gota a gota). Cada solución derivada de etanol se agitó durante 5 h. Después de la preparación, ambos derivados se precipitaron agregando una cantidad adecuada de acetona. Se realizó un paso final de purificación durante 24 h [2].

4. Resultados y Discusiones

Los niveles de materia orgánica, DBO, DQO y TOC de las muestras en la presa Abelardo L. Rodríguez (muestra 1) y la presa Carrizo (muestra 2), en los cuales, ambos se unen para dar origen al Río Tijuana, todos están cerca del mismo intervalo.

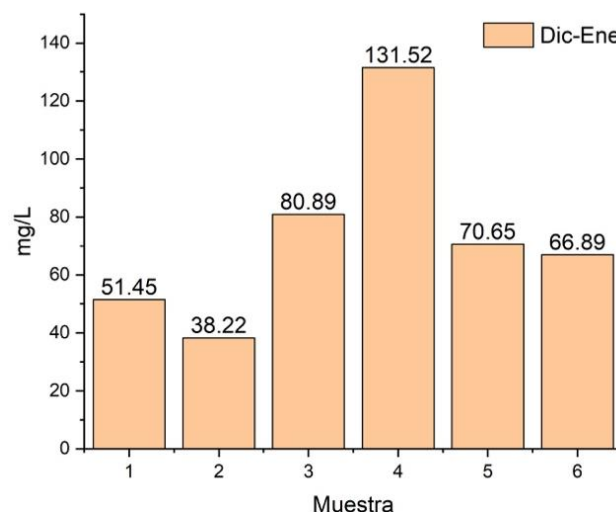


Figura 4. Análisis de DBO para los seis puntos de muestreo durante Diciembre del 2018 y Enero del 2019.

Las Figuras (4, 5, y 6) muestran una relación de mayor DBO, DQO y TOC en los puntos 3, 4 y 5. Los valores de DBO están por encima de la norma NMX-AA-028-SCFI-2001, el cual el valor máximo que debería de tener es de 35 mg/L y el valor dentro de las presas sobre pasa esos valores, además se observa que el punto 4 tiene hasta 5 veces más sobre el



límite de la norma. El límite permisible de DQO es entre 170 a 240 mg/L con base a la norma NMX-AA-030/2-SCFI-2011, se observa que el punto 4 de muestreo están en ese intervalo y los demás están por debajo. Las presas muestran una demanda química de oxígeno bastante buena, pero en la trayectoria del río aumenta considerablemente. Los valores permisibles para el TOC son aproximadamente 1 mg/L con base a la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 deberá ser menor a 1 mg/L y para todos los puntos de muestreo el valor sobre pasa los 8 mg/L.

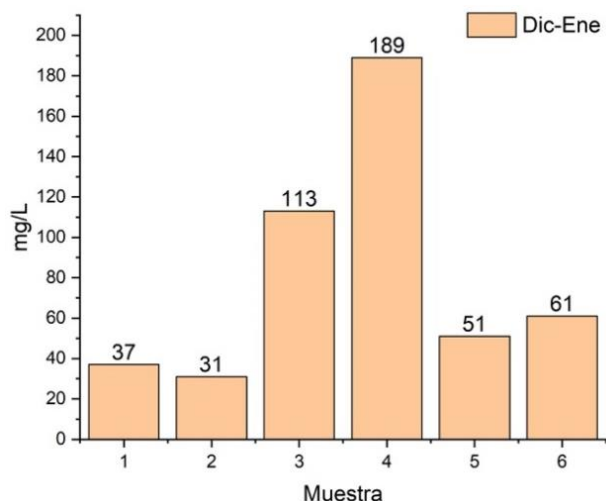


Figura 5. Análisis de DQO para los seis puntos de muestreo durante Diciembre del 2018 y Enero del 2019.

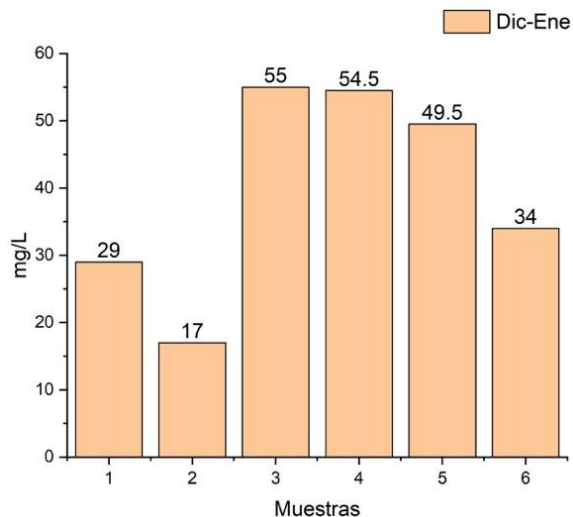


Figura 6. Análisis de TOC para los seis puntos de muestreo durante Diciembre del 2018 y Enero del 2019.

Un factor importante que se le puede atribuir a los puntos tres, cuatro y cinco son que en dicha área se encuentran parques industriales que a su vez están conectadas por alcantarillas que llegan a en algunos casos a la canalización del Río Tijuana.

Posterior al trayecto industrial se encuentra una elevada área de vegetación creciente de manera natural y este factor puede ser el motivo por el cual disminuye la carga contaminante que se ve reflejado en los puntos cinco y seis.

Las Figuras (7 y 8) corresponden al análisis de Nitrógeno y Fósforo, sin embargo, estos parámetros no se ven tan variados con respecto a los anteriores, de la misma forma el punto tres se ve con mayor concentración.

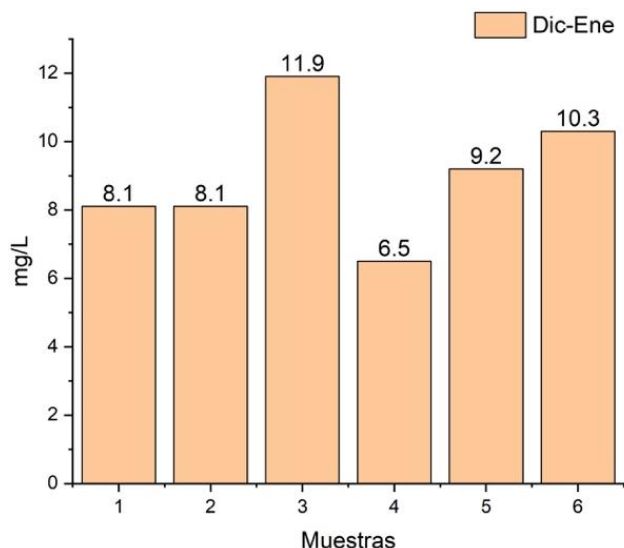


Figura 7. Análisis de Nitrógeno para los seis puntos de muestreo durante Diciembre del 2018 y Enero del 2019.

La mayor cantidad de N_2 se encuentra cerca de la intersección en las dos fuentes de agua, aproximadamente 10 veces más que los demás puntos de muestreo.

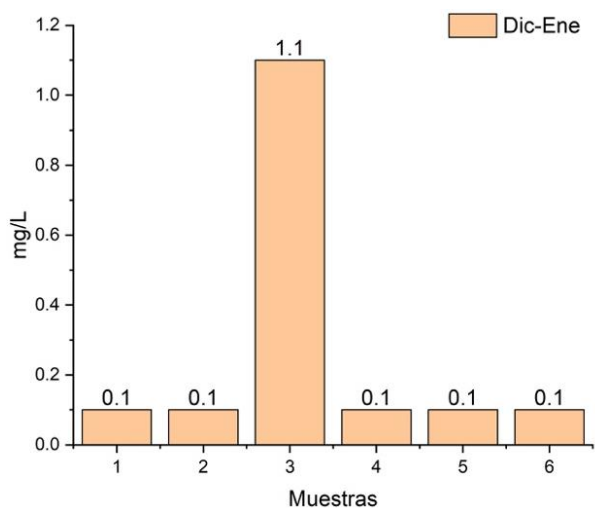


Figura 8. Análisis de Fósforo para los seis puntos de muestreo durante Diciembre del 2018 y Enero del 2019.

El punto tres difiere de todos los demás puntos, de igual forma se atribuye a las distintas conexiones del alcantarillado que

llegan a la canalización provenientes de las distintas industrias aledañas.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de todos los puntos de muestreo y se observa que el Chaparral (muestra 6) cerca de la franja fronteriza a Estados Unidos expuso un alto contenido de bacterias. La proporción de coliformes es similar en todos los cuerpos muestreados de agua, mientras que los bacilos aumentan significativamente en la evaluación de la presa el Carrizo.

Los resultados del estudio microbiológico mostraron que el sitio de muestreo número 6 presentó el mayor contenido bacteriano en Julio-Septiembre, que luego disminuyó con respecto a las muestras tomadas en Septiembre-Octubre. Esta disminución se puede atribuir a la acumulación y al corte del servicio de agua que se llevó a cabo durante ese período en la ciudad de Tijuana. Los análisis de aguas de ambas represas se mantuvieron con un bajo contenido de bacteriano.

Tabla 2. Reporte microbiológico del Río Tijuana.

Muestra	Julio-Septiembre UFC/mL	Septiembre- Noviembre UFC/mL	Noviembre- Enero UFC/mL
1	1,050	0	1.55×10^5
2	330	500	1.31×10^4
3	5.2×10^6	600	7.31×10^4
4	5.4×10^6	15,567	6.45×10^5
5	3.7×10^6	5,450	2.46×10^5
6	2,190,000	1,967	3.73×10^5

Para los sitios de muestreo número 3, 4 y 5 se observa el mismo fenómeno que en el punto 6; se detectó un alto contenido de bacterias en



el mes de Julio-Septiembre, seguido de una disminución en Octubre-Noviembre. Respecto a los géneros identificados, se observa en todos los casos que los coliformes son el grupo predominante; Son porcentajes del 56% al 83%. En cuanto al grupo de bacilos, se encontró un intervalo de 17% a 25% en todas las muestras.

Por otro lado, cuando se llevó a cabo el segundo evento de muestreo, se observó una capa verdosa de microalgas en toda la orilla de la presa en el sitio de muestreo número 1; causando una posible inhibición de las

bacterias debido a la presencia de agentes tóxicos, posiblemente a descargas de aguas contaminadas en las presas.

La Figura 9 muestra los espectros UV-Vis para las muestras 1-6. Estas tienen bandas de absorción ligeramente estructuradas que corresponden a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$. Estas señales pueden atribuirse a la presencia de agentes infecciosos presentes en el agua, que se observa en los resultados microbiológicos y concuerda con lo que se observa en la fluorescencia.

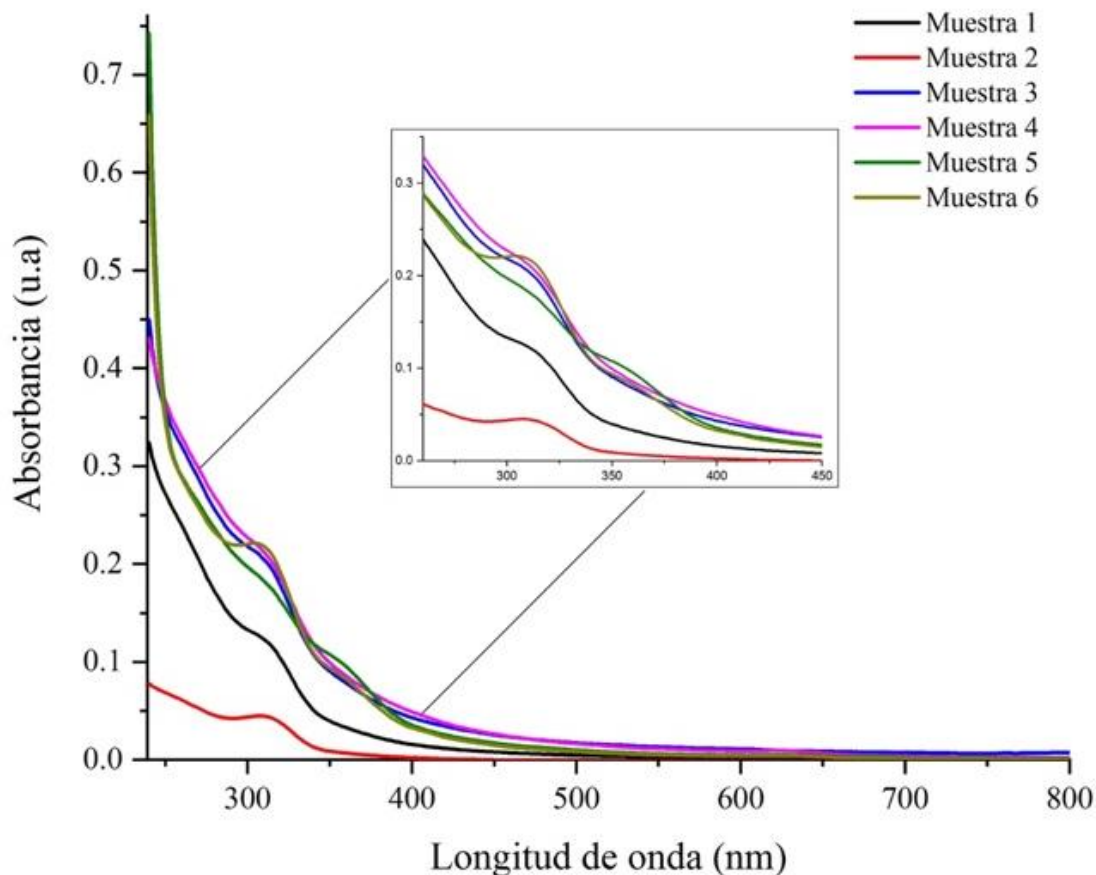


Figura 9. Espectro de UV-vis para los seis puntos de muestreo del bimestre Septiembre-Noviembre.



Sin embargo, otros compuestos orgánicos no infecciosos pueden absorber una pequeña longitud de onda; incluso la absorbancia del cloro puede ser de hasta 310 nm en este análisis. Dado que se están realizando experimentos con floculantes en aguas residuales, es importante recuperar estos datos para analizar su comportamiento después de la adición de los compuestos bis-fluorofóricos de manera experimental, deberá haber una tendencia de aumento o disminución de la adsorción.

Los espectros de fluorescencia obtenidos de los sitios de muestreo 1-6 se muestran en la Figura 10. La variación tanto en la longitud de onda como en la intensidad de la fluorescencia

es atribuible a la presencia de contaminantes de los sitios de muestreo y será importante al momento de agregar los compuestos bis-fluorofóricos que nos indicará la presencia de iones. El análisis del río sirve de dos maneras, la primera es para conocer la calidad del agua que va al océano pacífico y la otra es para poder ubicar los puntos de mayor contaminación dentro del río y así poder probar el sensor en un punto que asegure la presencia de contaminantes y especialmente la de metales. Faltaría hacer un análisis previo de metales en el agua, pero eso es trabajo a futuro.

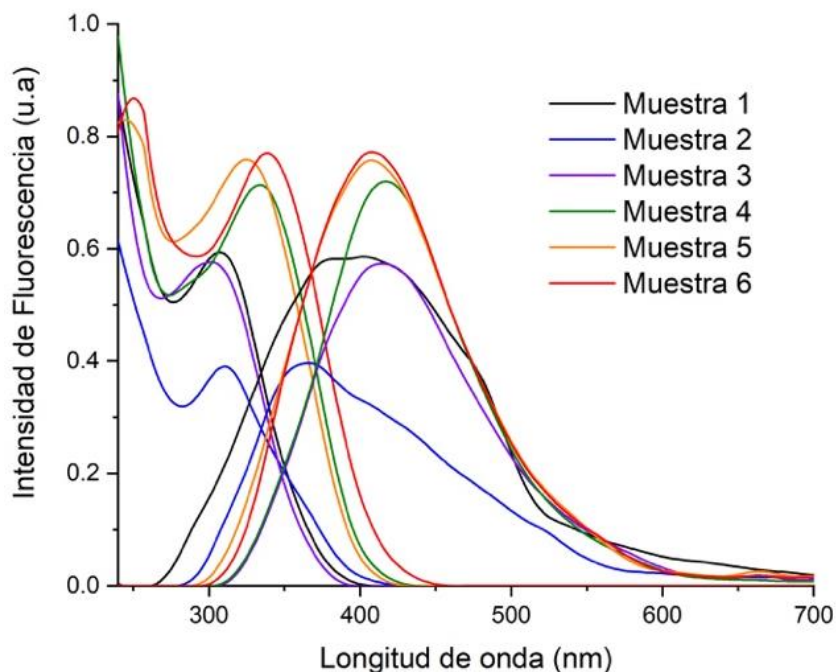


Figura 10. Espectro de Fluorescencia normalizada para los seis puntos de muestreo del bimestre Diciembre-Enero.

La Figura 11 muestra la adición del compuesto bis-fluorofórico en relación con el

agua del punto cuatro de la canalización. Se observa que el agua tiene una elevada



fluorescencia de aproximadamente 1000 unidades arbitrarias y conforme se agrega el sensor esa fluorescencia se ve abatida, esto puede; deberse a que el agua de la

canalización contiene compuestos fluorescentes y además iones metálicos que al unirse con el compuesto bis-fluorofórico se abate la fluorescencia de manera gradual.

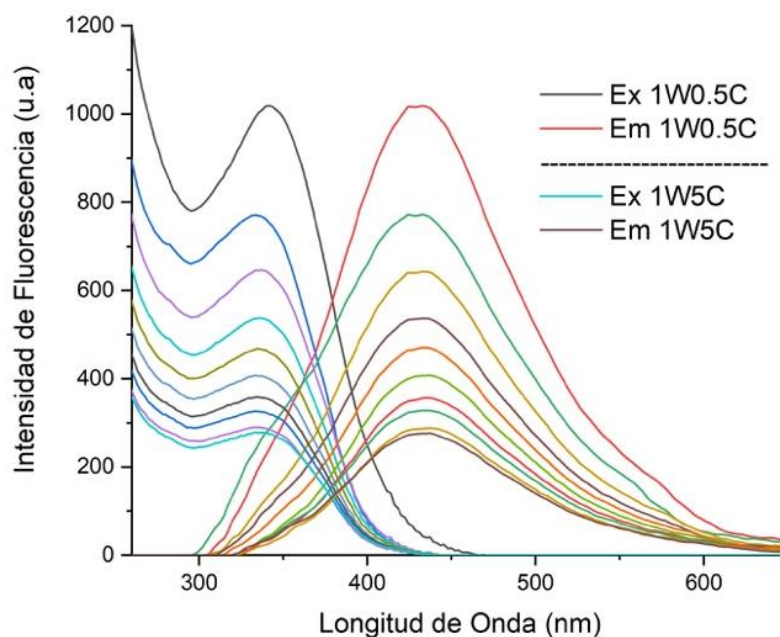


Figura 11. Abatimiento gradual de la fluorescencia en presencia del compuesto bis-fluorofórico a una concentración 1×10^{-5} M en solución acuosa.

El propósito de analizar las presas de la ciudad de Tijuana es poder conocer la calidad del agua que hay en ellas y ver los puntos en donde el agua se contamina, antes de llegar al pacífico. Las presas no contienen agua contaminada y por ese motivo se usa para su potabilización, sin embargo, hay cierta parte del agua de las presas que sigue su cauce por la canalización y que debería de llegar al mar sin alguna alteración grande, sin embargo, pasa lo contrario, durante ese trayecto el agua se contamina por distintas vías, ya sea desechos industriales o desechos generados por parte de los ciudadanos. Las normas establecidas en este

documento dan un valor de límite permisible para desechos de aguas residuales y en la mayoría de los casos, los valores en la canalización sobre pasan esos límites, los cuales llegan a desembocar directo al mar. En su mayoría, los límites establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 son sobre pasados por variadas unidades y sobresaliendo los puntos de muestreo 4, cercas de las zonas industriales.

5. Conclusiones

La mayor parte de contaminación es en la ciudad y esto puede ser debido a los densos



asentamientos urbanos cerca de la canalización del río que lo utilizan continuamente como un relleno sanitario, un mal sistema municipal de alcantarillado, múltiples instalaciones industriales que desechan agua contaminada y un uso ineficiente de aguas residuales pre-tratadas de las instalaciones de tratamiento están causando que el Río Tijuana llegue contaminado al Océano Pacífico. De acuerdo con los resultados, las presas son aceptables en condiciones de uso para la potabilización del agua ya que no alcanzan en su mayoría los límites permisibles establecidos por las normas, sin embargo, el agua que no es utilizada para potabilizar que sigue el trayecto hacia la canalización sufre múltiples cambios en su calidad por distintos factores, uno de ellos son los desechos industriales que están a los alrededores y otro son los asentamientos de indigentes dentro de la canalización. La mayor fuente de contaminantes se da en el área industrial, al centro de la ciudad de Tijuana entre las presas y el pacífico. El agua que llega al pacífico llega contaminada de distintas formas durante la trayectoria de las presas al mar. Los compuestos bis-fluorofóricos mostraron ser capaces de propiciar un cambio en presencia de agua real, sin embargo, falta complementar con otras técnicas para saber qué es lo que está abatiendo la fluorescencia, ya que pueden ser distintos compuestos presentes en el agua y no sólo metales.

Agradecimientos

Se agradece a los autores presentes en el trabajo, al CONACYT por la beca otorgada, así como al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana, la Universidad Autónoma de Baja California Valle de las Palmas, al CNyN y CETYS Universidad, al alumno Saúl Solares Martínez por las imágenes tomadas durante el proyecto.

Referencias

- [1] R. M. Gersberg, D. Daft, and D. Yorkey, "Temporal pattern of toxicity in runoff from the Tijuana River Watershed," *Water Research*, vol. 38, no. 3, pp. 559-568, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.002>.
- [2] M. Martínez-Quiroz, E. A. López-Maldonado, A. Ochoa-Terán, G. E. Pina-Luis, and M. T. Oropeza-Guzman, "Modification of chitosan with carbamoyl benzoic acids for testing its coagulant-flocculant and binding capacities in removal of metallic ions typically contained in plating wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 332, no. September 2017, pp. 749-756, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.042>.
- [3] M. R. Kasaai, "Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 801-810, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.051>.
- [4] V. K. Thakur and M. K. Thakur, "Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: A review," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 12, pp. 2637-2652, 2014. <https://doi.org/10.1021/sc500634p>.
- [5] T. R. A. Sobahi, M. Y. Abdelaal, and M. S. I. Makki, "Chemical modification of Chitosan for metal ion removal," *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 5, pp. 741-746, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.011>.
- [6] M. Martínez-Quiroz, E. A. López-Maldonado, A. Ochoa-Terán, M. T. Oropeza-Guzman, G. E. Pina-Luis, and J. Zeferino-Ramírez, "Innovative uses of carbamoyl



benzoic acids in coagulation-flocculation's processes of wastewater," Chem. Eng. J., vol. 307, pp. 981-988, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.011>.

[7] M. Monier, D. A. Abdel-Latif, and Y. G. Abou El-Reash, "Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd(II) ions," J. Colloid Interface Sci., vol. 469, no. 1, pp. 344-354, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.074>.

[8] M. Nourani, M. Baghdadi, M. Javan, and G. N. Bidhendi, "Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: Optimization through response surface methodology (RSM)," J. Environ. Chem. Eng., vol. 4, no. 2, pp. 1996-2003, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.028>.

[9] A. Y. Zahrim, A. Nasimah, and N. Hilal, "Coagulation/flocculation of lignin aqueous solution in single stage mixing tank system: Modeling and optimization by response surface methodology," J. Environ. Chem. Eng., vol. 3, no. 3, pp. 2145-2154, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.023>.

[10] NOM-109-SSA1-1994. Procedimiento para la toma, manejo y transporte de muestras de alimentos para su análisis microbiológico. <https://amyd.quimica.unam.mx/mod/url/view.php?id=12738>.

[11] NOM-110-SSA1-1994. Preparación y dilución de muestras para su análisis microbiológico. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/110ssa14.html>.

[12] NOM-112-SSA1-1994. Determinación de bacterias coliformes. Técnica del número más probable. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/112ssa14.html>.

[13] NOM-113-SSA1-1994. Método para cuenta de microorganismos coliformes totales en placa. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/113ssa14.html>.

[14] NMX-AA-028-SCFI-2001. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales residuales (DBO5) y residuales tratadas-método de prueba. <https://agua.org.mx/biblioteca/nmx-aa-028-scfi-2001-analisis-de-agua-determinacion-de-la-demanda-bioquimica-de-oxigeno-en-aguas-naturales-residuales-dbo5-y-residuales-tratadas-metodo-de-prueba/>

[15] NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales residuales y residuales tratadas-método de prueba-parte 2-determinación del índice de la demanda química de oxígeno-método de tubo sellado a pequeña escala. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5304230&fecha=27/06/2013

[16] NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=anErSWdUU3IHZldreEVidFoxYzhhdz09>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)



Quitosano como fungicida a partir de exoesqueleto de camarón

Chitosan as a fungicide from shrimp exoskeleton

Ríos Ruiz Cesar Armando , Bojórquez Vejar Giselle, Cárdenas Robles Arilí , Mariscal Camacho Josefina, Justo López Araceli Celina , Nito Carreño María Aylin

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Bioingeniería, Campus Mexicali
Av. Ignacio López Rayón, Parcela 44, Mexicali, Baja California, México

Autor de correspondencia: Arilí Cárdenas Robles, Facultad de Ingeniería, Bioingeniería, Campus Mexicali, Universidad Autónoma de Baja California, Av. Ignacio López Rayón, Parcela 44, Mexicali, Baja California, México. E-mail: arili.cardenas@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0001-5208-6932.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 1 de Enero 2020

Resumen. - *Este estudio se centra en la producción de quitosano a partir de las cascarras de camarón (recolectado de residuos de marisquería) mediante el método químico, el cual consiste en la desmineralización, desproteínización y desacetilación de la quitina. El propósito de este estudio es determinar los efectos fungicidas del quitosano obtenido usándose como aditivo en diferentes concentraciones (5% y 10%) para medio de cultivo agar dextrosa Sabouraud, además de un medio control y posteriormente siendo inoculado con un hongo aislado. Después de 72 horas, en ambas concentraciones se obtuvo una inhibición total en el crecimiento del inóculo mientras en la muestra control se observó un notable crecimiento, comprobándose su efectividad como fungicida.*

Palabras clave: Camarón; Fungicida; Quitina; Quitosano; Polisacárido.

Abstract. – *This study focuses on the production of chitosan from the shrimp shells (collected from seafood residues) by a chemical method, which consists of the demineralization, deproteinization and deacetylation of chitin. The purpose of this study is to determine the fungicidal effects of the chitosan obtained using an additive in different concentrations (5% and 10%) for Sabouraud dextrose agar culture medium, in addition to a control medium and subsequently being inoculated with an isolated fungus. After 72 hours, in both concentrations a total inhibition was obtained in the inoculum growth while in the control sample a remarkable growth was observed, proving its effectiveness as a fungicide.*

Keywords: Shrimp; Fungicide; Chitin; Chitosan; Polysaccharide.



1. Introducción

La organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la agricultura (FAO) estima que las pérdidas en la producción agrícola mundial causadas por diferentes plagas fluctúan entre 20% y 40%, y que por lo menos 10% de las cosechas es destruido por roedores e insectos en sus lugares de almacenamiento. Su magnitud varía de región a región, de año en año, y según el tipo de cultivo y el tipo de plaga como factor causal [1].

En Mexicali, el uso de plaguicidas en la agricultura local siguió su paso inexorable, incursionando cada vez nuevos productos, en su gran mayoría compuestos organoclorados. Pero poco a poco las plagas fueron adquiriendo mayor resistencia a los productos químicos y comenzaron a proliferar sin control. Debido a esta situación se consideró necesario la aplicación de las llamadas "bombas" o cócteles de diversos compuestos, siendo los más comunes el Dicloro Difencil Tricloroetano (DDT) más toxafeno y azufre.

La proliferación de nuevas plagas y las resistencias adquiridas de las que ya estaban trajeron la incorporación de un sinnúmero de productos químicos. Se probaron algunos que tenían baja persistencia y poca residualidad como las piretras y piretrinas, insecticidas sintéticos derivados del crisantemo. Estos comenzaron a producir impactos negativos en los ecosistemas del valle, porque no sólo llegaba el compuesto químico al área cultivada sino también a las poblaciones adyacentes; los plaguicidas tienen una capacidad extraordinaria para viajar hacia todos los recursos naturales [2].

La quitina se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza, después de la celulosa es el polímero natural más abundante, presenta una tasa de reposición tan alta en la biósfera que se estima duplica a la de la celulosa, por lo que constituye un importante recurso renovable. La principal fuente de quitina son exoesqueletos de crustáceos. Particularmente, los exoesqueletos de camarón contienen una alta concentración de quitina, de la cual es posible

obtener quitosano a través de un proceso químico de N-desacetilación [3].

La quitina pura es blanda, pero se endurece cuando se recubre con carbonato de calcio, una sal. La quitina también se encuentra en muchos hongos, que utilizan este polisacárido en lugar de celulosa como material de construcción para sus paredes celulares. La quitina es similar a la celulosa, excepto en que el monómero de la glucosa de la quitina tiene un apéndice que contiene nitrógeno.

Debido a las propiedades funcionales y fisicoquímicas del quitosano, se ha podido identificar una enorme cantidad de aplicaciones que abarcan áreas tan variadas como: alimentación, medicina, agricultura, cosmética, y farmacia, entre otras. Se han reportado diversos métodos físico-químicos para su obtención y caracterización, sin embargo, su aplicación está limitada principalmente debido a la variación en su composición química, grado de desacetilación, tamaño de la cadena polimérica y purificación. La fuente de quitina y los incontrolados procesos de desacetilación son los principales factores que afectan las propiedades finales del quitosano [4].

El uso del quitosano en la protección de frutos ha sido estudiado durante más de 15 años. Se resaltan sus propiedades fungicidas y bactericidas, su capacidad para formar películas y su baja toxicidad para el ser humano. Sin embargo, ha sido una alternativa poco explorada. Ha demostrado efectos fungicidas e induce mecanismos de defensa en tejidos vegetales. Es considerado uno de los productos más prometedores para el control de varios hongos en postcosecha. El crecimiento de diversos hongos postcosecha como *A. alternata*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizopus stolonifer* y *Penicillium spp* se inhibió en medio nutritivo usando diferentes concentraciones de quitosano. Al estudiar su efecto sobre los hongos *F. oxysporum*, *P. digitatum* y *R. stolonifer*, Bautista-Baños et al. (2004) concluyeron que éste afectó varios estados de desarrollo de dichos hongos, al inhibir el crecimiento micelial y la esporulación [5].



2. Materiales y métodos

La quitina, precursor del quitosano, fue obtenida utilizando el método químico a partir de exoesqueletos de camarón obtenidos en restaurantes de mariscos. Se procedió a la recolección de desechos de camarón en diferentes restaurantes. Los residuos de camarón fueron separados de sus caparazones, para luego ser lavados tenazmente con abundante agua, quitando los restos orgánicos que pudieran estar presentes. Los exoesqueletos obtenidos, fueron secados en una estufa a 60-70 °C durante 24 horas. Los exoesqueletos secos y libres de cabeza, patas y cola se sometieron a un proceso de tamizado buscando obtener un polvo con tamaños de partícula menor que 250 μm [5]. Para llevar a cabo la desmineralización de los exoesqueletos, se pesó una cantidad del polvo del crustáceo y se colocó en un matraz conteniendo una solución de HCl 0.6N en una relación 1:11 sólido-líquido a una temperatura de 30 °C durante 3 horas. Posteriormente, se realizó la desproteinización de la muestra con una solución de NaOH al 1% a una temperatura de 28 °C durante 24 horas de agitación constante para asegurar el proceso. La quitina obtenida, finalmente se somete al proceso de desacetilación, mediante el cual, es convertida en quitosano; para ello se pesó una cantidad de la quitina obtenida y se vertió en una solución de NaOH al 50% en una relación 1:4 sólido-líquido, bajo las siguientes condiciones: primero por 2 horas a 60 °C y luego por 2 horas a 100 °C. El producto obtenido después de este paso es el quitosano. Es muy importante realizar en cada una de las etapas del proceso un lavado tenaz con agua destilada hasta obtener un pH neutro.

a. Pruebas de caracterización

i. Solubilidad

Para conocer que realmente se trataba de quitosano, se realizó la prueba de solubilidad para verificar si esta coincidía con la teoría según (Argüelles y col., 2004), es insoluble en agua pura y en solventes orgánicos, pero es soluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos orgánicos y minerales a condiciones específicas.

Se realizaron tres pruebas para compararlo contra la literatura. Primero, se hizo una solución con 5 g de quitosano en 20 mL de 0.5 N de HCl, en la cual se observó una nula solubilidad. En la segunda prueba se hizo con una relación de 1:3 de quitosano y agua destilada respectivamente, en la cual, nuevamente no se observó solubilidad.

Para la última prueba se utiliza 50 mL de ácido acético (vinagre) con 7 g de quitosano. En todas las pruebas se tuvo una agitación magnética durante 10 minutos a temperatura ambiente (25 °C). A diferencia de las pruebas anteriores, en la última prueba sí hubo solubilidad, confirmando lo escrito en la literatura.

ii. Preparación de medios de cultivo modificados con quitosano.

Para comprobar su funcionalidad como fungicida, se elaboraron dos medios de cultivo con diferentes concentraciones de quitosano. Se preparó dos matraces con 30 mL de agar dextrosa Sabouraud cada uno añadiendo quitosano seco igual al 5% y 15% del peso total del agar dextrosa Sabouraud. El método de preparación consistió integrar el quitosano al agar contenido en los dos matraces, posteriormente se colocaron en una placa de calentamiento con agitación magnética hasta el punto de ebullición. Después de unos minutos de enfriamiento se tomó la medición de pH para ambos medios ajustándose a 5.10, después de esto se llevaron a la autoclave para esterilizar y al terminar se realizó el vaciado en cajas de Petri (tres corridas por cada concentración). Adicionalmente se prepararon tres cajas más con agar dextrosa Sabouraud sin quitosano como control, ajustando el pH igual a 5.10 para evitar que esto fuese un factor de error en el resultado. Las nueve cajas con medio se sometieron a prueba de inocuidad por 48 horas después de las cuales se llevó a cabo la inoculación del hongo tanto en los medios modificados como en los medios de control. Se colocaron en la incubadora a 32 °C por 72 horas para finalmente observar la actividad del hongo en ausencia y presencia del quitosano.



Figura 1. Medios de cultivo Agar Dextrosa Sabouraud modificados con quitosano 5% y 10% respectivamente.

3. Resultados

a. Prueba de solubilidad

Según la bibliografía para solubilizarlo en agua el pH debe ser inferior a 6 (ácido acético, ácido láctico) y se corroboró que lo que obtuvimos presenta

Tabla 1. Resultados de solubilidad.

Tratamiento	Resultado
5g Quitosano + 20 mL HCl 0.5N	No soluble
1:3 Quitosano + Agua	No soluble
7g Quitosano + 50 mL Vinagre	Soluble

La solubilidad depende del grado de desacetilación, cuando se trata de un grado mayor a 75 %, se habla de que en este punto el quitosano se vuelve soluble en ácidos orgánicos.

b. Valoración de propiedades como fungicida

Al terminar el periodo de incubación, pudo observarse que tanto las cajas Petri con quitosano al 15 % como las de 5 % no presentaban crecimiento, mientras las cajas Petri de control sin quitosano presentaron un crecimiento notable. Haciendo énfasis en que el pH en todos los casos fue el mismo, lo cual se puede descartar que éste haya sido un factor que influyera en el resultado, por lo tanto, se demuestra que la presencia de quitosano inhibió el crecimiento del hongo.

la misma propiedad. Al ser de estructura similar a la celulosa en presencia de agua se hincha formando mucílagos o geles. Por lo tanto, se puede concluir que efectivamente se trata de quitosano.



Figura 2. El quitosano mostrando su propiedad de solubilidad en ácidos orgánicos.

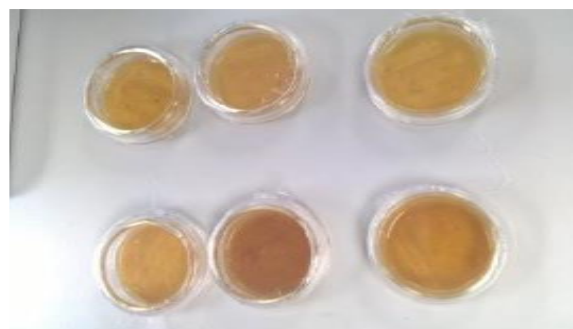


Figura 3. Medios modificados con quitosano al 5% y 15% después de 72 horas de la inoculación.



Figura 4. Medios de control después de 72 horas de la inoculación.



Tabla 2. Resultado de inoculo en presencia y ausencia de quitosano.

Tratamiento	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
Blanco	Presencia	Presencia	Presencia
5% Quitosano	Ausencia	Ausencia	Ausencia
15% Quitosano	Ausencia	Ausencia	Ausencia

4. Discusión

La prueba de solubilidad demostró que efectivamente el quitosano obtenido en este trabajo no solubiliza en agua, pero sí lo hace en medios ácidos orgánicos. Esta propiedad es posible por la protonación de los grupos amino libres a lo largo de la cadena del polímero, por lo tanto, las cargas positivas presentes a lo largo de la molécula, determinan en gran medida el comportamiento del quitosano en la solución.

El método de especificación utilizado contrasta con los encontrados en la literatura principalmente debido a que en nuestro caso no se utilizó la espectrofotometría de infrarrojo para la determinación de la pureza del quitosano obtenido, paso que se omitió por no contar con el equipo necesario para el análisis.

Otras pruebas como determinación de proteínas, cenizas, humedad y grado de desacetilación no fueron posibles de realizar debido al tiempo y carencia de equipo, mismas que demostrarían el grado de pureza del producto.

En cuanto al método de evaluación del quitosano hubo una diferencia clave con el realizado en la bibliografía, puesto que en nuestro caso evaluamos la actividad fungicida en medios de agar dextrosa sabouraud y no directamente en frutas o en cosechas; así que como se sabe es más probable que un método se desenvuelva mejor en un ambiente controlado que en uno donde hay más variables. Lo anterior nos da los aspectos importantes que debemos examinar y enfocarnos en la continuación de esta investigación.

Se recurrió a la obtención del quitosano por método químico debido a su rapidez en contraste con un método biológico para fines educativos, pero pensado a un nivel industrial, el método biológico sería más amigable con el medio ambiente, ya que se vería reducida la cantidad de residuo y la naturaleza del mismo permitiría un tratamiento más sencillo.

Es importante la búsqueda de alternativas eco-amigables en el área agrícola que puedan competir tanto en efectividad como en valor de mercado con productos de uso común que resultan dañinos para la tierra, consumidores y personas vecinas a los cultivos y canales. El quitosano es de una relativamente sencilla obtención con una materia prima disponible al ser muchas veces residuo de restaurantes y otro tipo de cadenas comerciales, por lo que su estudio como aplicación viable de control y prevención de enfermedades en los cultivos causadas por hongos deja abierto un amplio campo de investigación como la evaluación de su efectividad en plagas de hongos que causan problemas locales o como aditivo a una fórmula ya efectiva contra insectos.

De igual manera, nuestros resultados dan pie para llevar a cabo otras investigaciones para conocer y explotar completamente las características del quitosano, por ejemplo, en el área médica, al utilizarlo como materia prima para la producción de parches curativos aplicados en heridas cutáneas, que nos brindaría un área controlada y libre de contaminación; el grado de regeneración y reparación tisular al compararlo con el uso de parches regulares estaría abierto a exploración y discusión. Otra aplicación del quitosano altamente llamativa son los sistemas de liberación de fármacos.

5. Conclusión

En la prueba antifúngica no se observó crecimiento de hongos en los medios de Agar Dextrosa Sabouraud que contenían Quitosano en las concentraciones de 5% y 15%, mientras que en los medios control sí se observó crecimiento. Lo anterior mencionado demostró que el quitosano obtenido funciona como agente fungicida. En este trabajo se utilizó



exoesqueleto de camarón proveniente de marisquearía, ya que es consumido en gran cantidad localmente y es un residuo muy accesible. Utilizar este recurso representa una alternativa de aprovechamiento en los lugares donde se manejen sus residuos. Las concentraciones que se utilizaron nos abren puertas para poder partir de ahí en nuevas pruebas en las que, según esta investigación, se necesiten menores concentraciones de quitosano y en un momento determinado encontrar la concentración exacta que se necesite para inhibir a los hongos; si las características de éste están en función de la concentración de quitosano que se requiere. Lo que se busca es usar la menor cantidad posible de quitosano para reducir costos en la fabricación de un fungicida. Además, es importante darles un nuevo giro a los residuos de las industrias pesqueras, para que esos “desechos”, pasen a convertirse en “subproductos” de la pesca, con valor agregado, con gran importancia en diversas áreas y con gran variedad de aplicaciones, contribuyendo también con el medio que nos rodea. En las próximas investigaciones que se están realizando, se buscará el método biotecnológico para la obtención del quitosano, de esta manera no solo ser utilizado en la agricultura sino darle varios enfoques en aplicaciones que favorezcan el cuidado del medio ambiente tales como la formación de bioplástico y materiales de construcción.

6. Agradecimientos

Agradecemos al laboratorio de Bioingeniería de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma

de Baja California y a sus profesores por su apoyo constante en la realización de esta investigación.

Referencias

- [1] Agroasemex, S.A. (2019, Abril 12). “Las plagas producen pérdidas de hasta un 40 por ciento en la producción agrícola”, revela estudio de la FAO. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/agroasemex/articulos/las-plagas-producen-perdidas-de-hasta-un-40-por-ciento-en-la-produccion-agricola-revela-estudio-de-la-fao>
- [2] J. Moreno, “Desarrollo agrícola y uso de agroquímicos en el valle de Mexicali”, Estudios Fronterizos, vol. 6, no. 12, 2005. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-69612005000200005
- [3] Cocoletzi, H. (2009). “Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón”. 1st ed. Puebla, México, pp. 57-58. [ebook]. Available at: http://smcsyv.fis.cinvestav.mx/supyvac/22_3/SV2235709.pdf
- [4] H. Hernández, et al, 2009, “Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón”, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, pág. 57. http://bibliotecadigital.usb.edu.co/bitstream/10819/3127/1/Obtencion_quitosano_desechos_lopez_2014.pdf.
- [5] L. López-Mora, P. Gutiérrez-Martínez, S. Bautista-Baños, L. Jiménez-García and H. Zavaleta-Mancera, “Evaluation of antifungal activity of chitosan in *Alternaria alternata* and in the quality of “tommy atkins” mango during storage”, Revista Chapingo Serie Horticultura, vol. 19, no. 3, pp. 315-331, 2013. <https://doi.org/10.5154/r.rchsh.2012.07.038>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



Edificación sustentable y emisiones de CO₂: análisis del transporte de arena en Tijuana y Tecate, B.C.

Sustainable building and CO₂ emissions: analysis of the transport of sand in Tijuana and Tecate, B.C.

Álvarez-Andrade Adriana , Ravelo-García Alicia 

Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Universitario 1000, Valle de las Palmas, Tijuana, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Adriana Álvarez Andrade, Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Universitario 1000, Valle de las Palmas, Tijuana, Baja California, México. E-mail: adrianaa@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0002-9977-2056.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 15 de Enero del 2020

Resumen. - Las arenas son el segundo recurso natural más consumido en el planeta después del agua dulce y superan a los combustibles fósiles y la biomasa. Actualmente se extraen 50 mil millones de toneladas al año, o un promedio de 18 kg por persona al día [1]. Aunque el enfoque del ciclo de vida de los materiales requiere que se cuantifiquen los costos ambientales del proceso constructivo en todas sus etapas, los esfuerzos de agencias de la ONU y organismos internacionales por contabilizar las emisiones de CO₂ no han considerado la contribución de los GEI durante el transporte de materiales como la grava y arena y, si lo hacen, los datos están agregados en otros rubros. Más del 60% de los agregados pétreos producidos en Baja California provienen del cauce del arroyo Las Palmas que corre entre Tijuana y Tecate, B.C.; por lo que los efectos ambientales regionales son importantes. Este estudio tuvo por objetivo estimar las emisiones de CO₂ durante el transporte de arena utilizando el método de nivel 1 del IPCC y una técnica de aforo vehicular. Se analizó el acarreo desde la zona de extracción, en el arroyo Las Palmas, hasta una estación de transferencia ubicada en el arroyo Alamar. Se identificaron dieciséis tipos de automotores. Para un recorrido de 75 km, se calculó una emisión de 77.7 kg de CO₂. Se encontraron emisiones desde 0.8 hasta 8.7 kg de CO₂ por tonelada de arena transportada; o su volumen equivalente de 1.3 a 13.9 kg/m³; por lo que los automotores más eficientes en términos de emisiones fueron los de mayor capacidad de carga. La remoción de arenas de los cauces de ríos, además de generar impactos hídricos también contribuye al cambio climático debido al impacto acumulativo de las emisiones de CO₂, por lo que se enfatiza en la necesidad de políticas para promover medios de transporte más eficientes para el traslado de materias primas.

Palabras clave: Gases de efecto invernadero; Análisis de ciclo de vida; Extracción de pétreos; Dióxido de carbono; Evaluación del impacto ambiental.

Abstract. – The sands are the second most resources extracted and traded by volume after water and outperform fossil fuels and biomass. Currently, 50 billion tons are extracted per year, or an average of 18 kg per person per day [1]. Although the life cycle approach of materials requires that the environmental costs of the construction process be quantified at all stages, the efforts of UN agencies and international organizations to account for CO₂ emissions have not considered the contribution of GHGs during the transport of materials such as gravel and sand and, if they do, the data is aggregated in other topics. More than 60% of the aggregates produced in Baja California come from the Las Palmas river that runs along the municipalities of Tijuana and Tecate, B.C. Hence the regional environmental effects are important. This study aimed to estimate CO₂ emissions during sand transport using the IPCC level 1 method and vehicular counting techniques. Sand transportation from the extraction zone, in the Las Palmas river, to a transfer station located in the Alamar river was analyzed. Sixteen types of vehicles were identified. For a route of 75 km, an emission of 77.7 kg of CO₂ was calculated. Emissions from 0.8 to 8.7 kg of CO₂ were found per ton of sand transported; or its equivalent volume of 1.3 to 13.9 kg / m³; Therefore, the most efficient vehicles in terms of emissions were those with the greatest load capacity. The removal of sands from riverbeds, in addition to generating water impacts, also contributes to climate change due to the cumulative impact of CO₂ emissions. This emphasizes the need for policies to promote more efficient means of transport for the transfer of aggregates.

Keywords: Greenhouse gases; Life cycle analysis; Sand extraction; Carbon dioxide; Environmental impact assessment.



1. Introducción

El principal objetivo de la edificación sustentable es reducir los impactos negativos en el ambiente durante todo el ciclo de vida de las construcciones. Esto es, debe analizarse el proceso constructivo desde su diseño, construcción, operación, mantenimiento, renovación y hasta su demolición. La edificación sustentable busca un equilibrio entre la satisfacción de las necesidades de confort, la salud de los usuarios, la funcionalidad y la reducción de los impactos negativos en el ambiente y en la sociedad, al tiempo que sea económicamente costeable. Esta también es la meta de los análisis de Ciclo de Vida, también llamados “de la cuna a la puerta”.

Se estima que la energía utilizada para la construcción, fabricación, transporte de materiales de construcción y operación de las edificaciones, representa un consumo anual de energía de casi 45% del consumo total en México [2]. Esto tiene serias repercusiones en el ambiente ya que más del 89% de la energía que consumimos en México proviene de la quema de combustibles fósiles [3]. Tan solo el sector de la construcción representa el 13.18% del consumo de energía en el país [3], y cerca del 12% de las emisiones de Dióxido de Carbono (CO₂), según un estudio de 2009 [4]; aunque, con base en proyecciones, se espera que para 2030 las emisiones de CO₂ se hayan incrementado a 16% [5].

Si bien el procesamiento de la arcilla para la fabricación del clinker (componente esencial del cemento), es el proceso que más contribuye a las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), la extracción de arena puede tener impactos críticos en los ecosistemas locales [6]. Uno de los impactos ambientales más significativos, tanto a escala local como global, son las emisiones de GEI durante el transporte de los grandes volúmenes de arena y grava, que son necesarios para la construcción. De acuerdo con el Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas (PNUMA), las arenas son el segundo recurso natural más consumido en el planeta después del agua dulce. Cambios en los patrones de consumo, una población creciente, urbanización en aumento y el desarrollo de

infraestructura han triplicado la demanda en las últimas dos décadas. Actualmente se extraen 50 mil millones de toneladas al año, un promedio de 18 kg por persona por día. [1]. El Panorama de los Recursos Globales 2019, por ejemplo, menciona que la extracción de arena, grava y arcilla pasó de 9 mil millones en 1970 a 44 mil millones de toneladas en 2017, que representó un gran cambio en los recursos naturales extraídos a escala global, de biomasa a minerales [6].

Según una estimación del PNUMA del 2012, la producción global de cemento para concreto (el cual se hace con cemento, agua, arena y grava), fue de alrededor de 3,700 millones de toneladas. En la industria de la construcción, para cada tonelada de cemento se necesitan alrededor de 6 a 7 toneladas de grava y arena [4]. Esto implica un uso mundial de agregados para el concreto que puede estimarse entre 25,900 y 29,600 millones de toneladas al año. Pero la estimación puede llegar a 40 mil millones de toneladas anuales si consideramos otros usos como, rellenos, desarrollos costeros, ampliación de playas, terraplenes de carreteras y usos industriales. Lo cual duplica la cantidad de sedimento arrastrado por todos los ríos del mundo [5]. El escenario regional en Baja California refleja las tendencias globales y como resultado la extracción y el aprovechamiento de los materiales pétreos de los cauces de arroyos de la zona Tecate-Tijuana se ha incrementado desde hace varios años. Esto ocurrió como consecuencia del lucrativo mercado de exportación que se generó a partir de las restricciones para la explotación de arena en el estado de California, Estados Unidos, en los años 1980, cuando el gobierno federal cerró las explotaciones de bancos de arena en la costa californiana [7].

Según datos de los Anuarios Estadísticos de la Minería Mexicana, en Baja California se produjeron en promedio 1 millón 300 mil toneladas de arena al año entre 1995 y 2008. La producción tuvo un gran incremento en 2009, llegando a producir 21 millones 300 mil toneladas ese año, con un promedio de 15 millones 340 mil toneladas entre 2009 y 2017 [8]. Esto representó un incremento del 1,177% en la producción de arena en esta entidad,



a pesar del desplome histórico del 6.1 por ciento del producto interno bruto (PIB) en la industria de la construcción, que ese mismo año se manifestó debido a los problemas económicos que la crisis hipotecaria de Estados Unidos provocó en México. Un incremento en esa magnitud no puede tener otra explicación que la exportación legal o ilegal, tal como ha sido reportado por diversas fuentes periodísticas [9, 10]. Los escenarios, global como local antes descritos hacen evidente que para la extracción y el transporte los agregados pétreos se utilizan cantidades de energía masivas, que generan también cantidades ingentes de GEI. Puesto que para el análisis del ciclo de vida de las edificaciones es importante analizar el transporte de las materias primas, en este trabajo nos abocamos a ello.

En la zona de estudio se detectó que se transportan grandes volúmenes de arena por medio de tractocamiones, por lo que surgió el interés de estimar tanto los volúmenes de extracción de arena en el arroyo las Palmas, como las emisiones de GEI durante su transporte, específicamente el CO₂. De acuerdo con el Registro Público de Derechos de Agua (REPGA), existen 20 concesiones de extracción en 7 cauces a lo largo de la cuenca del río Tijuana, que abarca los municipios de Tijuana y Tecate. Como puede observarse en la tabla 1, del arroyo las Palmas se extrae el 60.5% de los materiales pétreos de la cuenca, lo cual representa una extracción anual concesionada de 15,087,820 metros cúbicos.

Tabla 1. Volúmenes de extracción de arena concesionados en los arroyos de la cuenca del río Tijuana.

Cauce	M3/año	%
Arroyo Las Palmas	15,087,820.00	60.5
Arroyo Las Calabazas	602,923.90	2.4
Arroyo Agua Grande	935,490.00	3.8
Arroyo Seco	780,000.00	3.1
Presa A.L. Rodríguez	6,042,000.00	24.5
Arroyo El Florido	566500	2.3
Río Tijuana	921000	3.7
TOTAL	24,935,733.90	100

FUENTE: Elaboración propia con base en el REPGA.

El objetivo de este estudio es estimar las emisiones de CO₂ durante el transporte de arena utilizando la metodología del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC, según sus siglas en inglés). Este ejercicio contribuye al análisis de ciclo de vida de las edificaciones en su etapa de transporte de materias primas para la construcción, así como a la generación de nuevas técnicas para la evaluación del impacto ambiental.

En una primera etapa, este estudio se limitó a analizar únicamente el acarreo desde la zona de extracción hasta la estación de transferencia ubicada en el arroyo Alamar. En este ejercicio no se contabilizan las emisiones de la maquinaria usada para la extracción y el procesamiento, como tampoco las emisiones generadas en la estación de transferencia y su transporte posterior a los sitios de destino.

2. Metodología

Este estudio se enfocó en cuantificar las emisiones de CO₂ durante el transporte de arena entre la zona de extracción en Valle de las Palmas, Tijuana, B.C. hasta una de las principales estaciones de transferencia de la ciudad, ubicada en la margen derecha del arroyo Alamar. Otros estudios, para completar el análisis de ciclo de vida, serán necesarios para cuantificar las emisiones en el resto de las etapas de la construcción de edificaciones, como es el transporte de material a los sitios de construcción, así como durante la construcción, la ocupación del inmueble y su abandono.

Para la estimación de las emisiones de CO₂ durante el transporte de arena en este caso de estudio, se utilizaron métodos indirectos. Específicamente, se usaron técnicas de aforo vehicular para estimar la cantidad de automotores de carga de dicho recurso natural que transitan por el punto de muestreo por jornada y semana laboral. Se determinó que el trayecto de ida y vuelta sería aquel realizado entre la zona de extracción, en el cauce del arroyo Las Palmas, y la estación de transferencia, ubicada en el arroyo Alamar, en donde se sabe son concentrados los agregados pétreos de esta zona para después ser



exportados. La distancia de ida y vuelta entre ambos sitios son de 74.8 km (Figura 1).



Figura 1. Trayecto del transporte de arena del arroyo Las Palmas al centro de transferencia en el arroyo Alamar, Tijuana, B.C. Imagen aérea de Google Earth.

Con base en los resultados anteriores se estimaron las emisiones de CO₂, utilizando la metodología de nivel 1 propuesta por el IPCC [11], como se describe a continuación.

2.1. Aforo Vehicular

En la ingeniería de tránsito, la medición básica más importante es el conteo o aforo de vehículos, los conteos se realizan para obtener estimaciones de volumen, tasa de flujo, demanda y capacidad. Para los fines de este estudio, se calculó el volumen de tránsito, que se define como el número de vehículos que pasan por un punto o sección transversal de un carril o de una calzada durante un periodo determinado y se expresa con la siguiente ecuación

$$Q = N/T \quad (1)$$

Donde:

Q son los vehículos que pasan por unidad de tiempo (vehículo /periodo)

N es el número total de vehículos que pasan

T es el periodo determinado (unidades de tiempo)

Se realizaron aforos de automotores durante 77 días, a lo largo de periodos de una hora, considerando cuatro intervalos de 15 minutos, en

los meses de marzo a mayo y de agosto a diciembre del 2018. Los aforos se realizaron algunas veces por la mañana, al mediodía o por la tarde, con base en el horario laboral.

Durante los aforos, se registró el tipo de camión-tolva, con base en un catálogo gráfico de elaboración propia. Para facilitar la identificación en campo, el catálogo contenía las características físicas de la tolva, su capacidad de carga en metros cúbicos y el número de ejes, según la hoja técnica de las páginas web de los fabricantes. De esta manera, no solo se contabilizó el número total de tolvas (846); sino también la cantidad de cada tipo en función de su capacidad de carga, la cual varió desde tolvas pequeñas con capacidad de sólo 5.6 m³ (tipo A6) hasta las más grandes que cargan 60 m³ (tipo D1), con un promedio de 26.8 m³ de todas las observadas (tabla 2).

Tomando como base la clasificación anterior y como resultado preliminar, se encontró que el volumen de tránsito fue de 12 automotores de carga por hora, con un promedio de 328 m³/h de arena transportada por el punto de aforo, bajo el supuesto de transporte a máxima capacidad. Considerando que el peso específico de la arena, dependiendo de su contenido de humedad, está entre 1.6 (arena seca) y 1.86 (arena húmeda) toneladas por metro cúbico, las tolvas con menor y mayor capacidad cargarán entre 9 y 96 toneladas, de los tipos A6 y D1 respectivamente, con un promedio de 36.4 toneladas de todas las registradas. Con base en lo anterior, estarían transitando por el punto de aforo un promedio de 524.8 toneladas de arena seca por hora.



Tabla 2. Cantidad y capacidad de carga de las tolvas registradas durante los aforos. Capacidad de carga en toneladas, calculada en peso seco.

Tipo de tolva	No. de tolvas	Capacidad de carga (m ³)	Capacidad de carga (ton)
A2	11	6.9	11.0
A3	17	6.9	11.0
A4	44	6.8	10.9
A5	59	7.6	12.2
A6	8	5.6	9.0
B1	6	28.0	44.8
C1	40	14.0	22.4
C2	4	55.0	88.0
C3	53	24.0	38.4
D1	123	60.0	96.0
D2	112	30.8	49.3
D3	70	23.3	37.3
D4	52	24.0	38.4
D5	69	23.3	37.3
D6	122	22.0	35.2
D7	56	26.0	41.6
Total / Promedio	846	26.8	36.4

Con base en el volumen de tránsito horario se estimó el tránsito por jornada laboral de 8 horas, semanal de 6 días, así como mensual y anual. Lo mismo se hizo para la estimación de los volúmenes de arena transportados, los cuales se presentan en los resultados.

2.2. Determinación de emisiones de CO₂

De las tres metodologías propuestas por el IPCC [11] para la estimación de emisiones de CO₂ procedentes de la combustión de las fuentes móviles todo terreno, en este trabajo se utilizó el método de nivel 1.

Cada uno de los 3 niveles está en función de los datos disponibles para la estimación de las emisiones. Según el IPCC, “la mejor forma de calcular las emisiones de CO₂ es sobre la base de la cantidad y el tipo de combustible quemado” [11]. Este considera el tipo de combustible, que en este caso es diesel, y el factor de emisión, que tiene un valor estándar regionalizado a México de 2.596 kg CO₂/lt diesel [3]. La fórmula general para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero de las

fuentes de energía se describe con la siguiente ecuación:

$$Emisiones = \sum_j (Combustible_j * EF_j) \quad (2)$$

Donde:

Emisiones = Emisiones (kg)

Combustible j = combustible consumido (representado por el combustible vendido en TJ)

EF j = factor de emisión (kg/TJ)

j = tipo de combustible

3. Resultados

Se evaluó que en promedio el flujo de tránsito horario fue de 94 automotores de carga. De los meses aforados, el mes de septiembre presentó el valor máximo con 116 automotores de carga, mientras que el mínimo fue en diciembre con 40 automotores de carga. De acuerdo con los cálculos, pueden llegar a transitar por el punto de aforo 2,338 automotores de carga cada mes, y hasta 28,057 al año.

Estos datos nos permiten calcular el consumo de combustible en función del tipo de motor. Para este caso, con base en los automotores de carga-tolva observados durante el aforo, se tomó como estándar el Freightliner fld 120/motor Detroit Diesel con 6 ejes, que tiene una eficiencia de 0.4 lt/km. Cabe decir que los vehículos pesados de carga en México tienen 15 años de antigüedad en promedio y primordialmente consumen diesel (SCT, 2018), lo cual afecta significativamente su eficiencia.



Tabla 3. Estimaciones del flujo de tránsito.

Flujo de tránsito					
Mes	Diario (8 hrs)	Semanal (6 días)	Mensual	Mensual ponderado	Anual estimado
Mar	105	629	2,621		
Abr	100	597	2,488		
May	78	468	1,951		
Ago	112	672	2,800		
Sep	116	694	2,893	2,338	28,057
Oct	108	647	2,694		
Nov	90	542	2,257		
Dic	40	240	1,000		

Se calcularon las emisiones considerando un factor de emisión de 2.596 kg CO₂/lt diesel sugerido por el INECC para México [2]. De esto resultó que el trayecto de 75 km que cada tractocamión realiza representa 77.67 kg de emisiones de CO₂ (tabla 4).

Tabla 4. Cálculo del CO₂ emitido por trayecto.

Combustible consumido (lts) por trayecto	Factor de emisión (kg CO ₂ /lt)	CO ₂ emitido por trayecto (kg CO ₂)
29,92	2,596	77,67

Con base en este dato, se calcularon las emisiones equivalentes de CO₂ (kg) por tonelada de arena transportada, dependiendo de la capacidad de carga de la tolva. Como puede observarse en la tabla 5, las tolvas de tipo D1, D2 y D6 fueron los automotores más frecuentes durante los aforos, representando en conjunto 42% de los automotores transportando arena en el sitio de aforo. Sin embargo, cada una de estas tres tolvas tienen capacidades de carga muy diferentes. Por ejemplo, la D1 carga el doble que la D2 (ver tabla 2). La tabla 5 nos permite comparar la eficiencia de los automotores en términos de emisiones. Así, las tolvas de tipo D1 son las más eficientes al generar 0.8 kg de CO₂ por tonelada, o 1.3 kg por metro cúbico de arena transportada; en cambio, las tolvas de tipo D2 emiten el doble de CO₂ (1.6 kg). Las tolvas menos eficientes resultaron ser las de tipo A, especialmente la A6, que únicamente puede transportar 9 toneladas y generando 8.7 kg de CO₂ por tonelada, o 13.9 kg por metro cúbico.

Tabla 5. Estimación de kilogramos de CO₂ emitido por metro cúbico de arena y tonelada de arena según tipo de tolva. Elaboración propia.

Tipo de tolva	Frecuencia (%)	Vol. CO ₂ (kg/m ³)	Vol. CO ₂ (kg/ton)
A2	1	11,3	7,0
A3	2	11,3	7,0
A4	5	11,4	7,1
A5	7	10,2	6,4
A6	1	13,9	8,7
B1	1	2,8	1,7
C1	5	5,5	3,5
C2	0,5	1,4	0,9
C3	6	3,2	2,0
D1	15	1,3	0,8
D2	13	2,5	1,6
D3	8	3,3	2,1
D4	6	3,2	2,0
D5	8	3,3	2,1
D6	14	3,5	2,2
D7	7	3,0	1,9
Total	100	5,7	3,6

Una vez hecho el cálculo de flujo de tránsito, se estimó que aproximadamente 28,057 automotores que transportan arena transitan por el sitio de aforo al año. Esto equivaldría al consumo de 839,451 litros de diesel al año, lo cual representaría la emisión de 65.2 millones kg de CO₂ al año (tabla 6).

Tabla 6. Estimación de las emisiones de CO₂ anuales.

Promedio anual (camiones)	Combustible/viaje/año	CO ₂ emitido al año (kg CO ₂)
28,057	839,451	65,202,116

4. Conclusiones

Las estimaciones de CO₂ de este estudio son conservadoras, ya que se consideró una eficiencia estándar de 0.4 lt/km (Freightliner fld 120/motor Detroit Diesel con 6 ejes), aunque se sabe que el parque vehicular de carga pesada en México tiene



15 años de antigüedad en promedio [12]. Según el Estudio de emisiones y características vehiculares en ciudades mexicanas [13], en promedio, las emisiones de los vehículos de 10 años o más de antigüedad son más altas que las de los vehículos más recientes: en el caso del monóxido de carbono (CO), entre 3 y 4 veces; hidrocarburos totales (HC), entre 4 y 6 veces; y óxido nítrico (NO), hasta 3 veces más. Con base en ello, se puede afirmar que una menor eficiencia de los automotores involucrados en este ejercicio implica mayores emisiones de las estimadas.

Era evidente que los automotores más eficientes en términos del volumen de emisiones por volumen de arena transportada resultarían ser los de mayor capacidad de carga. Sin embargo, el ejercicio permite constatar el amplio rango de tales emisiones, variando desde 0.8 hasta 8.7 kg de CO₂ por tonelada de arena; o lo que es lo mismo, 1.3 a 13.9 kg de CO₂ por metro cúbico de este material pétreo. Ello nos permite poner el énfasis en la necesidad de políticas para promover medios de transporte más eficientes para el traslado de materias primas.

Es importante considerar que la remoción de arenas de los cauces de ríos, además de generar impactos hídricos también contribuye a la mala calidad del aire y, por efecto acumulativo de las emisiones de GEI como el CO₂, al cambio climático.

Es necesario que los materiales de construcción que se utilicen en las edificaciones sean reutilizables o reciclables. Estos deben ser materiales que ocasionen el menor impacto ambiental en su ciclo de vida, tanto durante su extracción, su transporte, fabricación, como cuando se usan en la construcción y el destino final que tienen después de la demolición, con el fin de que las futuras construcciones sean más sostenibles.

La extracción de arenas y gravas tiene impactos significativos, como el abatimiento del nivel freático, el incremento de la turbidez del agua, la disminución de la biodiversidad, la degradación del paisaje y la alteración del clima. También genera consecuencias socioeconómicas, culturales e

incluso políticas. La ausencia de datos sobre la extracción de estos materiales de construcción dificulta evaluar su impacto en el clima global. Por lo que la metodología del IPCC conjugada con técnicas indirectas, como el aforo vehicular, contribuyen al desarrollo de metodologías novedosas para análisis de ciclo de vida, como para la evaluación del impacto ambiental.

Este estudio solo cuantificó las emisiones de CO₂ durante el transporte en el área de estudio, por lo que únicamente nos permite comprender la problemática de los GEI en la primera etapa del transporte; esto es, desde la zona de extracción hasta una estación de transferencia. Otros estudios serán necesarios para cuantificar las emisiones en el resto de las etapas de una construcción con el fin de completar una visión general del ciclo de vida de materias primas, como los agregados pétreos.

No obstante, las limitaciones de este estudio, el ejercicio contribuye al conocimiento de las emisiones de CO₂ de una de las etapas en la economía circular de la industria de la construcción que ha estado desatendida, como lo es el transporte de las materias primas para la construcción de edificaciones. De acuerdo con nuestra revisión de la literatura, las principales agencias internacionales no han considerado en sus reportes cálculos de GEI específicamente para el transporte de materias primas para la construcción. Tal es el caso de los siguientes reportes: el Greenhouse Gas Emission Baselines and Reduction Potentials from Buildings in Mexico [4], National Greenhouse Gas Emissions Baseline Scenarios: Learning from Experiences in Developing Countries [5], Panorama de los Recursos Globales 2019 [6] y el The Circularity Gap Report 2020 [14].

En el caso del informe de escenarios nacionales de referencia de emisiones de gases de efecto invernadero, para el caso de México hace el análisis de las emisiones de CO₂, en donde el mayor impacto generado es debido a la quema de combustibles fósiles (petróleo y gas) y en segundo lugar el sector de residuos (basura y aguas residuales residenciales e industriales). En relación con el análisis de las emisiones de CO₂ debido a las construcciones solo hace énfasis en la reducción de



energía mediante la utilización de tecnologías modernas y energéticamente eficientes por medio de un certificado de cero emisiones de CO₂, sin considerar la energía y las emisiones de CO₂ durante el transporte de los recursos naturales como los agregados pétreos, o de los materiales utilizados durante la construcción de las edificaciones [5].

Durante más de 10 años, el Panel Internacional de Recursos (PIR) ha presentado evaluaciones científicas sobre las tendencias, los modelos y las consecuencias de la extracción, la utilización y la eliminación de los recursos naturales en nuestras sociedades y economías. El reporte del PIR es quizá el único que ha llevado un seguimiento de los volúmenes de extracción global de minerales no metálicos, especialmente la grava, la arena y la arcilla. De acuerdo con sus estimaciones, aproximadamente la mitad del total de emisiones de GEI se deben a la extracción y el procesamiento de recursos para convertirlos en materiales, combustibles y alimentos. Sin embargo, el reporte no desagrega los datos para el transporte y tampoco específica, cuántas de estas emisiones corresponden al sector de la construcción [15].

Por otra parte, en su segundo informe bianual sobre economía circular, el World Resources Institute (2020), resalta que, a pesar de los esfuerzos, la economía circular en el mundo se ha reducido al pasar de 9.1% en 2017 a 8.6% en 2019. El reporte también dedica un apartado a analizar la rapidez con la que ha crecido la extracción de materiales, multiplicándose 3.5 veces entre 1970 y 2017, al pasar de 26,700 millones de toneladas a 92,000 toneladas, respectivamente. Sin embargo, los datos han sido agregados, sin posibilidades de analizar las estadísticas para agregados pétreos y menos para analizar sus correspondientes emisiones de GEI [14].

Por último, es importante resaltar que en México existe la Norma Mexicana NMX-AA-164-SCFI-2013 para la edificación sustentable, criterios y requerimientos ambientales mínimos; la cual, aunque no es de carácter obligatoria, considera específicamente el análisis del transporte, entre otras etapas del ciclo de vida de los materiales de

construcción. Así, en el punto 5.2.4. establece que se deberán considerar los impactos ambientales, sociales y económicos a lo largo de todo el ciclo de vida de la edificación, desde la obtención de las materias primas, manufactura, transporte, colocación en obra, operación de la edificación, mantenimiento, demolición y su la disposición final de los materiales después de la vida útil. Para el caso de nuevas obras o la remodelación de estas, la norma estipula que deben presentarse datos para realizar el análisis del ciclo de vida del material elegido frente a otro material que sirva como punto de comparación. Este análisis comparativo deberá realizarse considerando al menos tres materiales que representen el mayor volumen del total de los que se utilizaran en la construcción de la edificación. En dicho análisis deberá analizarse el tipo y cantidad de energía utilizada para la extracción de la materia prima, la manufactura del material, entre otros, así como también el tipo de transporte y la distancia recorrida entre el sitio de extracción de la materia prima y en manufactura, al sitio de manufactura y distribución, y al punto de distribución y la obra. Además del tiempo de vida útil del material, así como la generación de residuos en la extracción de materiales, manufactura y colocación, todo esto a manera de contribuir a reducir el impacto ambiental directo e indirecto en las cuencas y medio ambiente [16].

Referencias

- [1] United Nations Environmental Programme (UNEP), "Sand and sustainability: Finding new solutions for environmental governance of global sand resources," Geneva, Switzerland, 2019. <http://hdl.handle.net/20.500.11822/28163>
- [2] J. Figueroa-Castrejon, Anibal; Marincic-Lovriha, Ochoa-de -la-Torre, Manuel; Rojas-Menéndez, "Energía en edificaciones," in *Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México*, Academia Mexicana de Ciencias, Ed. Ciudad de México, 2010, pp. 81–88. http://www.coniunctus.amc.edu.mx/libros/energias_altas.pdf
- [3] Secretaría de Energía (SENER), "Balance Nacional de Energía 2017," México, 2018. <https://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia>
- [4] United Nations Environmental Programme



(UNEP), “Greenhouse Gas emission Baselines and reduction Potentials from Buildings in Mexico: A Discussion Document,” Paris, 2009.

<https://www.unenvironment.org/resources/report/green-house-gas-emission-baselines-and-reduction-potentials-buildings-mexico>

[5] Danish Energy Agency (DEA), the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), and the UNEP Risø Centre (URC), *National Greenhouse Gas Emissions Baseline Scenarios, Learning from Experiences in Developing Countries*, 1st ed. DEA/OECD/URC, 2013.

https://ens.dk/sites/ens.dk/files/Globalcooperation/national_greenhouse_gas_emissions_baseline_scenarios_-_web_-_spreads.pdf

[6] Panel Internacional de Recursos (PIR), *Panorama de los Recursos Globales 2019. Recursos Naturales para el Futuro que Queremos*. Nairobi, Kenia: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2019.

https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27518/GRO_2019_SPM_SP.pdf?sequence=6&isAllowed=y

[7] U.S. Geological-Survey, “Mineral Commodity Summaries: Sand and gravel (Construction),” 2013.

<https://www.anchorapartments.com.au/product/7958-production-of-sand-from-stones.html>

[8] Servicio-Geológico-Mexicano-(SGM), “Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2017; Edición 2018,” Ciudad de México, 2018.

http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2017_Edicion_2018.pdf

[9] V. Beiser, “Sand mining: the global environmental crisis you’ve never heard of,” *The Guardian*, London, pp. 2–5, 2017.

<https://www.theguardian.com/cities/2017/feb/27/sand-mining-global-environmental-crisis-never-heard>

[10] G. Ramos, “Impiden más extracción de arena en valle de las palmas,” *Radar Tecate*, Tecate, 15-Sep-2018. <http://radartecatenews.com/2018/09/15/impiden->

[extraccion-arena-en-valle-las-palmas/](#)

[11] W. Davies, “CAPÍTULO 3. Combustión Móvil,” in *Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero*, S. Eggleston, L. Buendía, K. Miwa, T. Ngara, and K. Tanabe, Eds. Hayama, Kanagawa: Instituto para las Estrategias Ambientales Globales (IGES), 2006, pp. 3.1-3.74.

https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/spanish/pdf/0_Overview/V0_0_Cover.pdf

[12] Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT), “Principales Estadísticas del Sector Comunicaciones y Transportes 2018,” Ciudad de México, 2018.

<https://infosen.senado.gob.mx/sgsp/gaceta/64/1/2019-07-31-1/assets/documentos/gaceta6.pdf>

[13] Instituto Nacional de Ecología (INE) and Centro de Transporte Sustentable de México A.C. (CTS MEXICO), “Estudio de emisiones y características vehiculares en ciudades mexicanas. Fase IV: medición de emisiones en cinco ciudades y análisis de resultados globales,” México, D.F., 2011.

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/112406/2010_CGCSA_RSD_Toluca.pdf

[14] M. de Wit, J. Hoogzaad, and C. von Daniels, “The circularity gap report 2020,” Amsterdam, 2020.

<https://www.circularity-gap.world/2020>

[15] PIR, *Panorama de los Recursos Globales 2019: Recursos naturales para el futuro que queremos*. Nairobi, Kenia: Panel Internacional de Recursos. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2019.

https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27518/GRO_2019_SPM_SP.pdf?sequence=6&isAllowed=y

[16] *NMX-AA-164-SCFI-2013 Edificación sustentable-criterios y requerimientos ambientales mínimos*. DOF: 04/09/2013, 2013.

https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5312875&fecha=04/09/2013



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](#)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



Hidrocarburos C₆–C₁₀ a partir de polietileno residual

C₆ – C₁₀ hydrocarbons from residual polyethylene

Manjarrez Amaya Karla Michelle¹, Villalón López Ulises Alejandro¹, Avalos Borja Miguel², Quintana Melgoza Juan Manuel¹

¹Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390

²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología. División de Materiales Avanzados, Camino a La Presa San José, Col. Lomas, Sección 4, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78216

Autor de correspondencia: Juan Manuel Quintana Melgoza, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390. E-mail: quintana@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0002-3738-0612

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 21 de Enero 2020

Resumen. - *En este trabajo de investigación se obtienen hidrocarburos líquidos combustibles (gasolina) con rendimiento del 90% por medio de pirólisis del polietileno de alta densidad (PEAD) a 390 ± 5 °C sobre el catalizador α -PbO. La masa catalítica se varía en 10, 15, 20 y 40% p/p utilizando 10 g de PEAD por cada experimento. El α -PbO se sintetizó a 550 °C en atmósfera de aire durante 1 hora. Los productos líquidos son caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS). La relación óptima experimental de PEAD/ α -PbO para la conversión del polietileno residual es 20% α -PbO. Los análisis por FT-IR y GC/MS, permiten corroborar que los líquidos obtenidos corresponden a hidrocarburos con cadenas en un intervalo de 6 a 10 carbonos (C₆–C₁₀) y contienen un calor de combustión promedio de 10.9492 kcal/g con potencial aplicación como combustibles alternativos.*

Palabras clave: PEAD residual; pirólisis; α -PbO; hidrocarburos líquidos.

Abstract. - *In this research work, combustible liquid hydrocarbons (gasoline) are obtained with a yield of 90% by means of pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) at 390 ± 5 °C over α -PbO catalyst. The catalytic mass is varied in 10, 15, 20 and 40% w/w using 10 g of HDPE for each experiment. The α -PbO is synthesized at 550 °C in an air atmosphere for 1 hour. Liquid products are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). The experimental optimal ratio of HDPE/ α -PbO for the conversion of residual polyethylene is 20% α -PbO. The analyzes by FT-IR and GC/MS, allow to confirm that the liquids obtained correspond to hydrocarbons with chains in a range of 6 to 10 carbons (C₆–C₁₀) and contain an average heat of combustion of 10.9492 kcal/g with potential application as alternative fuels.*

Keywords: Residual HDPE; pyrolysis; α -PbO; liquid hydrocarbons.



1. Introducción

Los plásticos presentan un rol importante en la vida cotidiana de las personas, incorporando avances tecnológicos y mejorando la calidad de vida, esto se debe a su costo bajo de producción, fácil fabricación y de ser livianos [1]. La producción mundial de plásticos en el año 2016 alcanzó 335 millones de toneladas, aumentado un 3.9% en comparación al año 2015. La demanda de plásticos a nivel mundial en 2012 ha sido de 211 millones de toneladas; el 37% corresponde a polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad. En México la producción de polietileno de alta densidad ha sido de 43 mil toneladas en 2017 [2, 3]. Solo una fracción pequeña de los productos plásticos se recicla, una cantidad aproximada de 13 millones de toneladas al año se vierte a océanos ocasionando daños a la biodiversidad, economía y potencialmente a la salud humana; el resto termina en vertederos o basureros como residuos sólidos urbanos (RSU) [4].

México alcanzó en 2015, una generación de 53.1 millones de toneladas de RSU, representando un aumento de 61.2% con respecto a 2003, donde el 10.9% de la composición general de los RSU, corresponden a productos plásticos [5, 6]. La contaminación por plásticos hoy en día representa un problema social y ambiental. Existen diferentes técnicas reportadas en la literatura especializada, tales como gasificación, tratamientos químicos, tratamientos térmicos, craqueo catalítico, entre otros para el reciclaje, reutilización y recuperación de productos plásticos. El enfoque principal se ha basado en aplicar tratamientos adecuados donde podemos obtener nuevos polímeros, fracciones líquidas de hidrocarburos y gases que pueden ser utilizados como combustibles alternativos [7, 8]. La pirólisis catalítica ha sido propuesta como tratamiento viable parte del reciclaje químico (reciclaje terciario), la cual consiste en descomposición térmica en ausencia de oxígeno y presencia de un catalizador que mejora la conversión y la pureza de un producto combustible que se obtiene a temperaturas considerablemente más bajas [9]. Abbas *et al.* [10] llevaron a cabo la pirólisis de PEAD en un reactor autoclave de acero inoxidable de 750 cm³, con una temperatura que oscila de 470 a 495 °C y tiempos de reacción de hasta 90 minutos. La condición de craqueo óptima para PEAD que maximizó el rendimiento de aceite a 70% p/p (p: peso) se ha evaluado a 480°C y 20 minutos de tiempo de reacción. Los resultados mostraron que, a mayor temperatura y tiempos de reacción más largos, hay mayor producción de gas y coque. Kumar *et al.* [11] utilizaron PEAD “virgen” en un reactor sencillo de pirólisis, con el objetivo de optimizar el rendimiento de productos líquidos en un rango de temperatura de 400 a 550 °C. La composición del aceite pirolítico se analizó por GC/MS, encontrado compuestos con cadenas de carbonos de C₅-C₁₁, con propiedades cercanas a la mezcla de productos de petróleo. Por otro lado, Sogancioglu *et al.* [12] realizaron un estudio que ofrece un enfoque de recuperación de plásticos, llevando a cabo pirólisis de PEAD y PEBD en un intervalo de temperatura de 300 a 700 °C dentro de un reactor vertical de cromo, obteniendo fracciones líquidas, gaseosas y sólidas (conocido como char) utilizado como aditivo para la producción de epóxidos.

La finalidad principal de este trabajo es realizar la descomposición del polietileno de alta densidad por medio de pirólisis catalítica, utilizando el catalizador alfa óxido de plomo α -PbO en un equipo sencillo tipo destilación. Las ventajas que se presenta con respecto a los trabajos ya reportados, son el uso de un sistema sencillo de bajo costo para la síntesis de hidrocarburos y la disminución del costo energético, debido a que la temperatura del tratamiento es más baja que las reportadas por algunos autores [10–12]. El material catalítico se identificó por difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Asimismo, los productos se analizaron por espectroscopia de radiación infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), cromatografía de gases y espectroscopia de masas (GC/MS por sus siglas en inglés).

2. Metodología

2.1. Síntesis de óxido de plomo

El plomo residual proveniente de las terminales de las baterías ácidas y el ácido nítrico HNO₃ concentrado son utilizados para la síntesis de nitrato de plomo Pb(NO₃)₂, el mismo que es un precursor del óxido de plomo. La síntesis se realizó pesando una cantidad de 23.7225 g (0.0716 moles) de Pb(NO₃)₂, y se vertió a una canoa de porcelana. Posteriormente, la canoa y su contenido se colocó en el interior de un tubo de cuarzo cuya longitud es de 90 cm y un diámetro de 2.5 cm, que se encuentra a su vez dentro de un horno eléctrico en posición horizontal marca Thermo Scientific, modelo Lindberg/Blue M Mini-Mite Tubek Furnaces TF55035C-1. La canoa junto con su contenido se sometió a un tratamiento térmico de 550 °C durante una hora en cada experimento con un flujo de aire a 60 cm³/min.

2.2. Actividad catalítica

Se evalúa la actividad catalítica del alfa óxido de plomo (α -PbO) sintetizado en este trabajo. En un sistema de destilación simple se deposita la mezcla de PEAD y α -PbO al 20%, la reacción se lleva a cabo a 390 °C durante 1 hora para la producción de hidrocarburos líquidos en el intervalo de C₆-C₁₀.

2.3. Técnicas de caracterización

La técnica por XRD se utilizó para identificar la fase cristalográfica de α -PbO, por medio de un difractómetro marca Phillips, modelo con radiación CuK α (40 kV, 30 mA) con $\lambda = 0.15405$ nm. Así mismo, se determinó el tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer [13] usando el pico (101), por ser el de mayor intensidad. La identificación de la fase cristalina se corroboró utilizando la base de datos JCPDS-ICCD. La estructura morfológica y la composición elemental de las partículas se estudiaron por SEM con un microscopio marca JEOL modelo JSM 5300, acoplado a un detector de EDS marca Thermo Fisher Scientific modelo Super Dry II. Para la determinación del tamaño promedio de partícula



(TPP) se escogieron 30 partículas lo más homogéneas posibles de las micrografías SEM, de ellas se determinó el largo y ancho. La medición se realizó con un vernier digital marca HUSKY.

2.4. Descomposición de polietileno residual

El polietileno de alta densidad se descompone por medio de un tratamiento termo-catalítico variando el % p/p de α -PbO en 10, 15, 20 y 40. El PEAD residual proveniente de envases de leche marca Nutrilache®, es cortado en tamaños pequeños (1 cm²). Se pesa una cantidad exacta de 10 g de PEAD en balanza analítica y se coloca en un matraz bola 24/40 de 500 mL, mezclado con el catalizador. Cada experimento tiene un tiempo de reacción de 25 min a 390 ± 5 °C. El sistema de reacción utilizado es un equipo sencillo de tipo destilación.

2.5. Caracterización de los productos líquidos

Los productos son analizados por FT-IR con un espectrometro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, en modo transmitancia realizando 3 escaneos a una resolución de 5 cm⁻¹ en un intervalo de 4000–500 cm⁻¹. La técnica por GC/MS se utilizó para determinar la longitud de cadena de hidrocarburos por medio de ionización por impacto electrónico, con un cromatografo de gases Thermo Fisher Scientific modelo TRACE 1310 y un detector de masas de cuádruplo sencillo Thermo Fisher Scientific modelo ISQ LT, con un tiempo de análisis de 15 min. El poder calorífico (ΔH) de cada producto líquido se mide por medio calorímetro de bomba de oxígeno marca Parr Instrument Company.

3. Resultados

La Figura 1 muestra los patrones de difracción por XRD correspondiente al material obtenido por medio de este trabajo α -PbO y su precursor Pb(NO₃)₂. Se observa una similitud en las señales con respecto a las señales reportadas en la base de datos cristalográficos JCPDS con el número de tarjeta 036-1462 y 005-0561 para Pb(NO₃)₂ y α -PbO respectivamente [14]. El material sólido, α -PbO presenta una estructura tetragonal con un grupo espacial P4/nmm (véase Figura 2) y los resultados obtenidos por el método de Scherrer, indican que el tamaño de cristal es de 92.19 nm.

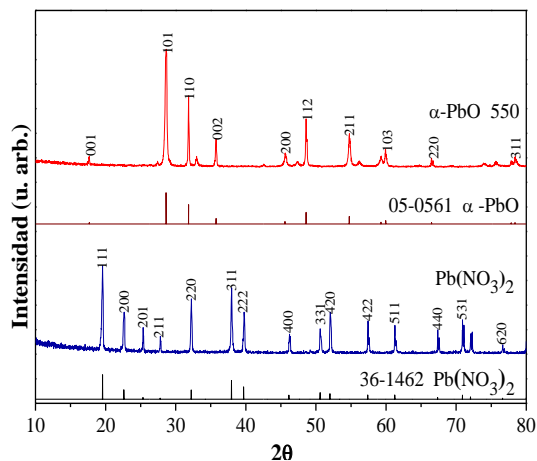


Figura 1. Patrones de difracción por XRD del material sintetizado y su precursor. Patrones de referencia reportados por la base de datos cristalográficos JCPDS-ICCD para Pb(NO₃)₂ y la fase α -PbO.

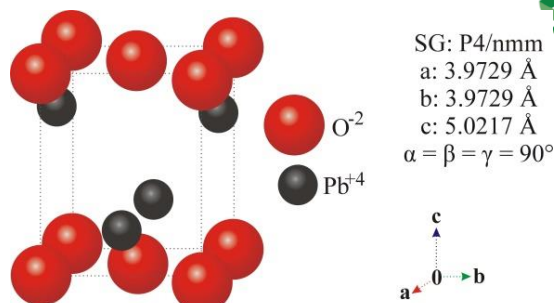


Figura 2. Celda unitaria de α -PbO sistema tetragonal obtenido por la base de datos AMCSD. Donde el tamaño de iones es: O²⁻ = 121 pm y Pb⁴⁺ = 79 pm [15].

El tamaño promedio de partícula (TPP) se determinó vía micrografías por SEM. En la figura 3 se presenta se muestran partículas en la superficie de la fase α -PbO sin forma definida, con un TPP de 12.49 x 16.66 μ m.

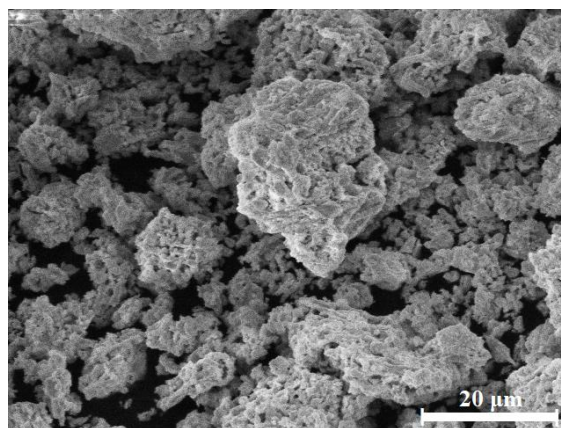


Figura 3. Micrografía determinada por SEM del material sintetizado a 550 °C correspondiente a la fase α -PbO. Presenta partículas sin forma definida (Ampl. 1500x).

El análisis de la composición elemental del material se realizó por medio de EDS. En la Figura 4 se muestra el espectro para α -PbO y para su precursor Pb(NO₃)₂. Se observan señales de plomo (Pb) a 1.85 keV y 2.37 keV, correspondientes a las transiciones M_c y M_a respectivamente, así como la señal a 0.52 keV correspondiente a la transición K_a de oxígeno (O) y la señal a 0.27 keV, que corresponde a la transición K_a de carbono (C), esta señal corresponde a la cinta donde se monta la muestra para el previo análisis. Los valores son corroborados con valores reportados [16].

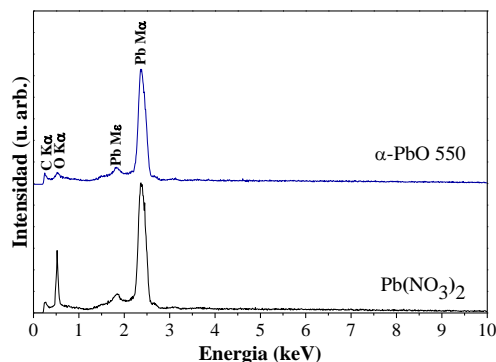


Figura 4. Espectro de EDS de Pb(NO₃)₂ y la fase α -PbO sintetizado a una temperatura de 550 °C.



La Tabla 1 muestra los datos obtenidos experimentalmente mediante el análisis por FT-IR correspondiente a los hidrocarburos líquidos obtenidos en la reacción de descomposición por pirólisis catalítica del PEAD variando el porcentaje del catalizador α -PbO en 0%, 10%, 15%, 20% y 40%. Las señales fuertes (S) y medio fuertes (M) ocurren a 2921.97 cm^{-1} , 2852.81 cm^{-1} , 1462.07 cm^{-1} y 1378.54 cm^{-1} ; las mismas que son características de los grupos metilo y metileno enlazados a las cadenas de hidrocarburos (C_6 - C_{10}). La señal débil (W) a 3078.48 cm^{-1} pertenece al enlace vinílico C-H, asimismo las señales a, 992.14 cm^{-1} (S), 964.91 cm^{-1} (S) y 908.26 cm^{-1} (S) pertenecen a este mismo enlace. Las señales a 1822.94 cm^{-1} (W) y 1642.42 cm^{-1} (M) se asignan al doble enlace carbono-carbono. Finalmente, la señal a 721.02 cm^{-1} (S) denota la longitud de la cadena hidrocarbonada $n > 4\text{C}$.

En la Tabla 2 se exponen los resultados obtenidos mediante el análisis por GC/MS de los productos líquidos generados experimentalmente variando el porcentaje de masa catalítica α -PbO: 0.0% (P₀), 10% (P₁₀), 15% (P₁₅), 20% (P₂₀), 40% (P₄₀), así como para gasolina comercial 87 octanos (GC₈₇) y los valores mínimos y máximos (V_{min} y V_{max} , respectivamente) reportados en la literatura [17, 18]. El análisis permite observar que la longitud de cadena (n) de los hidrocarburos obtenidos por medio de la descomposición de PEAD corresponde a cadenas de carbonos que van desde C_6 hasta C_{10} .

Tabla 1. Datos del análisis por FT-IR de los hidrocarburos líquidos obtenidos en la descomposición de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica.

Número de onda cm^{-1}	Intensidad	Enlace químico
3078.48	W	
2921.97	S	
2852.81	S	
1822.94 1642.42	M	
1462.07	S	
1378.54	M	
992.14 964.91 908.26	S	
721.02	S	

Tabla 2. Ion molecular (M^+) del fragmento más común, longitud de las cadenas (C_x - C_y) y capacidad calorífica (ΔH) de los productos (P_{0-40}) obtenidos por medio de la descomposición de PEAD y gasolina comercial GC₈₇.

Producto	M^+ Da	Fórmula	Longitud	ΔH kcal/g
P ₀	125.27	C_9H_{17}	C_6 - C_{15}	10.9648
P ₁₀	111.24	C_8H_{15}	C_6 - C_{10}	10.9398
P ₁₅	111.24	C_8H_{15}	C_6 - C_{10}	10.9521
P ₂₀	111.25	C_8H_{15}	C_6 - C_8	10.9626
P ₄₀	111.24	C_8H_{15}	C_6 - C_{10}	10.9358
GC ₈₇	134.12	C_9H_{12}	C_5 - C_{11}	10.4512
V_{min}	-	-	C_9 - C_{12}	10.3843
V_{max}	-	-	C_8 - C_{18}	11.1224

4. Conclusiones

En este trabajo experimental se confirmó la síntesis del material catalizador α -PbO a la temperatura de 550 °C con un porcentaje de rendimiento experimental 99.5%. Asimismo, se confirmó la obtención de hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular en un intervalo de C_6 - C_{10} a una temperatura de 390 \pm 5 °C con un rendimiento de 90%. La conversión catalítica óptima corresponde a la relación α -PbO/PEAD 20% del catalizador. En esta investigación se propone una metodología que permite la disminución de contaminación ambiental por residuos plásticos, además los residuos plásticos pueden ser utilizados como precursores para la obtención eficiente de combustibles alternativos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de esta investigación con el proyecto 300/6/N/84/19, de igual manera se agradece el apoyo brindando a Karla Michelle Manjarrez Amaya a través de la beca de apoyo SNI ayudante de investigador nivel III por Dr. Miguel Ávalos Borja. Agradecemos a UABC y CNYN por proporcionar soporte de laboratorio en la síntesis y caracterización de los materiales. Asimismo, agradecemos a Dr. Salvador Valera Lamas y M.C. Arturo Estolano por apoyo técnico en la medición de calorimétrica y por GC/MS.

Referencias

- [1] T. Gornall, "Catalytic Degradation of Waste Polymer", Ph.D. dissertation, Centre for Materials Science, University of Central Lancashire, Preston, UK, 2011. <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.548866>



[2] APM, EPRO, "Plásticos-Situación en 2017: Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa", España: PlasticsEurope, 2018. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/363-plasticos-situacion-en-2017>

[3] PEMEX, "Anuario Estadístico 2017", Ciudad de México: Petróleos Mexicanos, 2018. <https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>

[4] Unenvironment, "El estado de los plásticos. Perspectiva del día mundial del medio ambiente 2018", India, 2018. <https://www.unenvironment.org/es/resources/informe/el-estado-de-los-plasticos-perspectiva-del-dia-mundial-del-medio-ambiente-2018>

[5] INECC. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Ciudad de México: Impresos Santiago S.A. de C.V., 2016. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/informe15_completo.pdf

[6] SEMANART. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012, Ciudad de México, 2013. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12eng/pdf/informe_2012.pdf

[7] D. B. Muñoz, "Craqueo catalítico de polímeros; estudios de diferentes sistemas polímero/catalizador" tesis doctoral, Universitat d' Alicante, Alicante, ES, 2008. <http://hdl.handle.net/10045/10327>

[8] J. Zeaiter, "A process study on the pyrolysis of waste polyethylene", Fuel. vol. 133, pp. 276-282, May 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.028>

[9] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, "Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures", Ind. Eng. Chem., vol. 39, no. 5, pp. 1198-1202, March 2000. <https://doi.org/10.1021/ie990512q>

[10] A. Abbas, S. Shubar, "Pyrolysis of high-density polyethylene for the production of fuel-like liquid hydrocarbon", IJCPE, vol. 9, pp. 23-29, March 2008. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=4682>

[11] S. Kumar, R. Singh, "Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products", Journal of Petroleum Engineering, vol. 2013, pp. 1-7, May 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/987568>

[12] M. Sogancioglu, Y. Esra, G. Ahmetli, "Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis char", J. Clean. Prod., vol. 165, pp. 369-381, July 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.157>

[13] A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", Physical Review, vol. 56, pp. 978-982, November 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

[14] JCPDS. Base de Datos de la fase cristalografica. Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2018. <https://www.icdd.com/assets/support/icdd.pdf>

[15] J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter, Principles of Structure and Reactivity, 4th ed. New York: HarperCollins College Publishers, pp. 115-116, 2013. https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/173568/1/6/16_references.pdf

[16] G. Zschornack, Handbook of X-Ray Data, 1st ed. New York: Springer, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-28619-6>

[17] B. Boundy, S. Diegel, L. Wright, and S. Davis, Biomass Energy Data Book, 4th ed. Tennessee: U.S. Department of Energy, pp. 201, 2011. <https://doi.org/10.2172/1050890>

[18] US EPA, "Gasoline Blending Streams Category Assessment Document" The American Petroleum Institute, 1100997, 2008. https://petroleumhpv.org/~media/PetroleumHPV/Document/s/2008_aug21_gasoline_catanalysis_final_category_assess_doc.pdf



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)