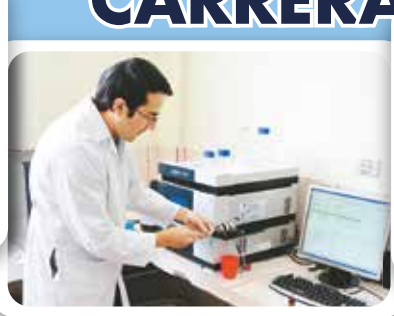


## CARRERAS



Química de Alimentos



Química



Química Farmacéutica



Bioquímica Clínica



## SERVICIOS



Laboratorio de Alimentos OSP



Laboratorio de Química Ambiental OSP



Laboratorio Clínico y Bacteriológico



Laboratorio Microbiológico OSP



CENTRO DE INFORMACIÓN DE  
MEDICAMENTOS Y TÓXICOS



Museo de Historia Natural



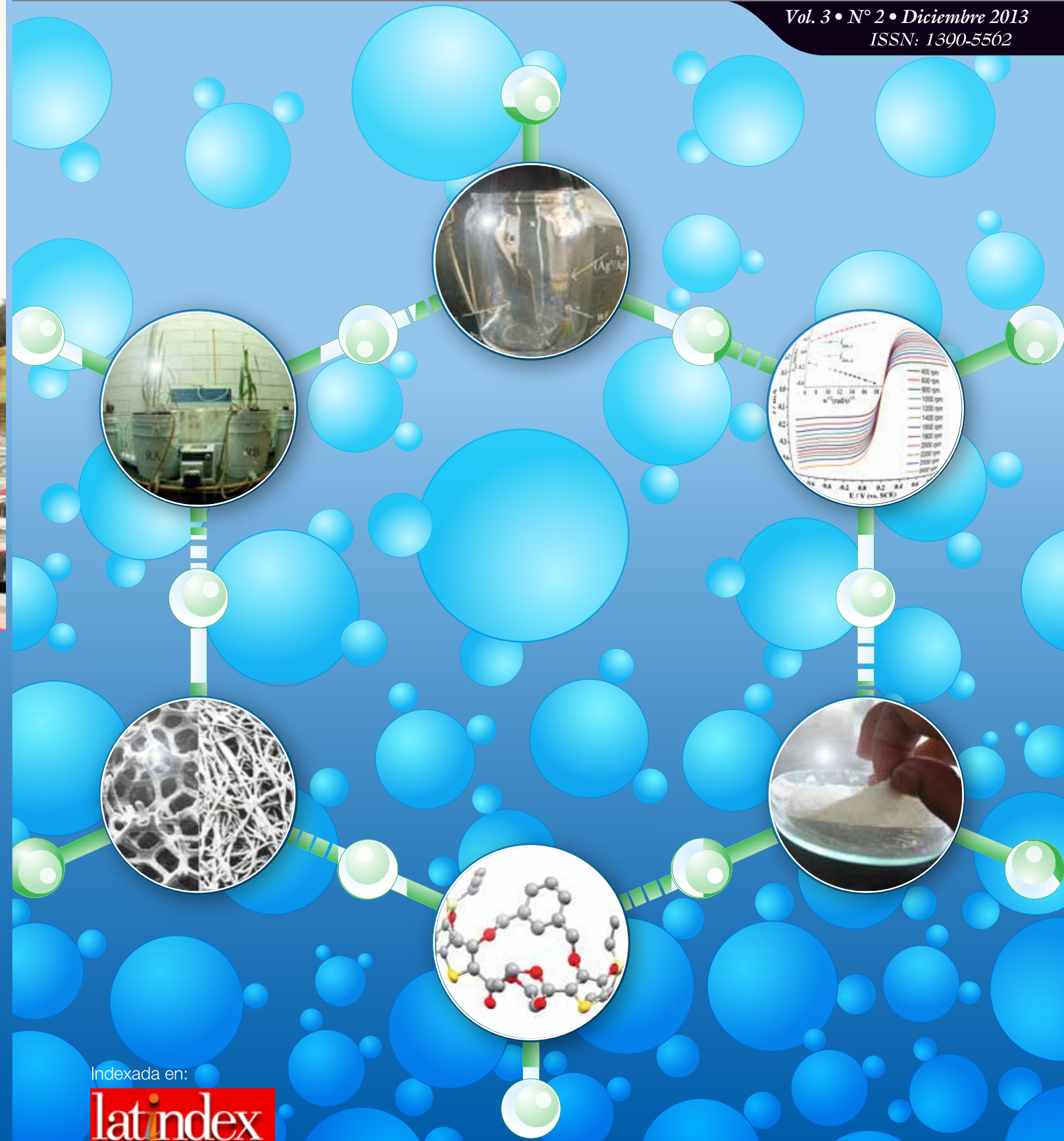
Instituto de Investigación y Postgrado

# Química Central



Revista de la Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador

Vol. 3 • Nº 2 • Diciembre 2013  
ISSN: 1390-5562



Indexada en:

latindex

# CONTENIDOS

<b>Presentación</b> .....	<b>1</b>
<b>Una interpretación física de la Constante de Planck</b> .....	<b>3</b>
<i>Wilson P. Alvarez Samaniego, Borys Alvarez Samaniego, Douglas Moya Alvarez</i>	
<b>Síntesis de Sistemas bis-tiofénicos con puente <math>\alpha,\alpha'</math>-dioxi-m-xileno</b> .....	<b>11</b>
<i>Pablo A. Cisneros Pérez, Bernardo Frontan Uribe</i>	
<b>Estudio Comparativo de los Parámetros Cinéticos del Sistema <math>\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}</math> en Carbón Vítreo y Diamante Dopado con Boro, Mediante Voltamperometría de Corriente Muestreada y Disco Rotatorio</b> .....	<b>19</b>
<i>Patricio J. Espinoza-Montero, Bernardo A. Frontana-Uribe</i>	
<b>Extracción de Quitina a partir de Pluma de Calamar (<i>Ioligo spp.</i>) por un método ecológico mediante la aplicación de aceite vegetal saponificado</b> .....	<b>25</b>
<i>Greia Estévez Dávila, Ronny Flores, Fernando Novillo</i>	
<b>ARTÍCULO DE REVISIÓN</b>	
<b>Síntesis orgánica electrolizando moléculas</b> .....	<b>33</b>
<i>Bernardo A. Frontana-Uribe</i>	
<b>Electrodepósitos de Poli-3,4-etilendioxitiofeno sobre electrodos transparentes de Oxido de Indio y Estaño. Control del Espesor y Morfología.</b> .....	<b>43</b>
<i>Alex Palma-Cando, Margarita Rivera-Hernández, Bernardo Frontana-Uribe</i>	
<b>ARTÍCULO DE REVISIÓN</b>	
<b>Algunos aspectos interesantes de sistemas de humedales a escala de laboratorio y de banco en México</b> .....	<b>53</b>
<i>María Guadalupe Soto-Esquivel, Alejandro Guido-Zárate, Sandra Guzmán-Aguirre, Adriana G. Mejía-Chávez, Rolando S. García-Gómez, Thalía Huanosta, Rosa Martha Padrón-López, Jesús Rodríguez-Monroy, Petia Mijaylova-Nacheva, Germán Buitrón-Méndez, Carmen Durán-de-bazúa</i>	
<b>Instrucciones para los autores</b> .....	<b>67</b>

## QUÍMICA CENTRAL

QUÍMICA CENTRAL (ISSN 1390-5562), Volumen 3, Número 2, diciembre 2013. Revista científica bianual de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador, Quito-Ecuador. El contenido de los artículos es responsabilidad exclusiva de los autores y no refleja el punto de vista de la Facultad de Ciencias Químicas. Química Central está indizada en el catálogo Latindex, Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Tiraje: 500 ejemplares. Dirección: Instituto de Investigación y Postgrado, Calle Jerónimo Leyton (detrás del Hospital del Día), Ciudadela Universitaria, Quito. Teléfonos: (593 2) 3216 975 / 2523 710 / 2500 409. Apartado postal: 17-03-1369, Quito-Ecuador.

Sitio Web:  
<http://www.uce.edu.ec/web/ciencias-quimicas/publicaciones>

Correo electrónico:  
[revista.fcq@uce.edu.ec](mailto:revista.fcq@uce.edu.ec)

ISSN: 1390-5562

<b>DIRECTOR</b>	Quím. Ronny Flores, PhD <i>Docente Investigador, UCE</i>
<b>Consejo Editorial</b>	Dr. Wilson Parra, MsC <i>Decano Facultad de Ciencias Químicas, UCE</i> Dra. Janeth Montalvo, MsC <i>Vicedecana Facultad de Ciencias Químicas, UCE</i> Dra. Isabel Fierro, MsC <i>Directora de Carrera Facultad de Ciencias Químicas, UCE</i> Dr. Jorge Heredia, PhD <i>Docente Investigador, UCE</i> Dr. Pablo Bonilla, PhD (c) <i>Docente, UCE</i>
<b>Consejo Técnico</b>	Dr. Ullrich Stahl, PhD <i>Prometeo, UCE</i> Dra. Keiko Shirai Matsumoto, PhD <i>Universidad Autónoma Metropolitana, México</i> Dr. Joaquín Barroso, PhD <i>Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, México</i>

**Diseño e Impresión:** Editorial Universitaria

## EDITORIAL

El lanzamiento de la edición número 4 de la revista científica QUÍMICA CENTRAL, al igual que los números anteriores, se da en medio de un ambiente lleno de incertidumbre para las universidades y la academia. Sin embargo, siempre será importante tomar en cuenta el rol que jugarán en el país las denominadas "Ciencias Duras" (Matemáticas, Física, Química, Biología). De hecho, en el Reglamento para normar los títulos y grados nacionales, expedido recientemente por el Consejo de Educación Superior, se plantea la creación o reubicación de varias carreras ligadas a la ciencia y la tecnología como la nanotecnología, la petroquímica, la ingeniería farmacéutica, los polímeros y plásticos, la biotecnología.

La crisis también tiene una faceta financiera que dificulta contar con un presupuesto suficiente para editar la revista, sin embargo, nos hemos propuesto, como política de la Facultad, impulsar decididamente la investigación científica y la difusión de sus resultados, por lo que reiteramos la invitación a la comunidad científica del país a presentar al Consejo Editorial de la revista sus trabajos de investigación.

En el nuevo escenario nacional, es fundamental para el país el desarrollo de la ciencia y de sus aplicaciones. De allí que coincidimos con los autores mexicanos Garnitz y Chamizo: "Otro será el estado de este país cuando tengamos menos cosas que aprender y más que enseñar. Por ahora, seguimos aprendiendo..."

En esta edición se publican siete artículos sobre diferentes tópicos de las ciencias químicas; de ellos, cinco pertenecen a científicos jóvenes ecuatorianos y dos son de autores mexicanos, lo que confirma la importancia y el carácter internacional que ha alcanzado la revista en su corto tiempo de vida.

De los temas publicados, dos (M. Soto y G. Dávila) se refieren a aspectos ecológicos y ambientales, como los problemas que tienen los países en desarrollo para la disposición de las aguas residuales no tratadas, y el otro se enfoca en el desarrollo de un método ecológico para aislar la quitina de los desechos del calamar. P. Cisneros investigó las reacciones de formación de aril-alquil éteres obteniendo rendimientos más altos y una purificación más fácil de sistemas bis-tiofénicos, mientras que B. Frontana presenta un resumen sobre la naturaleza, aspectos históricos, aspectos técnicos y posibilidades de uso de los procesos de electrosíntesis orgánica. W. Alvarez hace una interesante interpretación física de la constante de Planck, llegando a la conclusión de que la teoría presentada rescata el carácter objetivo de la Mecánica Cuántica y que el aparato de medida clásico es el propio Universo. Los dos últimos artículos se enfocan en temas electroquímicos: P. Espinoza realizó un estudio de los parámetros cinéticos del sistema Fe (II)- Fe(III) demostrando la importancia del control de transferencia de masa, mientras que A. Palma hizo un estudio sobre electrodepositos de películas orgánicas a fin de determinar su espesor y morfología.

*Consejo Editorial*



## Una interpretación física de la Constante de Planck

\*WILSON P. ALVAREZ-SAMANIEGO<sup>1</sup>, BORYS ALVAREZ-SAMANIEGO<sup>1</sup>, DOUGLAS MOYA-ALVAREZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Investigadores Científicos

Facultad de Ingeniería, Ciencias Físicas y Matemática

Universidad Central del Ecuador (UCE), Quito, Ecuador

\*Correspondencia: balvarez@uce.edu.ec

Recibido: 27 de mayo de 2013, Aceptado: 15 de octubre de 2013

### Resumen

*De acuerdo a la interpretación comúnmente aceptada de la Mecánica Cuántica solo se puede hablar de la existencia de las partículas elementales cuando ellas son detectadas en un experimento o con un aparato clásico de medida.*

*Esto ha conllevado a tergiversaciones respecto de la existencia objetiva de la realidad, puesto que se requeriría un observador para que se materialice la partícula elemental. Este problema se resuelve cuando se conceptúa a la partícula elemental en interacción permanente con el resto del Universo de modo que así su existencia no dependerá de ningún observador inteligente y se rescatará el rango objetivo de las partículas elementales. En este artículo se estudia la interacción entre las partículas elementales y un campo de acción de fondo de carácter estocástico y se determina que la desviación estándar de la interacción partícula-campo de fondo es esencialmente la constante de Planck, pues aparecen de manera natural las expresiones de la energía según el Postulado de Planck y de la cantidad de movimiento de acuerdo a la tesis de Louis de Broglie. Además, se obtiene de forma natural la expresión de la función de onda de una partícula libre a partir de la resolución de la ecuación integral que liga la cantidad de movimiento y la energía con el vector de onda y la frecuencia angular de una distribución gaussiana. También, se deduce la ecuación de Schrödinger como consecuencia de la expresión de la función de onda de una partícula elemental en un campo potencial. Finalmente, se obtiene el Principio de Incertidumbre. La teoría presentada en este artículo rescata el carácter objetivo de la Mecánica Cuántica por el cual las partículas elementales existen independientemente de los observadores ya que el aparato de medida clásico en esta teoría, introducida por los autores, es el propio Universo.*

**Palabras clave:** *Campo de acción de fondo, constante de Planck, desviación estándar, densidad de distribución de la acción.*

### A physical interpretation of the Planck Constant

#### Abstract

*According to the commonly accepted interpretation of Quantum Mechanics, it is only possible to talk about the existence of elementary particles when they are detected by an experiment or by a classical measurement device. This has led to distortions with regard to the objective existence of reality, since an observer would be necessary to materialize the elementary particle. This issue is solved when the elementary particle is placed in permanent interaction with the rest of the universe, so its existence would not depend on any intelligent observer and thus the objective range of elementary particles would be recovered. This article explores the interaction between elementary particles and a background action field of stochastic character and it is also determined that the standard deviation of the particle-background field interaction is essentially the Planck constant, since the*

expressions of the energy according to the Planck postulate and the momentum according to the Louis de Broglie thesis follow in a natural way. In addition, the expression for the wave function of a free particle is obtained from the solution of the integral equation that relates the momentum and the energy with the wave vector and the angular frequency of a Gaussian distribution. Also, the Schrödinger equation is deduced from the expression for the wave function of an elementary particle in a potential field. Finally, the uncertainty principle is obtained.

The theory presented in this article rescues the objective nature of Quantum Mechanics which implies that elementary particles exist independently of observers since the classical measurement device in this theory, introduced by the authors, is the universe itself.

**Key words:** Background action field, Planck's constant, standard deviation, action density distribution.

## 1. Introducción

Sir Isaac Newton (1642-1727) cuando concibió el principio de inercia imaginó la existencia de un objeto masivo que mantenía su estado en movimiento rectilíneo uniforme. De hecho, Newton suponía que los objetos físicos pueden existir por sí mismos, de manera que podemos abstraer su existencia del resto del Universo sin alterar las cualidades dinámicas del mencionado objeto. Este punto de vista concordaba con la Filosofía Racionalista de René Descartes (1596-1650) en la que se plantea por primera vez en la historia de Occidente la existencia de un ser humano independiente del entorno social y, por lo tanto, la afirmación del individuo en *sí y de por sí*, el cual es uno de los principios fundamentales sobre los que se levantaría la futura ideología burguesa. Este elemento ideológico penetró en la Ciencia haciendo que esta solamente sea exitosa en el mundo macroscópico, donde el experimentador puede controlar las operaciones de medida y sus errores haciéndolos tan pequeños como él desee, lo que equivale a considerar el límite clásico de la constante de Planck igual a cero.

Sin embargo, en el mundo microscópico donde existen objetos tan pequeños como son las moléculas, átomos, partículas elementales, cuyas dimensiones tienen órdenes menores o iguales a  $10^{-10}$  m, esas partículas están inmersas en un océano de interacciones cuyo origen está en la propia existencia de cada una de ellas extendidas a todo el Universo. Este océano de interacciones fluctúa estocásticamente haciendo imposible determinar simultáneamente con precisión la posición y velocidad de las partículas elementales. En este trabajo se demuestra que la función de densidad

de la acción a la que está sometida la partícula es una gaussiana, lo cual es una consecuencia del Teorema Central del Límite. Expresando esta función en el dominio de la frecuencia se encuentra otra distribución gaussiana cuyo exponente es, nuevamente, una función cuadrática de una combinación lineal de las variables espacial y temporal, y donde los coeficientes de la variable espacial y de la variable temporal en el exponente son el módulo del vector de onda  $k$  y la frecuencia angular  $\omega = \omega(\vec{k})$  de la onda respectivamente. De ahí se deduce que el módulo de la cantidad de movimiento  $P$  es proporcional a la desviación estándar  $\sigma$  del campo de acción de fondo por el módulo del vector de onda, y la energía  $E$  de la partícula es también proporcional a la frecuencia angular por la desviación estándar del campo de acción de fondo.

Se demuestra además que el núcleo de la ecuación integral que permite transformar la representación en el dominio de la frecuencia a la representación en el dominio del espacio-tiempo comunes es el producto de dos deltas de Dirac cuyos argumentos son  $\frac{P}{\hbar} - k$  y  $\frac{E}{\hbar} - \omega$  respectivamente. Expresando estas dos distribuciones mediante una superposición continua de ondas planas se concluye que la partícula puede ser representada por una función compleja de la forma

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\left(\frac{Px - Et}{\hbar}\right)}. \quad (1.1)$$

A partir de la última expresión y usando la relación no relativista de la energía y el hecho de que la función

de onda del electrón en un potencial,  $U(\vec{r})$ , se puede expresar como una superposición de ondas planas, se procede a deducir en la Sección 3 la ecuación de Schrödinger de la partícula elemental.

En la Sección 4 se demuestra el Principio de Incertidumbre desde la función de densidad de probabilidad de la acción del campo de fondo de una partícula libre. Vale mencionar que este principio también se puede obtener como una consecuencia matemática del Teorema de Parseval [3]. Además, se obtiene la constante de proporcionalidad entre la desviación estándar y la constante de Planck para la Mecánica Cuántica tradicional. Finalmente, se encuentra la ecuación correspondiente a la energía del punto cero del sistema partícula libre-campo de acción de fondo (ver ecuación (4.2)).

## 2. Función de distribución de la acción e interpretación física de la Constante de Planck

Vamos a comenzar deduciendo la densidad de distribución gaussiana de la acción del campo de fondo sobre la partícula. Para ello, se inicia obteniendo la función de densidad que se presenta en un conjunto repetido de mediciones. De esta forma, se determina el valor real de la medición como el promedio de los valores experimentales obtenidos y se consigue, además, la dispersión estadística de datos de este proceso.

A continuación, se enuncian los supuestos para la obtención de la densidad de distribución gaussiana:

1. Pequeños errores son más probables que grandes errores.
2. Para un valor real  $p$  dado, las dispersiones estadísticas en  $\pm \varepsilon$ , tienen igual probabilidad.
3. En la presencia de varias observaciones sobre la misma cantidad, el valor más probable de esa cantidad es el promedio de las observaciones.

Carl Friedrich Gauss (1777-1855) se refirió a dicho proceso como "el problema más importante de las Matemáticas en la Filosofía Natural".

Ahora, se procede a la deducción de la densidad de distribución gaussiana asociada a la acción de la par-

tícula. Sea  $p \in \mathbb{R}$  el verdadero valor (pero desconocido) de la medida de la cantidad física. Se efectúan  $n \in \mathbb{N}$  observaciones independientes del experimento asociado a la medida de la cantidad física  $p$ , dichas observaciones dan como resultado las medidas  $M_1, M_2, \dots, M_n$ . Sea además  $\Phi$  la función de densidad de probabilidad del error aleatorio. Se supone que la función  $\Phi$  es diferenciable, y que  $\Phi(x) \neq 0$ , para todo  $x \in \mathbb{R}$ .

La suposición 1 anterior implica que  $\Phi$  tiene un valor máximo en  $x=0$ , mientras que la afirmación 2 implica que  $\Phi(x)=\Phi(-x)$ , para todo  $x \in \mathbb{R}$ .

Se define la función  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  por

$$f(x) := \frac{\Phi'(x)}{\Phi(x)}, \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

Entonces,

$$f(-x) = -f(x), \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

Note que  $X_i := M_i - p$  denota la variable aleatoria asociada al error de la  $i$ -ésima medida. Ya que estas medidas (y errores) se asumen estocásticamente independientes, se sigue que

$$\begin{aligned} \Omega_n &:= \phi(M_1 - p) \dots \phi(M_n - p) \\ &= \prod_{i=1}^n \phi(M_i - p) \end{aligned}$$

es la densidad conjunta asociada a los  $n$  errores. Por otro lado, de la afirmación 3 se tiene que

$$\bar{M}_n := \frac{M_1 + M_2 + \dots + M_n}{n}$$

es el estimador verosímil de  $p$ . En otras palabras, dadas las medidas  $M_1, M_2, \dots, M_n$ , al escoger  $p = \bar{M}_n$ , se maximiza el valor de  $\Omega_n$ .

A continuación, se evalúa el valor de la derivada de  $\Omega_n$  en el punto  $p = \bar{M}_n$ .

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{d\Omega_n}{dp} \right|_{p=\bar{M}_n} \\ &= - \sum_{i=1}^n \phi'(M_i - \bar{M}_n) \prod_{j \neq i} \phi(M_j - \bar{M}_n) \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{\phi'(M_i - \bar{M}_n)}{\phi(M_i - \bar{M}_n)} \prod_{k=1}^n \phi(M_k - \bar{M}_n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_{i=1}^n f(M_i - \bar{M}_n) \Omega_n \\
 &= - \Omega_n \sum_{i=1}^n f(M_i - \bar{M}_n).
 \end{aligned}$$

Entonces,

$$\sum_{i=1}^n f(M_i - \bar{M}_n) = 0. \tag{2.1}$$

Se consideran ahora  $M$  y  $N$  dos variables aleatorias arbitrarias que podrían representar diversas magnitudes físicas tales como longitud, energía u otras. En vista que las medidas dadas por las variables aleatorias  $M_i, i= 1, \dots, n$ , pueden tomar valores arbitrarios, se toma a continuación

$$\begin{aligned}
 M_1 &= M, \\
 M_2 &= M_3 = \dots = M_n = M - nN.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Para tal conjunto de medidas, se obtiene por lo tanto que

$$\bar{M}_n = M - (n - 1)N.$$

Luego, de la ecuación (2.1) y considerando (2.2), se tiene que

$$\begin{aligned}
 &f(M - [M - (n - 1)N]) + \\
 &(n - 1)f(M - nN - (M - (n - 1)N)) \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$f[(n-1)N] = (n-1)f(N).$$

De la paridad y de la continuidad de  $f$ , se sigue que existe  $k \in \mathbb{R}$  tal que  $f(x) = kx$ , para todo  $x \in \mathbb{R}$ . Luego,

$$f(\lambda x) = \lambda k x = \lambda f(x), \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

Entonces,

$$\frac{\phi'(x)}{\phi(x)} = kx, \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

De donde se sigue que

$$\phi(x) = Ae^{\frac{kx^2}{2}}, \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

Definamos ahora,

$$k = -\frac{I}{\sigma^2}.$$

Así,

$$\phi(x) = Ae^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

De la expresión anterior y suponiendo que  $\int_{\mathbb{R}} \phi(x) dx = 1$ , se observa que la constante  $A$  está dada por

$$A = \frac{I}{\sqrt{2\pi\sigma}}.$$

En consecuencia,

$$\phi(x) = \frac{I}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \text{ para todo } x \in \mathbb{R}. \tag{2.3}$$

Luego, la función de densidad de distribución de la acción del campo de fondo viene dada por:

$$\phi(S) = \frac{I}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{S^2}{2\sigma^2}},$$

donde  $S = Px - Et$ , aquí  $P$  corresponde al momentum de la partícula y  $E$  denota su energía.

A continuación, se presenta una interpretación de la desviación estándar  $\sigma$  en función de la constante de Planck  $\hbar$  (ver Observación 2.1) abajo. Usando una ecuación integral para representar al término  $\sqrt{2\pi\sigma} \phi(S)$ , se puede escribir

$$\begin{aligned}
 &\exp\left(-\frac{S^2}{2\sigma^2}\right) \\
 &= \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C(kx - \omega t) dk d\omega,
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

donde en el lado izquierdo de la última ecuación aparece esencialmente la función de densidad de distribución de la acción  $S$  en el espacio-tiempo,  $C(kx - \omega t)$  corresponde a la representación de esa distribución en el espacio de Fourier y  $B(P, E, k, \omega)$  corresponde al Jacobiano de la transformación entre esos dos espacios. Vale mencionar que este tratamiento fue introducido por A. Einstein en uno de sus tres famosos artícu-



los publicados en 1905 para describir el movimiento Browniano y se lo considera como el inicio de la teoría de Procesos Estocásticos. Sea

$$\theta := kx - \omega t.$$

Derivando (2.4) respecto a  $x$ , y usando formalmente el Teorema de Convergencia Dominada (Teorema 6.1) con las hipótesis de regularidad e integrabilidad apropiadas, se obtiene

$$-\frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial x} \exp\left(-\frac{S^2}{2\sigma^2}\right) = \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C'(kx - \omega t) \frac{\partial \theta}{\partial x} dk d\omega.$$

Derivando ahora (2.4) respecto a la variable  $t$ , y usando formalmente el Teorema de Convergencia Dominada, se ve que

$$-\frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial t} \exp\left(-\frac{S^2}{2\sigma^2}\right) = \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C'(kx - \omega t) \frac{\partial \theta}{\partial t} dk d\omega.$$

Luego,

$$\begin{aligned} & -\frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial x} \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C(\theta) dk d\omega \\ &= \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} dk d\omega, \\ & -\frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial t} \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C(\theta) dk d\omega \\ &= \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} dk d\omega. \end{aligned}$$

Así,

$$\begin{aligned} & \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) \\ & \left[ \frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial x} C(\theta) + C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] dk d\omega = 0, \\ & \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) \\ & \left[ \frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial t} C(\theta) + C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} \right] dk d\omega = 0. \end{aligned}$$

Ahora, se considera

$$\frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial x} C(\theta) + C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0,$$

y

$$\frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial t} C(\theta) + C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0.$$

Multiplicando la ecuación (2.5) por  $x$  y la ecuación (2.6) por  $dt$  y sumando, se consigue

$$\left[ C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} dx + C'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} dt + C(\theta) \left( \frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{S}{\sigma^2} \frac{\partial S}{\partial t} dt \right) \right] = 0.$$

Luego,

$$dC(\theta) + C(\theta) d\left(\frac{S^2}{2\sigma^2}\right) = 0.$$

Entonces,

$$\frac{dC(\theta)}{C(\theta)} + d\left(\frac{S^2}{2\sigma^2}\right) = 0.$$

De donde, integrando se obtiene que

$$\ln(C(\theta)) + \frac{S^2}{2\sigma^2} = \alpha,$$

donde  $\alpha$  es una constante. Luego,

$$C(\theta) = e^\alpha e^{-\frac{S^2}{2\sigma^2}}.$$

Así, se tiene que

$$C(kx - \omega t) = e^\alpha e^{-\frac{(Px - Et)^2}{2\sigma^2}},$$

para todo  $x \in \mathbb{R}$ ,  $t \in \mathbb{R}$ .

(2.7)

Tomando  $t=0$  en la ecuación (2.7), se sigue que

$$C(y) = e^\alpha e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{P}{\sigma k}\right)^2 y^2}, \text{ para todo } y \in \mathbb{R}.$$

Por otro lado, escogiendo  $x=0$  en (2.7), se ve que

$$C(y) = e^\alpha e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E}{\sigma \omega}\right)^2 y^2}, \text{ para todo } y \in \mathbb{R}.$$

De las dos expresiones anteriores se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{P}{k} = \frac{E}{\omega}. \quad (2.8)$$

**Observación 2.1.** Sin embargo, se conoce de la Mecánica Cuántica habitual que  $\frac{P}{k} = \frac{E}{\omega} = \hbar$ . Además, de (2.7) se sigue que  $\frac{P}{\sigma}$  es proporcional a  $k$ , de lo cual se tiene que  $\sigma$  es proporcional a  $\hbar$  (existe  $\beta > 0$  tal que  $\hbar = \beta\sigma$ ). De aquí en adelante, sin pérdida de generalidad, se escoge  $\alpha = 0$  en (2.7).

Finalmente, se procede a construir la función de onda planar asociada a la partícula libre. Usando la ecuación (2.4) y la constante  $\beta > 0$  mencionada en la Observación 2.1, se tiene que

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{(Px - Et)^2}{2\sigma^2}} \\ &= \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) C(kx - \omega t) dk d\omega \\ &= \iint_{\mathbb{R}^2} B(P, E, k, \omega) e^{-\frac{\beta^2(kx - \omega t)^2}{2}} dk d\omega. \end{aligned}$$

Tomando por ejemplo  $B(P, E, k, \omega) = \delta\left(\frac{P}{\beta\sigma} - k\right)\delta\left(\frac{E}{\beta\sigma} - \omega\right)$  se ve que

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{(Px - Et)^2}{2\sigma^2}} = \\ & \iint_{\mathbb{R}^2} \delta\left(\frac{P}{\beta\sigma} - k\right)\delta\left(\frac{E}{\beta\sigma} - \omega\right) \\ & \times e^{-\frac{\beta^2(kx - \omega t)^2}{2}} dk d\omega. \end{aligned}$$

Usando la transformada de Fourier  $F$ , también denotada por  $\hat{\cdot}$ , se tiene que

$$\frac{\widehat{e^{ia\cdot}}}{\sqrt{2\pi}} = \delta_a, \quad \text{para todo } a \in \mathbb{R},$$

donde  $\delta_a$ , para  $a \in \mathbb{R}$ , representa la distribución temperada definida por

$$\delta_a(\varphi) = \varphi(a), \quad \text{para } \varphi \in S(\mathbb{R}),$$

aquí  $S(\mathbb{R})$  representa el espacio de Schwartz de las funciones rápidamente decrecientes en  $\mathbb{R}$ . Luego, se sigue (usando la notación usual en Física) que

$$\delta\left(\frac{P}{\hbar} - k\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\left(\frac{P}{\hbar} - k\right)x} dx$$

y

$$\delta\left(\frac{E}{\hbar} - \omega\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\left(\frac{E}{\hbar} - \omega\right)t} dt.$$

Entonces, siguiendo con la notación usual en Mecánica Cuántica, se ve que

$$\begin{aligned} & \delta\left(\frac{P}{\hbar} - k\right)\delta\left(\frac{E}{\hbar} - \omega\right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} e^{i\left(\frac{Px - Et}{\hbar}\right)} e^{-i(kx - \omega t)} dx dt. \end{aligned}$$

De donde, usando la condición de normalización de Dirac, se observa la representación espacial de la función de onda de la partícula libre dada por

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\left(\frac{Px - Et}{\hbar}\right)}.$$

### 3. Dedución de la ecuación de Schrödinger

Si un electrón está sometido a una energía potencial,  $U(\vec{r})$ , éste forma el paquete de ondas

$$\psi(\vec{r}, t) = \int D(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3\vec{k},$$

donde  $D$  es la representación en el espacio de momentums de la función de onda. Derivando respecto al tiempo la expresión anterior y usando formalmente el Teorema de Convergencia Dominada con las hipótesis convenientes, se obtiene que

$$\begin{aligned} & \frac{\partial\psi}{\partial t}(\vec{r}, t) \\ &= \int -i\omega(\vec{k})D(\vec{k})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3\vec{k} \end{aligned}$$

y como  $E = \hbar\omega(\vec{k})$ , se ve que

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}(r, t) = \int -i\frac{E}{\hbar}D(\vec{k})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3\vec{k}.$$

Luego,

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}(r, t) = \int ED(\vec{k})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3\vec{k}.$$

En el caso no relativista se conoce que

$$E = \frac{P^2}{2m} + U(\vec{r}).$$

Así que

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) \\ &= \int \frac{P^2}{2m} D(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3 \vec{k} \\ &+ U(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

Nuevamente, usando formalmente el Teorema de Convergencia Dominada con las hipótesis oportunas, se consigue

$$\begin{aligned} & -\nabla^2 \psi(r, t) \\ &= \int k^2 D(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3 \vec{k} \\ &= \int \frac{P^2}{\hbar^2} D(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3 \vec{k}. \end{aligned}$$

De donde se obtiene que

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, t) \\ &= \int \frac{P^2}{2m} D(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d^3 \vec{k}. \end{aligned}$$

En consecuencia

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(r, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}, t), \end{aligned}$$

(3.1)

que es la ecuación de Schrödinger.

#### 4. Dedución del Principio de Incertidumbre

Consideramos una partícula libre cuya función de densidad de probabilidad de la acción del campo de fondo viene dada por

$$\phi(S) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{S^2}{2\sigma^2}},$$

donde

$$S = \int_0^t L(t') dt'$$

corresponde a la acción de la partícula,  $L=T-U$  es el Lagrangiano en la perspectiva de la Mecánica Clásica no relativista,  $T = \frac{p^2}{2m}$  representa la energía cinética de

la partícula y  $U$  es la energía potencial que en el caso de la partícula libre puede ser tomada como cero. Luego, la acción para la partícula libre viene dada por

$$S = \int_0^t \frac{P^2}{2m} dt' = \frac{P^2}{2m} t = \frac{P^2}{2} \frac{x}{mv} = \frac{Px}{2}.$$

Por otro lado, la varianza de la acción está expresada por

$$\sigma^2 = \overline{S^2} - \bar{S}^2,$$

donde

$$\overline{S^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{S^2}{2\sigma^2}} S^2 dS$$

y

$$\bar{S} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{S^2}{2\sigma^2}} S dS = 0.$$

Entonces,

$$\sigma^2 = \overline{S^2} = \overline{\left(\frac{Px}{2}\right)^2}.$$

Por lo tanto,

$$\sigma = \frac{1}{2} \sqrt{\overline{(Px)^2}}.$$

Como  $\sigma$  representa la desviación estándar de la acción del campo de fondo de la partícula, entonces cualquier rectángulo en el espacio de fase de lados  $\Delta x, \Delta P$  posee un área mayor o igual que  $\sigma$ , es decir

$$\Delta x \Delta P \geq \sigma.$$

Para coincidir con la Mecánica Cuántica usual se toma  $\sqrt{\overline{(Px)^2}} = \hbar$ . Entonces, se tiene que

$$\Delta x \Delta P \geq \sigma = \frac{\hbar}{2}. \quad (4.1)$$

Se considera ahora el caso de menor incertidumbre,  $\Delta x \Delta P = \sigma = \frac{\hbar}{2}$ . Sea  $\varphi$  la función de onda de la partícula libre correspondiente al caso de incertidumbre mínima en la representación de coordenadas. De la relación

$$\phi(S) dS = |\varphi(x)|^2 dx,$$

la cual determina la probabilidad de que la partícula libre tenga una acción comprendida entre  $S$  y  $S + dS$

y que también es igual a la probabilidad de que la partícula libre en incertidumbre mínima esté entre  $x$  y  $x+dx$ , se concluye que

$$\varphi(x) = \left( \frac{P}{\hbar \sqrt{2\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{P^2 x^2}{4\hbar^2}}.$$

Substituyendo la última expresión en la ecuación de Schrödinger se obtiene finalmente que

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} = mc^2, \quad (4.2)$$

donde  $E$  y  $m$  son la energía y masa de la partícula libre respectivamente,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\omega \equiv \frac{P^2}{2\hbar m}$  representa la frecuencia natural de oscilación de la partícula en el interior del campo de acción de fondo. Este último resultado será analizado con más detalle en un próximo trabajo.

## 5. Conclusiones

A continuación algunas consecuencias de lo expuesto en las secciones anteriores.

- Se rescata el carácter objetivo de las partículas elementales, puesto que el aparato macroscópico de medida constituye el resto del Universo.
- Se recupera la naturaleza causal de la Teoría Cuántica, ya que las transiciones "espontáneas" son producto de las perturbaciones del campo de fondo que actúa sobre una partícula en estado cuántico "excitado" volviendo al estado estacionario de menor energía.
- De la Sección 2 se deduce que la constante de Planck es "esencialmente" la desviación estándar del campo de interacciones de fondo con la partícula.

- De la ecuación (2.8) y de la Observación 2.1 se deducen los Postulados de Planck y de-Broglie, estableciendo el carácter de la dualidad onda-corpusculo de la Mecánica Cuántica tradicional.
- En la Sección 3 se deduce la ecuación de Schrödinger asociada a una partícula en un potencial,  $U(\vec{r})$ , la cual viene dada por la ecuación (3.1). Esta ecuación se obtuvo suponiendo que la función de onda de dicha partícula es una superposición de infinitas ondas planas. Por otro lado, en la Mecánica Cuántica tradicional la ecuación de Schrödinger se la postula como su principio dinámico (ver [4] para más detalles).
- En la Sección 4 se deduce, desde la teoría presentada en este artículo, el Principio de Incertidumbre. Además, se observa que para el caso de la Mecánica Cuántica habitual, la constante de proporcionalidad mencionada en la Observación 2.1 es  $\beta = 2$ . Finalmente, se analiza la conducta física de una partícula libre en condiciones de incertidumbre mínima, obteniendo la ecuación (4.2) que corresponde a la energía del punto cero del sistema partícula-campo de acción de fondo.

## 6. Apéndice

**TEOREMA 6.1** (Teorema de Convergencia Dominada de Lebesgue [1]). Sea  $(\Omega, A, \mu)$  un espacio de medida. Sea  $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$  una sucesión de funciones integrables  $(f_n \in L(\Omega, A, \mu))$ , para todo  $n \in \mathbb{N}$  la cual converge en casi todas partes a una función medible real-valuada  $f$ . Si existe una función integrable  $g$  tal que  $|f_n| \leq g$  para todo  $n \in \mathbb{N}$ , entonces  $f$  es integrable y

$$\int f d\mu = \lim_{n \rightarrow +\infty} \int f_n d\mu.$$

## Referencias

- [1] R. G. Bartle, (1995) The Elements of Integration and Lebesgue Measure, Wiley-Interscience; 1 edition.
- [2] D. Moya-Álvarez, (1994) El campo de acción. Una nueva interpretación de la Mecánica Cuántica, editado por la Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- [3] C. Fefferman, (1983) The uncertainty principle, Bulletin (New Series) of the American Mathematical Society **9**, No. 2, 129-206.
- [4] A. Galindo & P. Pascual, (1990) Quantum Mechanics I, Springer, 1 edition.

## Síntesis de Sistemas bis-tiofénicos con puente $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno

PABLO A. CISNEROS PÉREZ<sup>a\*</sup>, BERNARDO A. FRONTANA URIBE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, Campus UAMéx, San Cayetano-Toluca, C.P. 50200, Estado de México, México.

\*Correspondencia: pablocisneros84@yahoo.com

Recibido: 08 de junio de 2012 / Aceptado: 18 de junio de 2013

### Resumen

Las reacciones de formación de aril-alkil éteres mediante las reacciones de Mitsunobu y de Williamson fueron evaluadas en la síntesis de sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno. Se obtuvieron rendimientos más altos y una purificación más fácil al utilizar la metodología de Mitsunobu en baño sónico.

**Palabras clave:** puente  $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno, Williamson, Mitsunobu, 3,4-dialcoxitiófeno.

### Synthesis of Bis-thiophenic Systems with a $\alpha,\alpha'$ -dioxym-xylene bridge.

### Abstract

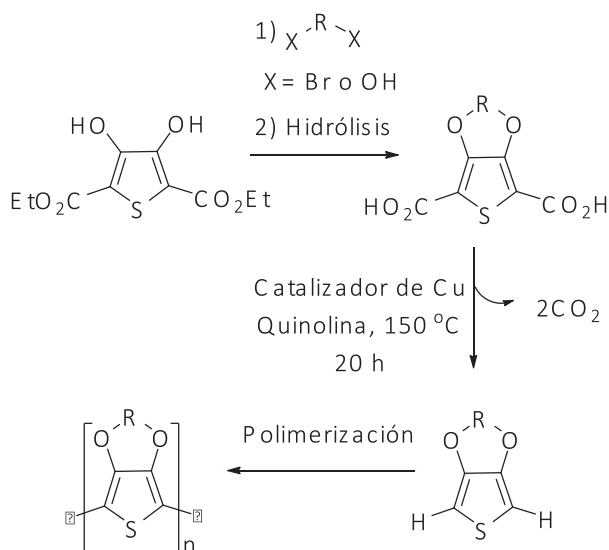
Mitsunobu's and Williamson's reactions for aryl-alkyl ether formation reactions were tested in the synthesis of bis-thiophenic systems with a  $\alpha,\alpha'$ -dioxym-xylene bridge. Higher yields and easier purification were obtained using Mitsunobu methodology in a sonic bath.

**Keywords:**  $\alpha,\alpha'$ -dioxym-xylene bridge, Williamson, Mitsunobu, 3,4-dialcoxythiophene

## 1. Introducción

La gran variabilidad y versatilidad estructural que se puede alcanzar con sistemas basados en tiofeno, permite modular propiedades físicas y químicas de estas moléculas para su uso en aplicaciones tecnológicas [1]. Los sistemas diseñados a partir del 3,4-dialcoxitiófeno son importantes intermediarios en la preparación de oligotiofenos y politiofenos, compuestos que han mostrados interesantes propiedades electrónicas con aplicaciones en la fabricación de dispositivos

electrónicos como OLEDs [2a], OFETs [2b], materiales de electrodo [2c], materiales electrocrómicos [2d], biosensores [2e], quimiosensores [2f], celdas solares orgánicas [2g], etc. El poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) es quizás el ejemplo más conocido y útil de este tipo de moléculas. Este polímero conductor en su forma oxidada tiene una conductancia de casi 300 mS/cm [3]. La síntesis clásica del PEDOT y de otros poli-3,4-dialcoxitiufenos se muestra en el esquema 1.



**Esquema 1.** Síntesis clásica de los poli-3,4-dialcoxitiofenos.

En el diseño de moléculas con posibles aplicaciones como los polímeros conductores, un parámetro importante es la reducción del ancho de la banda prohibida. Las estrategias que se siguen para reducirla van encaminadas a controlar aspectos como la desviación de la planaridad, reactividad de especies intermedias durante el crecimiento de la cadena polimérica, defectos de conjugación, factores estéricos que pudieran afectar las interacciones entre cadenas poliméricas, etc [4]. Un correcto control de la desviación de la planaridad en la cadena polimérica permite que la extensión en la conjugación de la misma sea mayor, esto se traduce en una reducción del ancho de banda prohibida [5]. Una limitante en los polímeros conductores con base en tiofeno es la pobre solubilidad en disolventes orgánicos, lo que hace difícil su posible uso en aplicaciones tecnológicas. Ambos parámetros pueden ser controlados si se introducen cuidadosamente dentro de la cadena polimérica unidades alifáticas o aromáticas [6].

La introducción del puente  $\alpha,\alpha'$ -dioxi-*m*-xileno entre dos unidades de un 3,4-dialcoxitiofeno es una propuesta novedosa para reducir el ancho de banda prohibida por medio del control de la planaridad y mejorar la solubilidad en este tipo de sistemas. En la formación de este tipo de puentes en la que un éter aril-aquil es creado, se usan frecuentemente la reacción de Williamson o la reacción de Mitsunobu, mismas que han sido útiles en la síntesis de macromoléculas como ciclofanos [7a] y dendrímeros [7b], respectivamente. En

este artículo se informan los avances en la síntesis de sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha,\alpha'$ -dioxi-*m*-xileno por medio de las reacciones de Williamson y Mitsunobu.

## 2. Parte experimental

**2.1 General:** Todos los reactivos utilizados durante la síntesis fueron adquiridos desde Aldrich-Sigma. El compuesto 1 fue sintetizado en el laboratorio de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura [8].

**2.2 Síntesis de tetraetil 4,4'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oxy))bis(3-hidroxitiofeno-2,5-dicarboxilato) (4a), esquema 2:** En un matraz bola de 3 bocas secado durante toda una noche en la estufa se colocó la DMF (10 mL) y se agregó 0.5 g (1.92 mmol) de 1 y 0.237 g (0.872 mmol) de 2a. Se calentó a 90 °C con baño de aceite, se acondicionó un aparato de reflujo, todo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y agitación magnética. Con una cánula y una bomba se adicionó lentamente durante 18h 420  $\mu$ L (1.744 mmol) de N(*n*-Bu)<sub>3</sub>. Terminada la adición se calentó por 2 horas más a 90 °C. Terminadas las 20 h de calentamiento se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente. Se agregaron 25 mL de éter etílico y 5 mL de agua y se filtró el sólido que se forma (bromuro de tetrabutilamonio). Al filtrado se le agregaron 30 mL de éter etílico y se separaron las fases. Se hicieron 3 extracciones de 30 mL cada una sobre la fase acuosa. Se reunieron las porciones orgánicas y se hicieron dos lavados con 65 mL de una mezcla agua:salmuera 100:30. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evaporó el disolvente al vacío, se obtuvieron 418 mg de crudo de reacción que se separó en una columna cromatográfica (2 cm) de SiO<sub>2</sub>-gel utilizando como eluyente mezclas de *n*-hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Finalmente se precipitó el producto deseado en acetona fría. Se obtuvieron 74 mg del producto deseado correspondiente a 12% de rendimiento. Sólido blanco (p.f. 140-142 °C). IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3308, 2982, 1719, 1499, 1298, 1203, 1043, 768. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm), J (Hz): 9.51(s, 2H) 7.60(s, 1H), 7.50(dd, 7, 1 Hz, 2H), 7.37(t, J=7.5, 1H), 5.33(s, 4H) 4.38(q, J=7, 4H), 4.34(q, J=7, 4H), 1.39(t, J=7, 6H), 1.34(t, J=7, 6H). RMN de

$^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 165.7, 160.9, 155.8, 148.0, 136.8, 128.6, 128.1, 127.8, 120.6, 106.5, 74.9, 61.7, 61.4, 14.2. EM-IES  $m/z$  para  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{S}_2$   $[\text{M}-1]^* = 621.1027$ . Análisis Elemental Calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{11}\text{S}_2$ : C=54.016, H=4.856 Encontrado C=53.29, H=4.852.

### 2.3 Síntesis de dietil 3-hidroxi-4-((trisiopropilsilil)oxi) tiofeno-2,5-dicarboxilato (3a) esquema 4:

En un matraz de 50 mL secado por una noche en la estufa se colocó, 0.262 g (1 mmol) de **1** y 0.103 g (1.5 mmol) de imidazol. Se purga con  $\text{N}_2$  y se puso en un baño de hielo a  $0^\circ\text{C}$ . Se adicionaron 10 mL de DMF y se agita magnéticamente por 10 minutos adicionando gota a gota 260  $\mu\text{L}$  (1.2 mmol) TIPSCl. Se agitó magnéticamente durante 20 minutos más después de agregar todo el TIPSCl. Se detuvo la agitación magnética y se agregó 50 mL de éter etílico, y se filtró al vacío el sólido formado. A continuación se hicieron 3 lavados de 20 mL cada uno con:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , y salmuera. Se secó el disolvente con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó el disolvente al vacío. Se obtuvieron 0.363 g de crudo que se purificaron utilizando cromatografía flash utilizando como eluyente una mezcla de n-hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1. Se obtuvieron 313.4 mg del producto puro **3a** correspondiente al 75% de rendimiento. Al repetir la reacción en una escala 10 veces mayor el rendimiento aumento al 96%. Cristales amarillos (P.f.  $62-63^\circ\text{C}$ ). IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3338, 2946, 2870, 1716, 1700, 1502, 1308, 1201, 675. RMN de  $^1\text{H}$ : (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm), J (Hz): 9.38 (s, 1H), 4.31 (q, J =, 2H), 4.28 (q, J =, 2), 1.35-1.26 (m, 9H) 1.04 (d, J =7.5, 18H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.0, 161.3, 154.8, 146.1, 116.7, 105.4, 61.6, 61.0, 17.8, 14.35, 14.33, 14.2, 4.17, 13.6. EM-IE  $m/z$   $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{SSi}$   $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7] = 373$ . Análisis Elemental: Calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Si}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$ : C=59.068% H=7.543%. Encontrado: C=59.17% H=7.296%.

### 2.4 Síntesis de dietil 3-acetoxi-4-hidroxitiofeno-2,5-dicarboxilato (3b), esquema 4:

En un matraz bola de una boca de 25 mL secado durante toda una noche en la estufa, se colocaron 0.260 g (1 mmol) de **1** y 0.254 de **12** (1 mmol) y 3 mL de

$\text{CHCl}_3$ , se purgó el sistema con  $\text{N}_2$  y se adicionó 113.5  $\mu\text{L}$  (1.2 mmol) de  $\text{Ac}_2\text{O}$  con una cánula. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 h en un baño de aceite. Después de terminado el calentamiento la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla se colocó en un embudo de separación y se agregó 20 mL de agua y 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se mezcló y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  y finalmente agua. La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó al vacío el disolvente. Se obtuvieron 0.233 g de un aceite amarillo, que se recristalizó de éter etílico, esto corresponde a un 77% de rendimiento. IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3355, 2980, 1785, 1717, 1673, 1172, 1015, 769. RMN de  $^1\text{H}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm), J (Hz): 9.34 (s, 1H), 4.43- 4.36(q, 2H), 4.36-4.29 (q, J= 7, 2H), 2.37(s, 3H) 1.41-1.36 (t, J =7, 3H), (t, 1.38-1.33 J =7, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 167.0, 165.93, 160.243, 155.03, 152.02, 107.47, 107.30, 62.14, 62.05, 20.57, 14.41, 14.32. EM-IE  $m/z$   $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S} = 302$ . Análisis Elemental: Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$ : C=47.677% H=4.668%. Encontrado: C=48.09% H=4.487%.

### 2.5 Síntesis de $\alpha,\alpha'$ -dihidroxi-m-xileno (2b), esquema 5:

**Método A:** En un matraz de una boca de 100 mL se colocó 5 g de  $\text{CaCO}_3$  (50 mmol), 1.32 g de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-m-xileno (**2a**). Se agregaron 35 mL de agua destilada y 25 mL de dioxano. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 h en un baño de aceite y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . La mezcla resultante se trasvasó a un vaso de precipitación en el cual se neutralizó con HCl al 10% el exceso de  $\text{CaCO}_3$  con agitación magnética. La disolución obtenida se extrajo con 3 fracciones de 50 mL de AcOEt. Se juntaron las fracciones, y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó el disolvente al vacío. Se obtuvo un aceite amarillo, que se precipitó de cloroformo, para obtener 0.482 g de un sólido amarillo, correspondiente al 70% de rendimiento. **Método B.** En un matraz bola de 50 mL con agitación magnética y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron en 20 mL de THF seco 1.66 g (10 mmol) de ácido isoftálico. En otro matraz de 1 boca de 100 mL se colocan 30 mL de THF seco y se lleva a un baño de hielo, después se adiciona lentamente 1.138 g (30 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  (la

reacción puede ser violenta si existe una pequeña cantidad de agua en el THF) esto con agitación magnética y bajo atmósfera de  $N_2$ . Minutos después de agregar el  $LiAlH_4$ , se agregó lentamente con una cánula la disolución del ácido. Se agitó durante 1 h de 0 °C a temperatura ambiente. Luego se calienta a reflujo la mezcla por 16 h, con un baño de aceite. Después se enfría hasta temperatura ambiente y se adicionan 1.2 mL de agua, 1.2 mL de una solución de NaOH al 15% y 3.4 mL de agua, con agitación magnética por 30 minutos. Se filtró al vacío la mezcla, quedando un precipitado blanco. Se evaporó el disolvente al vacío, resultando un aceite rojizo, que se precipitó de  $CHCl_3$  como un sólido rojizo, obteniéndose 0.91 g de 2b correspondientes al 66% de rendimiento. Sólido amarillo (p.f.= 52-54 °C). RMN de  $^1H$ : (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.32(m, 4H), 3.25(s, 4H). Las demás propiedades espectroscópicas se encuentran descritas en la literatura [8].

**2.6 Síntesis de tetraetil 4,4'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oxi))bis(3-((triiisopropilsilil)oxi)tiofeno-2,5-dicarboxilato) 4b, esquema 6:** Método A: En un matraz de 10 mL de un matraz bola secado durante toda la noche, se colocaron 0.416 g (1 mmol) de 3a 0.069 g (0.5 mmol) de 2b y 0.577 g (2.2 mmol) de trifenilfosfina. Se purgó con  $N_2$ , y se adicionó 5 mL de THF seco. La mezcla se agitó magnéticamente y se agregó gota a gota 1.32 mL azodicarboxilato de etilo (DEAD) (2.4 mmol). La mezcla se agitó por una hora a temperatura ambiente. Después se calentó a reflujo durante 16 h con baño de aceite y bajo atmósfera de  $N_2$ . Terminado el calentamiento se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se agregan 10 mL de n-hexano frío y se agita magnéticamente la mezcla durante 30 min. Se filtró al vacío el óxido de fosfina formado, y se evaporó el disolvente al vacío obteniéndose un aceite amarillo que fue purificado por cromatografía flash utilizando una mezcla eluyente de n-hexano:AcOEt. Se obtuvo un aceite verdoso, que fue precipitado de éter etílico consiguiendo de este modo 0,150 g correspondiente al 32% de rendimiento del producto 4b. Método B: En un matraz de 5 mL de un matraz bola secado durante toda la noche, se colocaron 0.416 g (1

mmol) de 3a, 0.069 g (0.5 mmol) de 2b y 0.577 g de trifenilfosfina (2 mmol). Se purgó con  $N_2$ , y se adicionó 0.5 mL de THF seco. La mezcla fue puesta bajo baño ultrasónico de 20 kHz y calentado a 30 °C durante 10 min y simultáneamente se agregó gota a gota 1.32 mL azodicarboxilato de etilo (DEAD) (2.4 mmol). Terminada la adición se dejó 30 min más bajo agitación ultrasónica. Terminado el calentamiento se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, se agregaron 10 mL de n-hexano frío y se agitó magnéticamente la mezcla durante 30 min. Se filtró al vacío el óxido de fosfina formado, y se evaporó el disolvente al vacío obteniéndose un aceite amarillo que fue purificado por cromatografía flash utilizando una mezcla eluyente de n-hexano:AcOEt. Se obtuvo un aceite verdoso, que fue precipitado de éter etílico consiguiendo de este modo 0,243 g de 4b correspondiente al 52% de rendimiento.

Cristales verdes. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2941, 2865, 1719, 1494, 1298, 1242, 1046, 802, 675. RMN de  $^1H$ : (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.47.7.28 (m, 4H), 5.18(s, 4H), 4.33-4.28 (m, 8H), 1.37-1.29(m, 18H) 1.04-1.00 (m, 36H).  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 161.24, 160.97, 152.38, 1150.77, 136.78, 128.47, 127.96, 127.62, 119.09, 116.36, 61.56, 61.10, 18.04, 14.55, 14.38, 13.94. EM-FAB  $m/z$   $C_{46}H_{64}Si_2O_{11}S_2$  [M - ETOH]= 889. Análisis Elemental: Calculado para  $C_{46}H_{70}Si_2O_{12}S_2$ : C=59.068% H=7.54%. Encontrado: C= 59.17% H=7.296%.

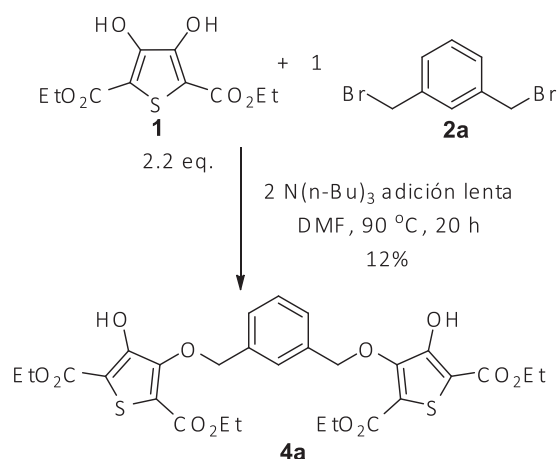
**2.7 Síntesis tetraetil 4,4'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oxi))bis(3-acetoxitiofeno-2,5-dicarboxilato) 4c, esquema 6:** Método A: En un matraz de 10 mL de un matraz bola secado durante toda la noche, se colocaron 0.302 g (1 mmol) de 3b , 0.069 g (0.5 mmol) de 2b y 0.577 g de trifenilfosfina (2.2 mmol). Se purgó con  $N_2$ , y se adicionaron 5 mL de THF seco. La mezcla se agitó magnéticamente y se agregó gota a gota 1.32 mL azodicarboxilato de etilo (DEAD) (2.4 mmol). La mezcla se agitó por una hora a temperatura ambiente. Después se calentó a reflujo durante 16 h con baño de aceite y bajo atmósfera de  $N_2$ . Terminado el calentamiento se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se agrega-



ron 10 mL de n-hexano frío y se agita magnéticamente la mezcla durante 30 min. Se filtró al vacío el óxido de fosfina formado, y se evaporó el disolvente al vacío obteniéndose un aceite amarillo que fue purificado por cromatografía flash utilizando una mezcla eluyente de n-hexano:AcOEt. Se obtuvo un aceite verdoso, que fue precipitado de éter etílico consiguiendo de este modo 0,067 g del compuesto 4c correspondiente al 19% de rendimiento. Método B: En un matraz bola de 5 mL secado durante toda la noche, se colocaron 0.416 g (1 mmol) de 3b, 0.069 g de 2b y 0.577 g (2.2 mmol) de trifetilfosfina. Se purgó con  $N_2$ , y se adicionaron 0.5 mL de THF seco. La mezcla fue puesta bajo agitación ultrasónica de 20 kHz y calentado a 30 °C durante 10 min y simultáneamente se agregó gota a gota 1.32 mL azodicarboxilato de etilo (DEAD) (2.4 mmol). Terminada la adición se dejó 30 min más bajo baño sónico. Terminado el calentamiento se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se agregan 10 mL de n-hexano frío y se agita magnéticamente la mezcla durante 30 min. Se filtró al vacío el óxido de fosfina formado, y evaporando el disolvente al vacío se obtiene un aceite amarillo que fue purificado por cromatografía flash utilizando una mezcla eluyente de n-hexano:AcOEt. Se obtuvo un aceite verdoso, que fue precipitado de éter etílico consiguiendo de este modo 0,092 g correspondiente al 26% de rendimiento. Aceite amarillo. IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2982, 1783, 1708, 1487, 1367, 1292, 1179, 1040, 854, 768. RMN de <sup>1</sup>H: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 7.52-7.36(m, 4H), 5.20(s, 4H), 4.40-4.28 (m, 8H), 2.25 (s, 6H), 1.38-1.31(m, 12H). <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 167.94, 160.17, 159.77, 152.06, 143.55, 136.80, 128.62, 127.98, 127.65, 122.45, 120.44, 76.43, 61.62, 20.26, 14.16, 14.08. EM-FAB m/z C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> [M - ETOH] = 889. Análisis Elemental: Calculado para C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>: C=59.068 % H=7.54%. Encontrado: C= 59.17% H=7.296%.

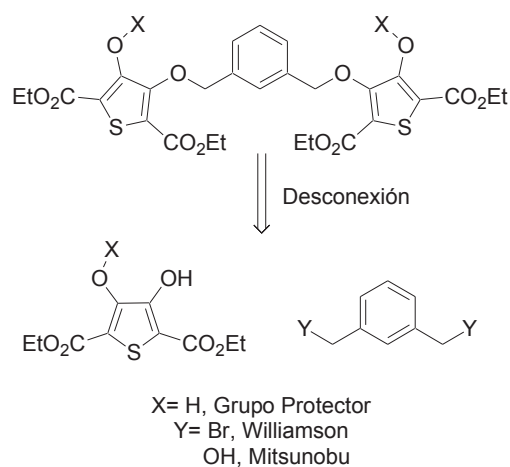
### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Síntesis de sistemas bis-tiofénicos con puente $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno por medio de la reacción de Williamson.



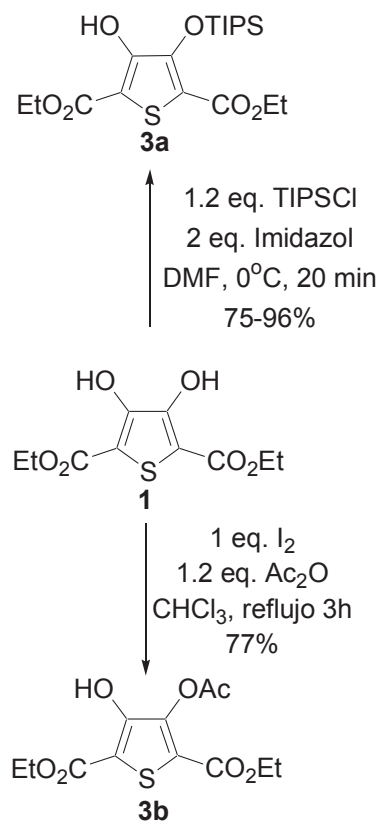
**Esquema 2.** Síntesis de 4a utilizando la reacción de Williamson.

La O-alkilación directa sobre 1 con el derivado dibromado del m-xileno utilizando la adición lenta de tributilamina (durante 18 h) como base genera el producto 4a en un bajo rendimiento del 12%. Además la reacción da una mezcla de productos con baja solubilidad, difícil de separar por métodos convencionales. Con la adición lenta se pretendía generar el nucleófilo monodesprotonado de 1 y que en la presencia de suficiente dibromado formará 4a. La formación de un ciclo de 9 miembros entre 1 y 2a está restringida por factores termodinámicos. La falta de selectividad en la reacción es atribuida al bajo control de formación del derivado monodesprotonado de 1, es así que, el dianión de 1 se pudo observar por <sup>1</sup>H RMN como uno de los subproductos en este y varios experimentos similares [10]. Esto también sugiere que la doble O-alkilación es un proceso relativamente lento.



**Esquema 3.** Formación de sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno.

Para mejorar la selectividad de la reacción y obtener productos con una mayor solubilidad se decidió monoproteger uno de los dos grupos hidroxilos de **1**, los resultados se muestran en el esquema 4. Para ello el empleo del grupo TIPS y el grupo acetato.



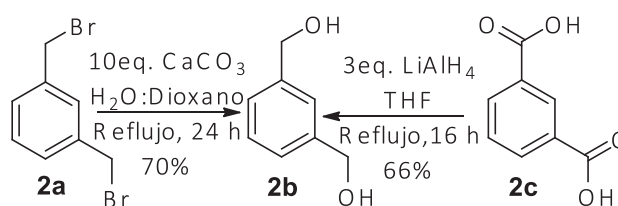
Esquema 4. Monoprotección de **1** con TIPS y Ac.

Después de ajustar condiciones de reacción de la monoprotección de uno de los grupos hidroxilos de **1** con triisopropilsilano [11] y con acetilo [12], se obtuvieron los compuestos **3a** y **3b** respectivamente en buenos rendimientos. Con **3a** se probaron varias condiciones de reacción para la O-alkilación con **2a** utilizando como base  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{N}(\text{n-Bu})_3$  y DMF como disolvente. En ninguno de los experimentos probados, se pudo obtener el producto deseado **4b**, debido a que en condiciones básicas el compuesto **3a** se descompone en la materia prima **1** [10].

### 3.2 Síntesis de sistemas bis-tiofénicos con puente $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno por medio de la reacción de Mitsunobu.

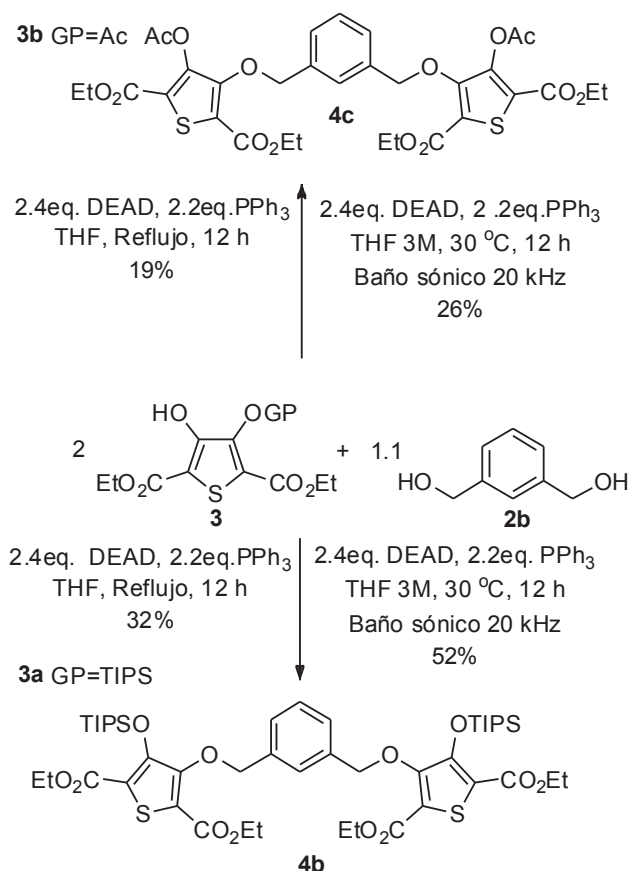
En vista del poco éxito alcanzado con la reacción de Williamson, se decidió explorar el alcance de la

reacción de Mitsunobu, utilizando los derivados monoprotectados para poder controlar directamente la selectividad de la reacción. Esta reacción presenta condiciones más suaves, compatibles con moléculas tipo **3a** y **3b**. Además esta reacción ha sido probada con éxito en la preparación de sistemas análogos a los del presente trabajo [13]. Para ello se requirió el derivado dihidroxilado del m-xileno **2b** que se preparó, a partir del compuesto dibromado **2a** [14] y también por reducción del ácido isoftálico con  $\text{LiAlH}_4$  [15].



Esquema 5. Síntesis de **2b**.

En el siguiente esquema se resumen las condiciones ensayadas para la obtención de la molécula **4b** utilizando la reacción de Mitsunobu:



Esquema 6. Síntesis de **4b** y **4c** por medio de la reacción de Mitsunobu.

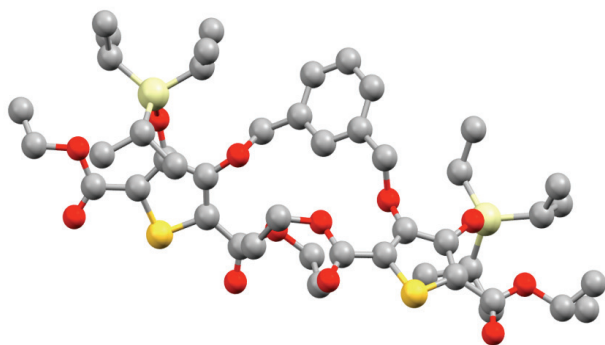


Figura 1. Estructura de 4b por Difracción de Rayos X.

Tabla 1. Datos cristalográficos para 4b.

<b>Fórmula química</b>	$C_{46}H_{20}O_{12}S_2Si_2$	
<b>Peso molecular</b>	935.32	
<b>Temperatura</b>	293(2) K	
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å	
<b>Tamaño del cristal</b>	0.26 x 0.31 x 0.43 mm	
<b>Hábito cristalino</b>	Incoloro. Prisma	
<b>Sistema de cristalización</b>	Monoclínico	
<b>Grupo espacial</b>	C 1 2/c 1	
<b>Dimensiones celda unitaria</b>	a = 20.299(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.430(6) Å	$\beta = 107.095(8)^\circ$
	c = 15.271(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volumen</b>	5164.(3) Å <sup>3</sup>	
<b>Z</b>	4	
<b>Densidad (calculada)</b>	1.203 Mg/cm <sup>3</sup>	
<b>Coefficiente de absorción</b>	0.205 mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	2008	

En términos generales la reacción de Mitsunobu permite acceder de manera más eficiente a los sistemas que se habían propuesto en este trabajo. Se debe destacar que el procedimiento llevado a cabo en baño sónico

[14] permite disminuir el tiempo de reacción notablemente. El aumento del rendimiento es también resultado de este proceso y se repite tanto para el producto 4b y el producto 4c. Además se superaron las dificultades de purificación del producto que se tenía con 4a sintetizado mediante la reacción de Williamson.

En este trabajo se presenta por primera vez la síntesis de sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha, \alpha'$ -dioxi-m-xileno en rendimientos aceptables para el tipo de reacción y con tiempos de reacción optimizados gracias al uso del baño sónico.

#### 4. Conclusiones

- La reacción de Mitsunobu permite acceder a sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha, \alpha'$ -dioxi-m-xileno, en rendimientos superiores y en menores tiempos de reacción, que la reacción de Williamson.
- La O-alkilación de sistemas monoprottegidos 3a y 3b es más selectiva que O-alkilación directa sobre la molécula 1.
- La purificación de mezclas de reacción por Mitsunobu, es más fácil que por Williamson, en la obtención de sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha, \alpha'$ -dioxi-m-xileno.

#### Agradecimientos:

Agradecemos grandemente a la Universidad Nacional Autónoma de México. Además a las M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia, Alejandra Núñez Pineda, Lizbeth Triana Cruz y a la Dra. en C. Marisol Reyes Lezema, por su apoyo en la obtención de datos espectroscópicos. Este trabajo fue financiado parcialmente con el proyecto PAPIT CTN IN202011.

## Referencias

- Mishra, A.; Ma, C.Q.; Bäuerle, P. (2009). Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. *Chemical Reviews*, 109, 1141–1276.
- (a) Panchamukhi, S. I.; Belavagi, N.; Rabinal, M. H.; Khazi, I. A. (2011). Synthesis and Optoelectronic Properties of Symmetrical Thiophene Based 2,5-disubstitued 1,3,4-oxadiazoles: Highly Fluorescent Materials for OLED Applications. *Journal of Fluorescence*, 21, 1515-1519. (b) Durban, M. M.; Kazarinoff, P. D.; Luscombe, C. K. (2010). Synthesis and Characterization of Thiophene-Containing Naphthalene Diimide n-Type Copolymers for OFET Applications. *Macromolecules*, 43, 6348–6352. (c) Terzi, F.; Zanfognini, B.; Zanardi, C.; Pigani, L.; Seeber, R. (2011). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Au-nanoparticles composite as electrode coating suitable for electrocatalytic oxidation. *Electrochimica Acta*, 56, 3575–3579. (d) Sahina, O.; Oskena, I.; Ozturka, T. (2011). Investigation of electrochromic properties of poly(3,5-bis(4-methoxyphenyl) dithieno[3,2-b;2□,3□-d]thiophene). *Synthetic Metals*, 161, 183–187. (e) Rozlosnik, N. (2009) New directions in medical biosensors employing poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) derivative-based electrodes *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 637–645. (f) Batista, R. M. F.; Oliveira, E.; Nuñez, C.; Costa, S. P. G.; Lodeiro, C.; Raposo, M. M. M. (2009). Synthesis and evaluation of new thienyl and bithienyl-bis-indolylmethanes as colorimetric sensors for anions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22, 362–366. (g) Qi, Z.J.; Wei, B.; Sun, Y.M.; Wang, X.M.; Kang, F.; Hong M.X.; Tang, L. L.(2011). Comparative study of photoelectric properties of regiosymmetrical poly(3,4-dialkoxythiophene)s. *Polymer Bulletin*, 66, 905–915.
- (a) Heywang, G.; Jonas, F. (1992) Poly(alkylenedioxythiophenes)—new, very stable conducting polymers. *Advanced Materials*, 4, 116-118. (b) Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. (1994) Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369, 87-92. (c) Groenendaal, L.; B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12, 481-494.
- J. Roncali. (1997). Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems *Chemical Reviews*, 97, 173-205.
- ten Hoeve, W.; Wynberg, H.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. (1991). Substituted 2,2':5', 2'':5'', 2''':5''', 2''''':5''''', 2''''''':5''''''', 2''''''''':5''''''''', 2''''''''''':5''''''''''', 2'''''''''''':5''''''''''' -undecithiophenes, the longest characterized oligothiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 5887-5889.
- Miller, L.L.; Mann., K.R. (1996).  $\pi$ -Dimers and  $\pi$ -Stacks in Solution and in Conducting Polymers. *Accounts Chemicals Research*, 26, 417-423.
- (a) Rajakumar, P.; Dhanasekaran, M.; Selvanayagam, S.; Rajakannan, V.; Velmurugan, D.; Ravikumarc, K. (2005). Synthesis and structural analysis of isomeric pyridinophanes and thiacyclophanes. *Tetrahedron Letters*, 46, 995–999. (b) Elmer, S. L.; Zimmerman, S. C. (2004). Cross-Linking Dendrimers with Allyl Ether End-Groups Using the Ring-Closing Metathesis Reaction. *Journal of Organic Chemistry*, 69, 7363-7366.
- Gogte, V.N. ; Shah, L.G. ; Tilak, B.D. ; Gadekar, K.N.; Sahasrabudhe, M.B. (1967) Synthesis of potential anticancer agents-I. Synthesis of substituted thiophenes. *Tetrahedron*, 23, 2437-2441.
- Aldrich-Sigma. Beil. 6,914. Aldrich MSDS 1, 153:A / Corp MSDS 1 (1), 350:B / FT-IR 2 (2), 1930:B / FT-IR 1 (1), 1132:A / IR-Spectra (3), 680:B / NMR-Reference 2 (1), 935:D / RegBook 1 (1), 1323:L / Structure Index 1, 203:C:2 / Vapor Phase 3, 1056:B
- Cisneros-Pérez, P.A. 2010. Contribución a la síntesis de Sistemas bis-tiofénicos con puente  $\alpha,\alpha'$ -dioxi-m-xileno como unidad central. Tesis de Maestría en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM. México, D.F. México.
- Kocienski, P. (1994), *Protecting groups*, Thieme, Stuttgart.
- Borah, R.; Deka, N.; Sarma, J.C. (1997). Iodine as an Acetyl Transfer Catalyst. *Journal of Chemical Research (S)*, 110–111.
- Caras-Quintero, D; Bäuerle, P. (2002). Efficient synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOT) by Mitsunobu reaction. *Chemical Communications*, 2690-2691.
- Picraux, L. B.; Smeigh, A. L.; Guo, D.; McCusker, J. K. (2005). Intramolecular Energy Transfer Involving Heisenberg Spin-Coupled Dinuclear Iron-Oxo Complexes. *Inorganic Chemistry*, 44, 7846-7859.
- Smith M.B. (2002). *Organic Synthesis* 2nd ed. New York, McGraw-Hill.
- Lepore, S. D.; He, Y. (2003). Use of Sonication for the Coupling of Sterically Hindered Substrates in the Phenolic Mitsunobu Reaction. *Journal of Organic Chemistry*, 68, 8261-8263.

## Estudio Comparativo de los Parámetros Cinéticos del Sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en Carbón Vítreo y Diamante Dopado con Boro, Mediante Voltamperometría de Corriente Muestrada y Disco Rotatorio

PATRICIO J. ESPINOZA-MONTERO<sup>a\*</sup>, BERNARDO A. FRONTANA-URIBE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Laboratorio de Electroquímica, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM (CCIQS-UAEMéx-UNAM), Carretera Toluca-Atzacmulco Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca-Estado de México, México. Tel: +(52) (722) 2766610 ext 7728.

\*Correspondencia: [patoespinozamon@hotmail.com](mailto:patoespinozamon@hotmail.com)

Recibido: 18 de mayo del 2012 / Aceptado: 06 de octubre de 2013

### Resumen

Se llevó a cabo un estudio comparativo de los parámetros cinéticos tanto para la oxidación como para la reducción del sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en un electrodo de disco rotatorio de diamante dopado con boro (RDE-BDD, por siglas en inglés) y un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (RDE-VC, por sus siglas en inglés) mediante voltamperometría lineal y voltamperometría de corriente muestrada, y se compararon ambas técnicas. Los resultados encontrados muestran que las dos técnicas son complementarias para sistemas cuasi-reversibles. Además, los resultados obtenidos sobre un electrodo de BDD se compararon con datos informados en la literatura reportados mediante voltamperometría cíclica en régimen estacionario. Se demostró la importancia del control de transferencia de masa durante los experimentos de estudio cinético del sistema en estudio.

**Palabras clave:** BDD, parámetros cinéticos, electrodo de disco rotatorio, voltamperometría de corriente muestrada.

### Comparative Kinetic Study of Redox System $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on Glassy Carbon and Boron-Doped Diamond, by Sampled-Current Voltammetry and Rotating Disk Voltammetry

### Abstract

Kinetic parameters of the redox system  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  were determined for oxidation and reduction processes on a rotating disk electrode of boron-doped diamond (RDE-BDD) and a rotating disk electrode of vitreous carbon (RDE-VC) by linear voltammetry. The sampled-current voltammetry was obtained from a chronoamperometric experiment and the kinetic parameters determined by this technique were compared with those from RDE. The results obtained show that the two techniques are complementary and a final comparison with results by cyclic voltammetry at stationary electrode system was done. It was demonstrated the importance of the mass transfer control during the kinetic study experiments of the system.

**Key words:** BDD, kinetic parameters, rotating disk electrode, sampled-current voltammetry.

## 1. Introducción

En la actualidad el electrodo de BDD es conocido por sus propiedades particulares tanto químicas como físicas, y su gama de aplicaciones en diferentes ámbitos. Las propiedades relevantes que presenta este electrodo son: elevada dureza ( $1 \times 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$ ), alta movilidad

de cargas ( $2200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), alta conductividad térmica ( $2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), movilidad de huecos ( $1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), entre otras [1,2]. Los electrodos de BDD actualmente ha incursionado en potenciales aplicaciones como: la química analítica a microescala [3], producción de

oxidantes fuertes [4], tratamiento de aguas residuales [5], entre otras. Dentro de todas estas aplicaciones el estudio de los parámetros cinéticos de cada reacción sobre este material de electrodo es motivo de varios estudios, con el fin de proponer los posibles mecanismos con que operan las reacciones electroquímicas en este electrodo (BDD). En la actualidad existen dos artículos donde se estudian los parámetros cinéticos del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  sobre BDD con distintos niveles de dopados, estos estudios se han realizado mediante voltamperometría cíclica sin control de la transferencia de masa [6,7]. En el presente trabajo se muestra un estudio de los parámetros cinéticos del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  mediante voltamperometría lineal acoplada a un electrodo de disco rotatorio (VL-RDE) y voltamperometría de corriente muestreada, utilizando como electrodos de trabajo un electrodo BDD-RDE y un VC-RDE.

## 2. Parte experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un potencios-tato AUTOLAB PG-30 acoplado a una computadora y controlado por un software GPES versión 4.9. Se utilizó una celda de tres electrodos temostada y se controló la temperatura a  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  para todos los experimentos. Se utilizó como electrodos de trabajo un BDD-RDE ( $0.73 \text{ cm}^2$ ) (METAKEM GmbH) y un VC-RDE ( $1.2 \text{ cm}^2$ ), como contra electrodo (CE) se utilizó un alambre de Pt y como electrodo de referencia (ER) un electrodo de calomel saturado (SCE) (todos los valores de potencial en este trabajo están referidos a este electrodo). En todos los experimentos se utilizaron concentraciones iguales  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  del par redox  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  preparado en una solución que contiene  $1.0 \text{ M}$  de KCl como electrólito soporte, todas las disoluciones fueron preparadas en agua desionizada ( $18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Antes de cada medición se burbujeó por  $15 \text{ min}$  con  $\text{N}_{2(\text{g})}$   $99.99990\%$  de pureza para eliminar el  $\text{O}_{2(\text{g})}$  disuelto en el medio, además se mantuvo en atmósfera de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  la celda durante el experimento. La caída óhmica fue compensada utilizando el mismo software del equipo mediante compensación por retroalimentación positiva (IR-compensation by Positive feedback) (antes de cada medición ( $\sim 90 \text{ ohms}$  para el electrodo de BDD y  $\sim 5 \text{ ohms}$  para el electrodo de VC).

### 2.1. Determinación del área electroactiva del electrodo de BDD y del electrodo de VC

Aplicando la ecuación de Levich (ecuación 1)[8] a los datos colectados mediante VL-DR, se determinó el área electroactiva del BDD-RDE y del VC-RDE, el intervalo de velocidades angulares ( $\omega$ ) que se utilizó fue de  $400 \text{ rpm}$  a  $3000 \text{ rpm}$ . En todos los experimentos la concentración del par redox  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fueron iguales ( $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

$$I_l = 0.620nFAcD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de electrones que intervienen en la reacción ( $n = 1$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C/mol}$ ),  $A$  es el área electroactiva de electrodo,  $c$  es la concentración de la especie electroactiva ( $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ( $DK_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) y  $DK_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) que se asumen constantes [8],  $\nu$  es la viscosidad cinemática que para el caso de soluciones ideales es de  $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\omega$  ( $\omega = 2\pi N/60$  donde  $N$  es el número de revoluciones por minuto) es la velocidad angular del electrodo de disco rotatorio en  $\text{rad/s}$ .

### 2.2. Método de Iwasita para el cálculo de los parámetros cinéticos

Para el uso de esta metodología [9], se considera en primer lugar una reacción con una velocidad de transferencia de carga infinita. Esta reacción, es descrita en términos de una corriente reversible ( $I_{rev}$ ) determinada exclusivamente por los parámetros que afectan la transferencia de masa:

$$I_{rev} = \frac{I_{lim}^a [1 - \exp(-nF\eta/RT)]}{1 + (I_{lim}^a / I_{lim}^c) \exp(-nF\eta/RT)} \quad (2)$$

Este método utiliza la relación entre las corrientes reversible y la experimental ( $I_{rev}$ , e  $I$  respectivamente), mediante la introducción del parámetro adimensional "u" definido para la técnica de RDE:

$$u^a = \frac{I_{rev}}{I} - 1 \quad (3)$$

Para reacciones con corriente de intercambio finita, el parámetro  $u$  se define como:

$$u^a = \frac{I_{lim}^a / A}{[j_0 \exp(anF\eta/RT)] \left[ 1 + \frac{I_{lim}^a}{I_{lim}^c} \exp(cnf\eta/RT) \right]} \quad (4)$$

Donde  $\eta$  es el sobrepotencial y  $A$  es el área del electrodo. Los subíndices  $a$  y  $c$  corresponden a los procesos anódico y catódico respectivamente.

La corriente reversible y el parámetro  $u$  fueron calculados para los sobrepotenciales experimentales. Los parámetros cinéticos  $\beta$ ,  $\alpha$ , y  $j_0$  (densidad de corriente de intercambio) se calcularon considerando altos sobrepotenciales, tanto anódicos como catódicos [10]:

$$-\ln u^a = -\ln \frac{I_{lim}^a}{Aj_0} + \frac{\alpha nF\eta}{RT} \quad \text{para } \eta \gg \frac{RT}{F} \quad (5)$$

y

$$-\ln u^c = -\ln \frac{I_{lim}^c}{Aj_0} + \frac{\beta nF\eta}{RT} \quad \text{para } \eta \ll -\frac{RT}{F} \quad (6)$$

A sobrepotenciales altos estas ecuaciones dan líneas rectas cuando se representa  $\ln(u)$  contra el sobrepotencial  $\eta$ ; el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  se obtiene a partir de la pendiente y el valor de  $j_0$ , se obtiene de la intersección de las curvas con el sobrepotencial cero.

### 2.3. Determinación de los parámetros cinéticos mediante voltamperometría de corriente muestreada

Utilizando cronoamperometría de doble pulso, se construyó voltamperogramas de corriente muestreada [8] para la oxidación y reacción del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en las mismas condiciones anteriores, de las curvas obtenidas se encontraron los parámetros cinéticos tanto para la oxidación como la reducción utilizando la ecuación de Tafel.

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta ;$$

Ecuación para un proceso catódico (7)

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{\beta nF}{2.3RT} \eta ;$$

Ecuación para un proceso anódico (8)

Los coeficientes de transferencia de carga  $\alpha$  y  $\beta$  se obtuvieron a partir de las pendientes tanto para la rama catódica como para la rama anódica y los valores de  $j_0$ , se obtuvieron de las intersecciones de las curvas con el sobrepotencial cero de acuerdo a la ecuaciones 7 y 8.

## 3. Resultados y discusiones

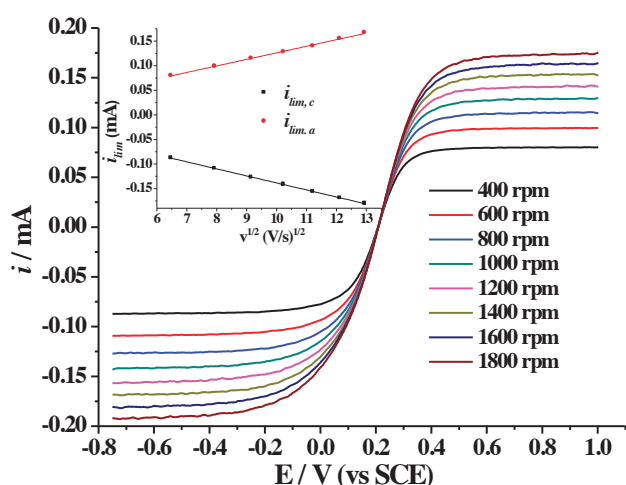
Las curvas obtenidas mediante VL-RDE (figura 1 y 2) nos muestran que en valores de sobrepotenciales bajos, las formas de las curvas están dadas por la cinética de electrotransferencia y son descritos por la ecuación de Tafel (ecuaciones 7 y 8). A elevados sobrepotenciales la transferencia electrónica es muy rápida y el flujo de carga es limitado por la difusión de las especies electroactivas hacia el electrodo. El transporte de masa se puede modificar incrementando  $\omega$ , al aumentar  $\omega$  estamos llevando una mayor cantidad de especie electroactiva a la superficie del electrodo y por lo tanto la electrotransformación ocurre a una mayor velocidad donde la corriente comienza a ser constante, la cual se le conoce como la corriente límite, que se manifiesta por su independencia con el potencial impuesto y está relacionada mediante la ecuación de Levich (ecuación 1). Utilizando los datos obtenidos de corriente límite tanto catódico como anódico, se determinó el área electroactiva para los dos electrodos de trabajo (Tabla 1). Esto fue posible debido a que un ajuste lineal  $j_{lim}$  vs.  $\omega^{1/2}$  cumple con la ecuación de Levich (insertos de la figura 1 y 2).

**Tabla 1.** Área geométrica y electroactiva obtenidas de acuerdo a la ecuación de Levich para el electrodo de disco rotatorio de BDD y de CV (BDD-RDE y GC-RDE).

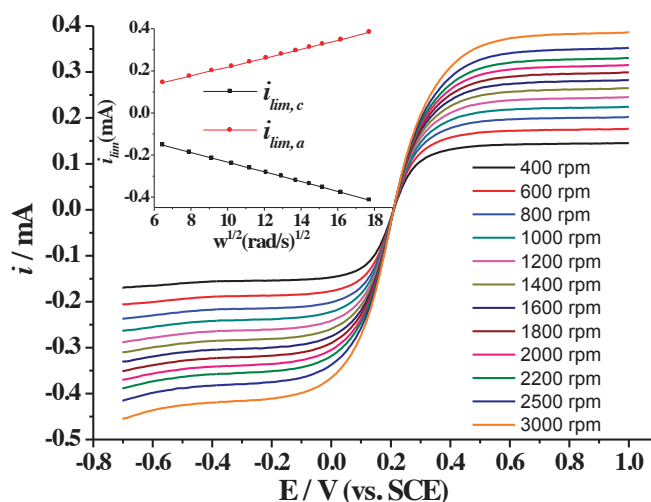
Electrodo	Área Geom. / cm <sup>2</sup>	Área Electroac. / cm <sup>2</sup>
BDD-RDE	0.11	0.73
GC-RDE	0.13	1.18

El coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  es una medida de la fracción de potencial aplicado al electrodo, que se utiliza para aumentar la energía libre de los electrones de la especie electroactiva, hasta que forme un complejo activado que sea capaz de transferir un electrón a la especie oxidada y de esta manera obtener el producto reducido. Mientras que  $\beta$  es la fracción de energía análoga para la barrera de oxidación. En el caso de una reacción en un solo paso, o cuando el paso inicial es una transferencia de carga y al mismo tiempo es el paso limitante, y sin complicaciones por transferencia de masa, entonces  $\beta$  es igual a  $\alpha$  y la sumas  $\alpha + \beta$  puede ser igual a 1 (caso hipotético). Cuando  $\alpha + \beta$  es diferente de 1 es decir  $\alpha \neq \beta \neq 0.5$ , esto nos indica que la electrotransferencia se lleva

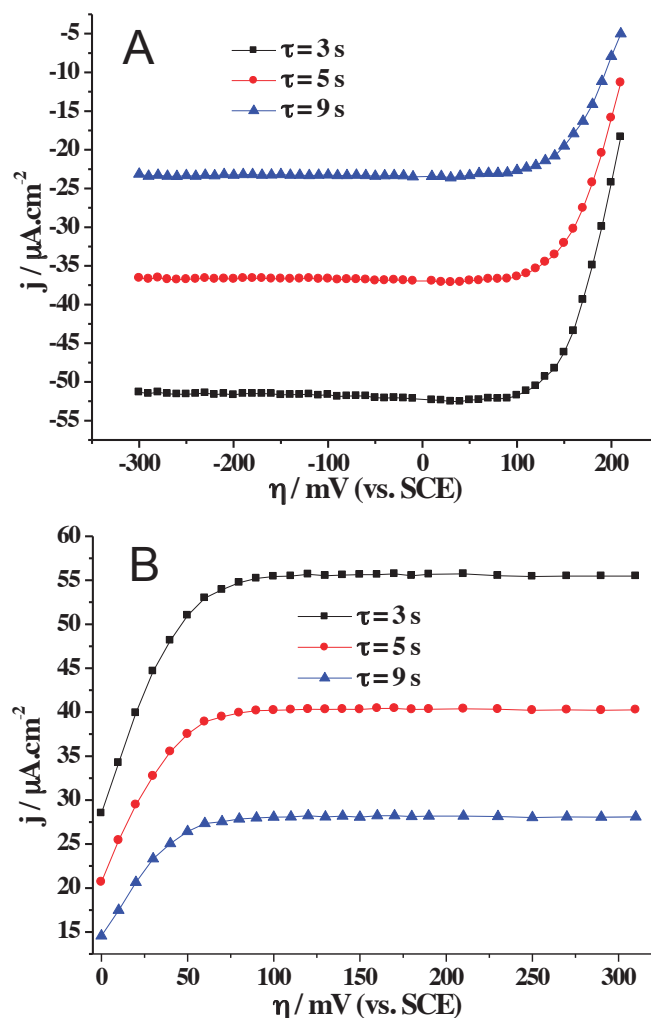
cabo de una manera complicada y que el potencial aplicado no solo es utilizado para la activación de la especie electroactiva, sino que está siendo utilizado para otros procesos tales como: adsorción, desorción o modificación de la esfera de coordinación que son procesos que están involucrados en la transferencia de carga heterogénea. Como consecuencia un sistema con valor de  $\alpha$  grande (mayores a 0.5) necesita pequeños sobrepotenciales para que la reacción se realice y un sistema con un  $\alpha$  pequeño (menores a 0.5) necesita sobrepotenciales mayores para que la reacción se lleve a cabo. Los resultados obtenidos en los dos electrodos de trabajo (BDD y VC) se muestran en la Tabla 2, donde los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos mediante las técnicas de voltamperometría de corriente muestreada y voltamperometría lineal acoplada a un RDE difieren muy poco entre sí, en un mismo material de electrodo. Este tendencia también se puede observar si se cambia el material de electrodo, lo que nos lleva a proponer a la voltamperometría de corriente muestreada como técnica complementaria a la de disco rotatorio para la determinación de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica. De acuerdo a los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $j_0$  y  $k^\circ$  (Tabla 1) la reacción de reducción del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  es más lenta cuando se lleva a cabo en un electrodo de BDD, mientras que el proceso de oxidación del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  es ligeramente más rápido en un electrodo de BDD comparado con VC, lo cual se puede constatar plenamente en la Figura 4.



**Figura 1.** Voltamperograma del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$  obtenido mediante VL-RDE, ET = BDD, CE = Pt,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ , KCl 1.0 M.



**Figura 2.** Voltamperograma del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$  obtenido mediante VL-RDE, ET = CV, CE = Pt,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ , KCl 1.0 M.



**Figura 3.** Voltamperogramas de corriente muestreada para reducción (A) y oxidación (B) del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$  obtenidos mediante cronoamperometría, ET = BDD, CE = Pt, tiempo de duración del pulso 10 s, tiempo de muestreo 3 s, KCl 1.0 M

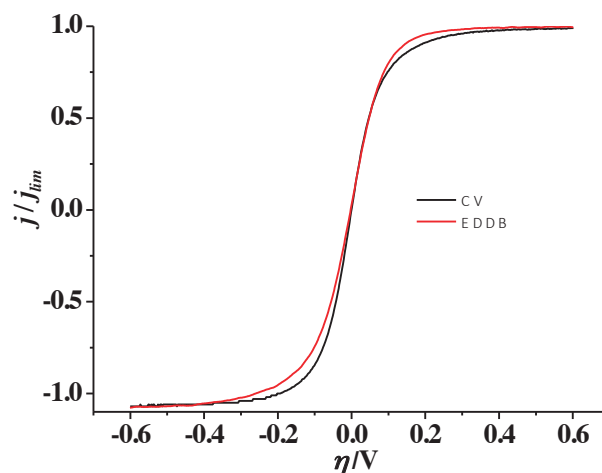


La densidad de corriente de intercambio  $j_0$  ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) es la velocidad de intercambio de electrones en el equilibrio, el equilibrio significa el momento en el que la oxidación y la reducción proceden a una misma velocidad,  $j_0$  es característica de una reacción electroquímica dada, donde participan tres elementos fundamentales: la especie electroactiva, el solvente y el electrodo, es decir  $j_0$  se puede modificar para una misma reacción cuando cambiamos la naturaleza del electrodo o cuando alteramos la esfera de coordinación (cambiando el pH) en una reacción de esfera interna. Cuando tenemos valores parecidos de  $j_0$  en diferentes materiales de electrodo podemos decir que esta reacción es independiente del material de electrodo. En este trabajo  $j_0$  siempre fue ligeramente mayor para el VC como podemos ver en la tabla 2, lo que nos indica que la velocidad de la reacción en el VC es mayor con respecto al BDD.

**Tabla 2.** Parámetros cinéticos mediante voltamperometría de corriente muestrada (SCV) y mediante electrodo de disco rotatorio RDE, en diamante dopado con boro (BDD) y carbón vítreo (VC) utilizando el área <sup>a</sup>electroactiva y el área <sup>b</sup>geométrica

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	$\alpha$	$\beta$	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	$k^\circ / \text{cm s}^{-1}$
BDD-RDE	0.40	0.60	<sup>a</sup> $4.90 \times 10^{-4}$	<sup>a</sup> 0.014
			<sup>b</sup> $7.28 \times 10^{-5}$	<sup>b</sup> 0.002
BDD-SCV	0.38	0.62	<sup>a</sup> $7.56 \times 10^{-4}$	<sup>a</sup> 0.022
			<sup>b</sup> $8.05 \times 10^{-5}$	<sup>b</sup> 0.002
GC-RDE	0.45	0.55	<sup>a</sup> $8.41 \times 10^{-3}$	0.190
			<sup>b</sup> $7.45 \times 10^{-4}$	0.020
GC-SCV	0.44	0.56	<sup>a</sup> $5.74 \times 10^{-5}$	0.002
			<sup>b</sup> $5.76 \times 10^{-4}$	0.015

El valor obtenido para los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  nos indica que no toda la energía que se aplica a través de la diferencia de potencial, está siendo utilizado para llevar a cabo la reacción.



**Figura 4.** Voltamperograma del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$   $4 \times 10^{-6}$  M en VC y en BDD a 400 rpm

La constante heterogénea de transferencia de carga  $k^\circ$  es ligeramente mayor en el VC, lo cual es de esperarse ya que  $k^\circ$  está ligado a la  $j_0$ . El área de la superficie catalítica del electrodo influye significativamente el momento de calcular los parámetros cinético, como se pudo demostrar (ver Tabla 2) el área geométrica medida manualmente no es igual al área electroactiva obtenida mediante la ecuación de Levich, siendo este un tema de varia discusiones previamente reportadas, la reproducibilidad de dichos parámetros cinéticos al ser función del área del electrodo, esta a su vez en los materiales carbonosos automáticamente es función de del tipo de limpieza de la superficie del electrodo, de la terminaciones superficiales (hidrógeno u oxígeno), del tamaño del cristal en la superficie (nanocristalina, microcristalina, ultramicrocristalina), de la forma cristalina, del tipo de grupos funcionales en la superficial (C-O-C, C=O, C-OH, COOH, etc.) [11].

## 4. Conclusiones

En el presente trabajo se determinaron los parámetros cinéticos del sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  para el electrodo de BDD y para el VC mediante voltamperometría de co-

riente muestreada y electrodo de disco rotatorio, de acuerdo los resultados obtenidos estas dos técnicas se pueden considerar complementarias en la determinación de dichos parámetros. Sin embargo, para un laboratorio que no tenga la instrumentación necesaria para la técnica de RDE, se puede tener una buena aproximación con voltamperometría de corriente muestreada. Mediante las dos metodologías se demostró que la velocidad de reducción es ligeramente más lenta en el electrodo de BDD con respecto al VC mientras que para el proceso de oxidación la reacción es ligeramente más lenta en VC que en BDD. De acuerdo a lo informado en la literatura para el electrodo de BDD en régimen de difusión no controlado los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  son menores a 0.2, mientras que en nuestro caso en régimen de

difusión controlada estos valores son mayores o iguales a 0.35, esto nos indica que en régimen de difusión no controlada existen mayores complicaciones en los procesos redox. El área de la superficie que interviene en los procesos electroquímicos, es un variable que se debe tener muy en cuenta el momento de calcular los parámetros cinéticos, ya que ésta, tiene una influencia significativa si no está muy bien determinada, y los valores reportados pueden ser erróneos.

### Agradecimientos

Los autores extendemos el reconocimiento al CONACYT por la beca y a la UNAM por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación con el proyecto PAPIIT-IN202011

### Referencias

- [1] Kraft, A. (2007) Doped Diamond: A Compact Review on a New Versatile Electrode Material, *International Journal of Electrochemical Science* 2: 355-385.
- [2] Panizza, M., Cerisola, G. (2005) Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta* 51: 191-199.
- [3] Hu, J., Holt, K.B., Foord, J.S. (2009) Focused Ion Beam Fabrication of Boron-Doped Diamond Ultramicroelectrodes, *Analytical Chemistry* 81: 5663-5670.
- [4] Joowook, L., Yasuaki, E., Akira, F., Su-Moon, P. (2004) Electrochemical Oxidation of Mn<sup>2+</sup> on Boron-Doped Diamond Electrodes with Bi<sup>3+</sup> Used as an Electron Transfer Mediator, *Journal of The Electrochemical Society* 151: E265-E270.
- [5] Comninellis, M.P.E.B.C. (2008) Application of Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Engineering and Management* 18: 139-153
- [6] Pleskov, Y.V., Evstefeeva, Y.E., Krotova, M.D., Laptev, A.V. (1999) Synthetic semiconductor diamond electrodes: a study of electrochemical behavior of boron-doped single crystals grown at a high temperature and high pressure, *Electrochimica Acta* 44: 3361-3366.
- [7] Modestov, A.D., Evstefeeva, Y.E., Pleskov, Y.V., Mazin, V.M., Varnin, V.P., Teremetskaya, I.G. (1997) Synthetic semiconductor diamond electrodes: kinetics of some redox reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 431: 211-218.
- [8] Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- [9] Iwasita, T., Schmickler, W., Herrmann, J., Vogel, U. (1983) The Kinetic Parameters of the Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> Redox System, *Journal of The Electrochemical Society* 130: 2026-2032.
- [10] Gil, A.F., Galicia, L., González, I. (1996) Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III) -sulfate complexes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 417: 129-134.
- [11] Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Bouttemmy, M., Etcheberry, A, Li, M., Boukherroub, R., Szunerits, S. (2009) Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes, *Electrochimica Acta* 54: 5818-5824.

## Extracción de Quitina a partir de Pluma de Calamar (*loligo spp.*) por un método ecológico mediante la aplicación de aceite vegetal saponificado

GRETA ESTÉVEZ DÁVILA<sup>1</sup>, RONNY FLORES<sup>1</sup>, FERNANDO NOVILLO<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador, Quito

\* Correspondencia: fernovillo@yahoo.com

Recibido: 25 de abril de 2012 / Aceptado: 15 octubre de 2013

### Resumen

La quitina es un polímero natural biodegradable y versátil, con un amplio campo de aplicaciones. El desecho de cefalópodos, en particular de la pluma del calamar (*Loligo spp.*), constituye una fuente importante de quitina. En este trabajo de investigación se aplica una metodología ecológica para aislar la quitina de los desechos del calamar. Esto se consiguió al tratar el material de desecho con un aceite vegetal saponificado al 4% (p/v). La desproteinización de la harina de pluma del calamar se logró al reflujar durante de 2 horas. Posteriormente al tratar con 30 mL de una solución de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturada en metanol y durante 5 horas de agitación se consiguió la disolución de la quitina. Durante este tratamiento se obtuvieron películas de quitina, en las cuales se demostró que la degradabilidad e intemperismo afectaron más este polímero natural que a uno de origen sintético.

**Palabras clave:** Quitina, pluma de calamar, aceite vegetal saponificado, solución cloruro de calcio en metanol, biodegradabilidad, intemperismo.

### Extraction of chitin from squid pen (*loligo spp.*) for an ecological approach through the application of saponified vegetable oil

#### Abstract

Chitin is a naturally biodegradable polymer and versatile with a wide field of applications. Disposal of cephalopods, especially squid pen (*Loligo spp.*), a major source of chitin. In this research applies ecological methodology for isolating chitin from squid wastes. This was achieved by treating the waste material with a vegetable oil saponified to 4% (w / v). The deproteinization of squid pen flour was achieved by refluxing for 2 hours. Subsequently to treat with 30 mL of a saturated solution in methanol and  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  for 5 hours of stirring the solution was achieved chitin. During this treatment chitin films were obtained, in which it was demonstrated that the degradability and weathering affected over this one natural polymer of synthetic origin.

**Keywords:** Chitin, squid pen, vegetable oil saponified, solution of calcium chloride in methanol, biodegradability, weathering.

## 1. Introducción

La pesca de cefalópodos, especialmente de calamares, ha sido de interés mundial durante los dos últimos decenios, pero la industrialización y comercialización de estos generan actualmente una gran cantidad de residuos, que suponen a nivel mundial, un grave problema medioambiental, ya que estos permanecen en los suelos durante largos tiempos y representan problemas

de contaminación y de salud en las zonas aledañas a los vertederos en los que se depositan. Una forma de eliminar los desechos de la producción del calamar (pluma de calamar) es por incineración del material; sin embargo, estos desechos pueden ser aprovechados como materia prima para la obtención de productos de interés comercial y de investigación [1].

La quitina se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza y después de la celulosa (materia base del papel), es el segundo polímero más abundante en el planeta. Sus fuentes principales son el exoesqueleto (caparazón) de muchos crustáceos, moluscos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos, algas, etc. Estructuralmente la quitina se encuentra formada por cadenas no ramificadas de enlaces glicosídicos  $\beta$  (1-4) con unidades 2-acetoamido-2-desoxi-D-glucosa-(N-acetil, D-glucosamina). El quitosano es el principal derivado desacetilado de la quitina, es un compuesto que confiere potenciales aplicaciones en diversos campos de investigación [2].

Generalmente, la quitina se extrae de los crustáceos por medio de un tratamiento básico para eliminar proteínas, seguido un ataque ácido para disolver las sales minerales [3].

La quitina es altamente hidrofóbica, insoluble en agua, en ácidos y álcalis diluidos y en la mayoría de solventes orgánicos. Posee grupos acetamida e hidroxilo con fuertes enlaces de hidrógeno que la hacen difícilmente soluble. Flores et al [4] propusieron un disolvente para quitina elaborado a base de una solución de cloruro de calcio en metanol, con el que pueden formarse películas de quitina, que facilita su uso.

En función del organismo considerado y también del papel que desempeña, la quitina adopta diferentes formas denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ -quitina. La  $\alpha$ -quitina se encuentra en estructuras rígidas y resistentes, como en la cutícula de artrópodos y está fuertemente asociada con proteínas y materiales inorgánicos. Las formas  $\beta$  y  $\gamma$ -quitina se producen en estructuras flexibles pero resistentes y no están asociadas a sales inorgánicas. En el género *loligo* la  $\alpha$ -quitina constituye una fina capa que reviste las paredes del esófago y el estómago, la  $\beta$ -quitina se presenta como el principal componente de los gladios o plumas y la  $\gamma$ -quitina integra una espesa capa que recubre otras zonas del estómago.

En el presente trabajo se extrae quitina de la pluma de calamar, sin necesidad de desproteización alcalina, con la que se obtienen películas utilizando un disolvente hecho a base de una solución de cloruro de calcio en metanol.

## 2. Parte experimental

La siguiente metodología sigue el procedimiento desarrollado por Flores [5] para la extracción de quitina del cefalotórax de camarón. Plumitas de calamar (*Loligo spp.*) secadas al sol fueron convertidas en harina (tamaño de partícula menor a  $0.15 \mu\text{m}$ ) para facilitar la extracción de quitina. Seguidamente, se procedió a desproteizar la harina de pluma de calamar, con la utilización de aceite vegetal de maíz saponificado como solución digestora a diferentes concentraciones, y calor mediante diferentes tiempos de reflujo abierto. La preparación de la solución digestora se realizó pesando 44 g de aceite vegetal de maíz en un balón de destilación de 500 mL. Aparte se disolvieron 6 g de NaOH en 250 mL de agua. Se trasvasó la solución de NaOH al balón con el aceite y se realizó un reflujo durante dos horas. Se aforó a 1000 mL con agua destilada para preparar la solución madre al 5% (p/v). Se reflujo 0.5 g de harina de pluma de calamar con 10 mL de la solución digestora de aceite saponificado a diferentes concentraciones (1, 2, 3, 4 y 5 %) y tiempos (1, 2, 3, 4 y 5 horas). Se filtró el producto obtenido y se desecó en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas, se pesó y calculó el porcentaje de pérdida de peso con respecto a la muestra original, que corresponde al grado de desproteización.

Posteriormente, se procedió a la disolución de la quitina, con la aplicación de una solución de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturada en metanol, como disolvente, y distintas horas de agitación. La preparación de este disolvente se realizó reflujo durante una hora un mol de cloruro de calcio, un mol de metanol y dos moles de agua. Se disolvió 0.4 g de quitina desproteizada en diferentes volúmenes de disolvente (20, 25 y 30 mL) y tiempos de agitación (1, 2, 3, 4 y 5 horas). Se controló la cantidad de quitina presente en la solución, mediante medidas viscosimétricas, en un viscosímetro BROOKFIELD RVDV-II+Pro. Para que precipite la quitina se vertió agua en la solución y se agitó en un agitador mecánico. Se filtró el precipitado y se lo lavó con agua destilada. Se secó la quitina obtenida a  $100^\circ\text{C}$  durante dos horas y se procedió a pesar. Se calculó el porcentaje de quitina en la solución.

Una vez optimizadas las condiciones de extracción de la quitina, se procedió a la formación de las películas del polímero a partir de la quitina en solución, em-

pleando dos técnicas. Se precipitó la quitina con agua y se filtró, una vez seca la película puede desprenderse de la superficie del filtro de nitrocelulosa con facilidad. Otra película se realizó en un vidrio reloj dejando secar a la intemperie la solución de quitina durante varios días. Se caracterizó a las películas obtenidas mediante un análisis de espectroscopia infrarroja.

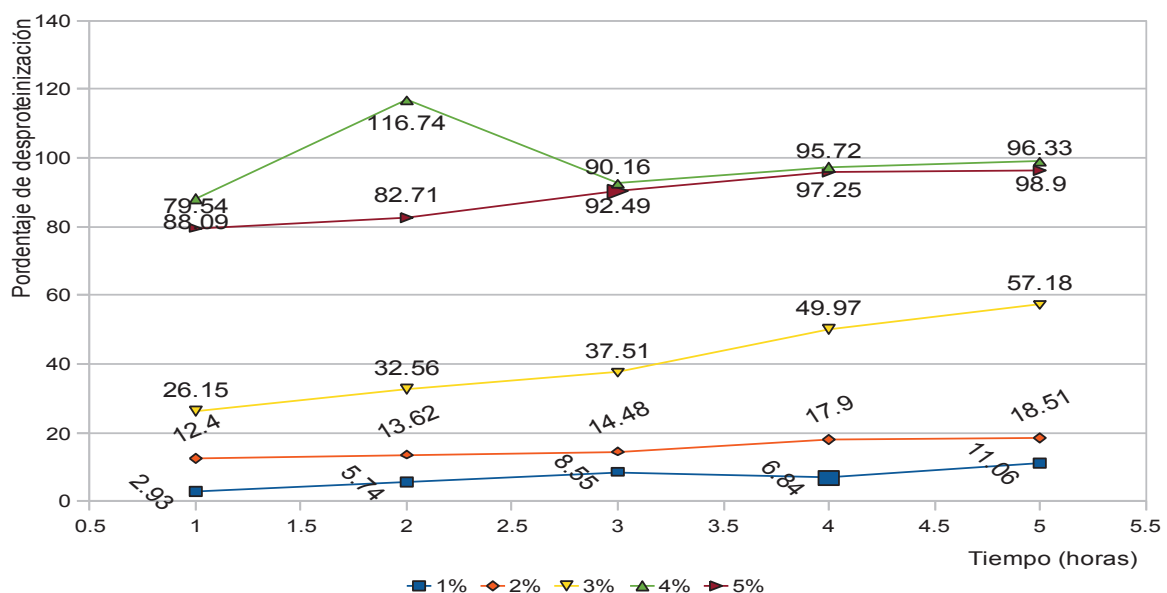
A las películas de quitina formadas se les realizó un estudio de Degradabilidad e Intemperismo, comparándolas con láminas de poliestireno como plástico de origen sintético, durante un tiempo aproximado de 4 semanas. El estudio de Degradabilidad consistió en enterrar, a cinco cm de profundidad, a las películas tanto de quitina como de poliestireno en una composta de tipo doméstico y mediante evidencia fotográfica analizar el comportamiento de las láminas cada semana. Finalmente, se determinó la pérdida de peso de las láminas de los polímeros. Mientras que en el estudio de Intemperismo, las películas de quitina y poliestireno se colocaron en una plancha de espuma de poliestireno, en una posición horizontal, y se les dejó al aire libre expuestas a todos los cambios climáticos, la pérdida de peso se determinó una vez por semana [6].

### 3. Resultados y discusión

#### Desproteización de la harina de pluma de calamar

Se preparó la solución digestora de aceite vegetal saponificado (SAP) a diferentes concentraciones a partir de la solución madre del 5% (p/v) con agua destilada. Posteriormente, se tomó 10 mL de cada una de las concentraciones y se procedió a realizar el reflujo abierto con 0.5 g de harina de pluma de calamar. Se determinó que las mejores condiciones se presentaron a las dos horas de reflujo abierto y con el 4% (p/v) de SAP. En la Figura 1 se detallan los valores de porcentaje de desproteización obtenidos para cada una de las concentraciones y tiempos de reflujo. El cálculo se realizó considerando que la pluma de calamar tiene un 32.75% de proteínas [7].

El análisis estadístico utilizado fue ADEVA, se trabajó con tres réplicas para cada proceso, se determinó que sí hay diferencia en la utilización del surfactante. A mayor concentración de este la desproteización es mejor. El tiempo de extracción, también, ayuda en la desproteización. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para el análisis de varianza.



**Figura 1.** Relación de porcentaje de desproteización en función al tiempo de reflujo abierto a las diferentes concentraciones de aceite vegetal saponificado.

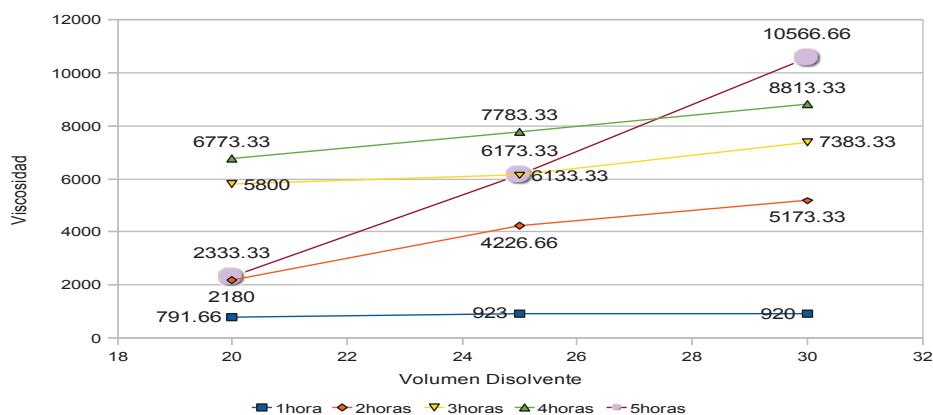
**Tabla 1.** Cuadro de resultados de ADEVA.  
Desproteínización de harina de pluma de calamar

Fuente de variación	Grados libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F calculada	F tabulada (95%)
Concentración de aceite vegetal saponificado	4	0.02	0.00561384	84.3240	2.55
Tiempo a reflujo abierto (h)	4	0.33620407	0.08405102	1262.5834	2.55
Interacción	16	0.02529587	0.00158099	23.7491	1.85
error	50	0.00332853	0.00066570		
Total	74	0.39			

## Disolución de la Quitina

La disolución de la quitina se determinó mediante medidas viscosimétricas en el equipo Brookfield en unidades de Centipoise (cP) a temperatura de 25°C. Las me-

jores condiciones, mayor viscosidad, se alcanzaron a las 5 horas de agitación con 30 mL de disolvente. En la Figura 2 se muestran los datos obtenidos para los diferentes volúmenes de disolvente y los distintos tiempos de agitación.



**Figura 2.** Relación de viscosidad, cP, en función al volumen de disolvente, mL, a los diferentes tiempos de extracción, h.

El análisis estadístico realizado fue el análisis de varianza ADEVA con tres réplicas para cada condición (ver Tabla 2). Se estableció que hay una gran diferencia en la disolución de quitina con el aumento del volumen del disolvente. Por lo tanto, es necesario incrementar la can-

tidad de éste para así lograr extraer más quitina. Lo mismo sucede con el tiempo de agitación, se confirmó que mayor tiempo de contacto del disolvente con la quitina mayor cantidad de quitina logra disolverse. Mayor disolución del biopolímero, mayor viscosidad del medio.

**Tabla.2.** Cuadro de resultados de ADEVA. Disolución de Quitina.

Fuente de variación	Grados libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F calculada	F tabulada (95 %)
Disolvente (ml)	2	67311677.38	33655838.69	1282.87	3.32
Tiempo de extracción (h)	4	269690428.98	67422607.24	2569.98	2.69
Interacción	8	59025027.29	7378128.41	281.24	2.27
error	30	784041.33	26234.71		
Total	44	396814174.98			

### Formación de las películas de quitina

La película de quitina se obtuvo probando dos técnicas. En un vidrio reloj se dejó secar la solución de quitina a la intemperie, con lavados sucesivos con agua destilada. Por otro lado, se empleó un filtro de membrana polimérica (nitrocelulosa) para filtrar la quitina precipitada. Esta fue la técnica más rápida y la película se desprendió con facilidad. En las Figuras 3 y 4 se muestran las dos formas de obtención de las películas de quitina.



Figura 3. Formación de películas de quitina en vidrio reloj.



Figura 4. Formación de películas de quitina en membrana polimérica

### Caracterización de la película de quitina

Se realizó un análisis espectroscópico de infrarrojo, para lo cual se obtuvo primero un espectro IR de una muestra de quitina comercial y segundo el espectro IR del producto extraído, bajo las condiciones de 2 horas

de reflujo abierto y al 4 % de aceite vegetal saponificado a partir de la pluma de calamar. En las Figuras 5 y 6 se muestran los espectros obtenidos para cada una de las muestras. La comparación de los picos de los dos espectros confirma que el producto obtenido en la investigación corresponde a quitina.

Se realizó un análisis de porcentaje de grado de acetilación (DA) de la muestra obtenida mediante la técnica de espectroscopia infrarroja [8]. Para esto se mezcló la muestra pulverizada de quitina con KBr en un mortero de ágata y se procedió a realizar las pastillas en una prensa, estas deben ser lo más transparente posibles, es decir, que el espesor debe ser mínimo, entre unos 0.25 mm. Seguidamente, se correlacionaron las intensidades de las absorbancias medidas entre dos picos formados por la banda de la amida III a  $1320\text{ cm}^{-1}$  y la banda de los grupos metilos a  $1420\text{ cm}^{-1}$ , que sirve de referencia interna para corregir las diferencias de grosor o de concentración en las pastillas de KBr. Este cálculo se hace de acuerdo a la Ecuación 1 [8]:

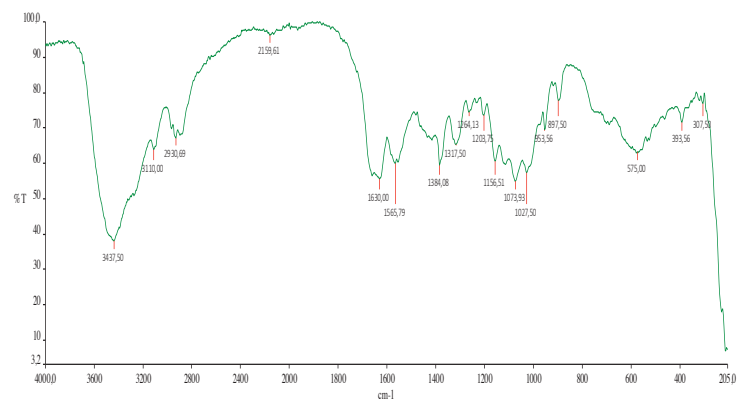


Figura 5. Espectro de Infrarrojo para muestra de quitina comercial

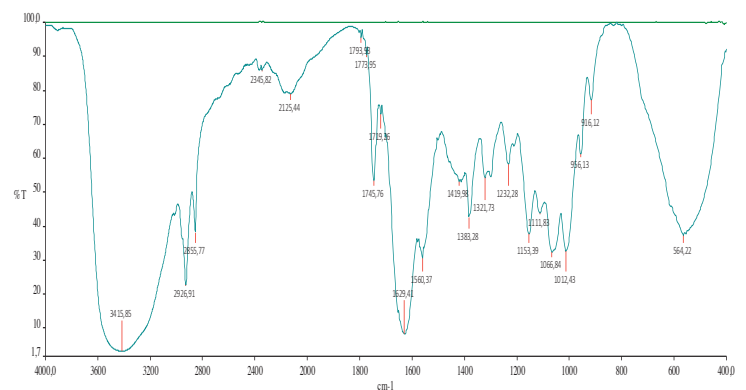


Figura 6. Espectro de Infrarrojo para muestra de quitina de pluma de calamar.

$$DA(\%) = 31,92 \times (A_{1320} / A_{1420}) - 12,20$$

Ecuación 1. **Estudio de Degradabilidad e Intemperismo**

con un coeficiente de correlación  $r = 0.990$ , donde  $A$  es la absorbancia absoluta a las frecuencias correspondientes (ver Tabla 3).

**Tabla 3.** Porcentaje de grado de acetilación por método infrarrojo.

	Quitina Comercial	Quitina de pluma de calamar
%DA1	81.464	91.111
%DA2	71.506	94.385
%DA medio	76.485	92.748

Los resultados en los cálculos indican que el producto obtenido por el método propuesto es quitina, ya que los valores de porcentaje de grado de acetilación son cercanos al 100%, lo que demuestra las bondades de este procedimiento a diferencia de una hidrólisis alcalina.

Se deseaba conocer la estabilidad de las películas de quitina elaboradas comparada con una película de poliestireno por lo que se realizaron pruebas de degradabilidad e intemperismo.

### Estudio de Degradabilidad

La composta utilizada para este estudio fue un suelo de humus (40% de humedad), el recipiente en el que se colocó el suelo se tapó con papel aluminio y se dejó en una terraza, evitando que no le afecte la lluvia y la luz solar. Las películas fueron desenterradas una vez por semana y fotografiadas para evidenciar el comportamiento de estas en esas condiciones. Al término del estudio la película de quitina desapareció casi en su totalidad (Fig. 8). El porcentaje de degradación de la película de quitina fue del 71.73%, mientras que el de la película de poliestireno solo fue del 0.06%.



**Figura 8.** Tercera semana de degradación en suelo de humus. La lámina de la izquierda corresponde a la película de quitina, mientras que la lámina de la derecha corresponde a película de poliestireno.



## Estudio de Intemperismo

La lámina de quitina a la intemperie, luego de cuatro semanas, perdió un 55.2% de peso, en cambio la película de poliestireno 0.17%. Con esto se concluye que, las películas de quitina a la intemperie se degradan en un tiempo más largo que en el caso anterior, probablemente porque en el suelo de humus hay microorganismos que degradan la quitina. Para la película de poliestireno sucede lo contrario, ésta se degrada un poco más rápido a la intemperie que en el suelo de humos, pero los cambios que sufre son mínimos en los dos casos.

## Determinación del rendimiento del proceso de extracción de quitina

El rendimiento del método de extracción se calculó pesando la cantidad de quitina obtenida en cada paso del proceso. Se llegó a obtener 13 g de quitina por cada 100 g de harina de pluma de calamar.

## 4. Conclusiones

- Mediante la utilización de residuos producidos por el calamar y de aceite vegetal saponificado, se logró extraer quitina sin necesidad de un tratamiento alcalino.

- Con el disolvente, que fue la solución de cloruro de calcio saturada en metanol, se logró la disolución y extracción de la quitina. Es una manera más provechosa de utilizar los reactivos químicos, debido a que los componentes de esta solución pueden ser fácilmente recuperados.
- En el estudio de degradabilidad, la película de quitina presentó cambios en el tamaño y forma, dando como resultado un 71.3% de degradabilidad, mientras que, la película de poliestireno casi no presentó cambio alguno durante las semanas de estudio, demostrando así que la quitina aislada, es de fácil y de mayor degradabilidad en comparación a la película del polímero sintético.
- En la prueba de intemperismo, los factores ambientales ocurridos durante el ensayo sí afectaron las características originales de la película de quitina, mientras que para la película de poliestireno los cambios fueron mínimos.

## Agradecimientos

El primer autor desea expresar su agradecimiento al Centro de Química de la Universidad Central del Ecuador por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación.

## Referencias

- [1] Caprile, M. (2005) Obtención y Utilización de Quitina y Quitosano a partir de desechos de crustáceos. En libro de resúmenes del Congreso Mundial ISWA 2005: "Hacia un sistema integral de residuos sólidos urbanos". Centro de exposiciones de la rural, Buenos Aires, noviembre 2005.
- [2] Ravi Kumar, M.N.V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- [3] Percot, A., Viton, Ch., Domard, A. (2003). Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*, 4, 12-18.
- [4] Flores, R., Barrera, S., Durán, C. (2009). Extracción ecológica de quitina y subproductos. TÍTULO DE PATENTE NO. 264482 IMPI. México.
- [5] Flores, R. (2004). Bioplástico de Quitina. Formación de películas de quitina a partir de desechos de camarón por métodos ecológicos, Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.
- [6] ASTM. (1991). ASTM D 1435-85 Standard practice for outdoor weathering of plastics. *Annual Book of ASTM Standards*. Vol. 08.01 Plastics, Filadelfia.
- [7] Peniche, C. (2006). Estudios sobre Quitina y Quitosano, Tesis Doctoral Universidad de La Habana, Cuba.
- [8] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, 3569-3580.



## ARTÍCULO DE REVISIÓN

### Síntesis orgánica electrolizando moléculas

BERNARDO A. FRONTANA-URIBE<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM ([www.cciqs.unam.mx](http://www.cciqs.unam.mx)).

Carretera Toluca-Ixtlahuaca Km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

Tel.: +52 (722) 2766610 Ext. 7728, Fax: +52 (722) 1806210

<sup>b</sup> Permanent position at the Instituto de Química-UNAM.

\* Correspondencia: [bafrontu@unam.mx](mailto:bafrontu@unam.mx)

Recibido: 29 de mayo de 2012 / Aceptado: 02 de julio de 2013

#### Resumen

En este artículo se proporciona información básica relacionada con la naturaleza de los procesos de electrosíntesis orgánica. Se incluyen aspectos históricos, ventajas y desventajas, aspectos técnicos así como la descripción de la posibilidad del uso de esta metodología no contaminante y sustentable en química orgánica.

**Palabras clave:** Electrosíntesis.

#### Organic synthesis electrolyzing molecules

#### Abstract

It is provided basic information concerning the nature of organic electrosynthetic processes, including historical aspects, advantages and disadvantages, technical aspects, as well as the description of the possibility of use of this non-polluting and sustainable technique in organic chemistry.

**Key words:** Electrosynthesis.

### 1. Introducción

El uso de la electricidad en síntesis orgánica no es un descubrimiento reciente. Los primeros experimentos reportados se remontan a los mediados del siglo XIX con los experimentos pioneros de Faraday, quien quería comprobar la recién postulada ley de transformación de compuestos mediante electricidad (1834), la Ley de Faraday ( $Q=nNF$  donde  $Q$ =carga consumida,  $n$ =número de electrones involucrados,  $N$ =cantidad de mol,  $F$ = carga de una mol de electrones). En estos experimentos Faraday observó que una solución de acetato de sodio al ser electrolizada generaba etano. Faraday había realizado la primera reacción de síntesis orgánica electrocutando moléculas. Esta reacción fue estudiada a profundidad por Kolbe, quien en 1849-1854 comprendió y realizó las síntesis diméricas de alcanos a partir de carboxilatos de ácidos orgánicos. La reacción que se realizaba era:  $2 RCOO^- \rightarrow R-R + 2CO_2 + 2e^-$ . Hasta mediados de la década de los

80's del siglo XX, esta reacción era utilizada a escala industrial en países como URSS, Japón, India y Alemania del oeste.

Con el descubrimiento de procesos catalíticos y por la falta de materiales y equipos adecuados para realizar electrolisis a escalas industriales, durante la primera mitad del siglo XX los procesos electroquímicos utilizados a nivel industrial cayeron en desuso. Esta situación cambió radicalmente en 1960 con la implementación industrial del proceso de electrosíntesis de adiponitrilo a partir de acilonitrilo ( $2CH_2=CHCN + H_2O + 2e^- \rightarrow NC(CH_2)_4CN$ ), desarrollado por la compañía Monsanto USA y descubierto por el Dr. M. Baizer. Este proceso permitió cubrir a bajo costo las necesidades de esta materia prima empleada en la producción de nylon, polímero muy usado aún hoy en día. Este proceso comenzó con una producción de 16.000 tone-

ladas/año, pero hoy en día la producción industrial por este método se estima en 276.000 toneladas/año. Durante las últimas décadas del siglo XX se realizaron importantes descubrimientos en el campo de la instrumentación, materiales de electrodo y separadores. Esto último, aunado al desarrollo de la cinética electroquímica que permitió elucidar los mecanismos de reacción electroquímicos, le dio a esta rama de la química orgánica madurez y un nivel de comprensión y aplicación que no había experimentado a lo largo de su existencia. A pesar de este grado de conocimiento en la materia, el químico orgánico común hoy apenas conoce la posibilidad de realizar un proceso electroquímico para la transformación de moléculas orgánicas. Esta situación es contrastante con lo que ocurre en química inorgánica donde en la mayor parte de los libros de texto se menciona al menos un proceso para la preparación electroquímica de compuestos.

La necesidad de nuevas metodologías ecológicas que cumplan con las normas y la legislación ambien-

tal para la transformación de moléculas, es hoy una realidad que la industria química tiene que afrontar y tomar en cuenta al proponer nuevas rutas de síntesis. Las restricciones en materia ambiental que los gobiernos de distintos países han impuesto a la calidad de las aguas y gases residuales industriales, ponen a la industria química en la búsqueda de rutas de síntesis más eficientes y menos contaminantes. La electroquímica orgánica al emplear al electrón como reactivo en reacciones redox (reducción-oxidación), se perfila como una de las posibles soluciones a este dilema actual.

### Grupos funcionales orgánicos susceptibles a ser transformados por electroquímica

En la siguiente figura se muestran algunos grupos funcionales que pueden ser transformados empleando técnicas electroquímicas. Esta lista no es exhaustiva y existen grupos que pueden ser activados en condiciones muy particulares.

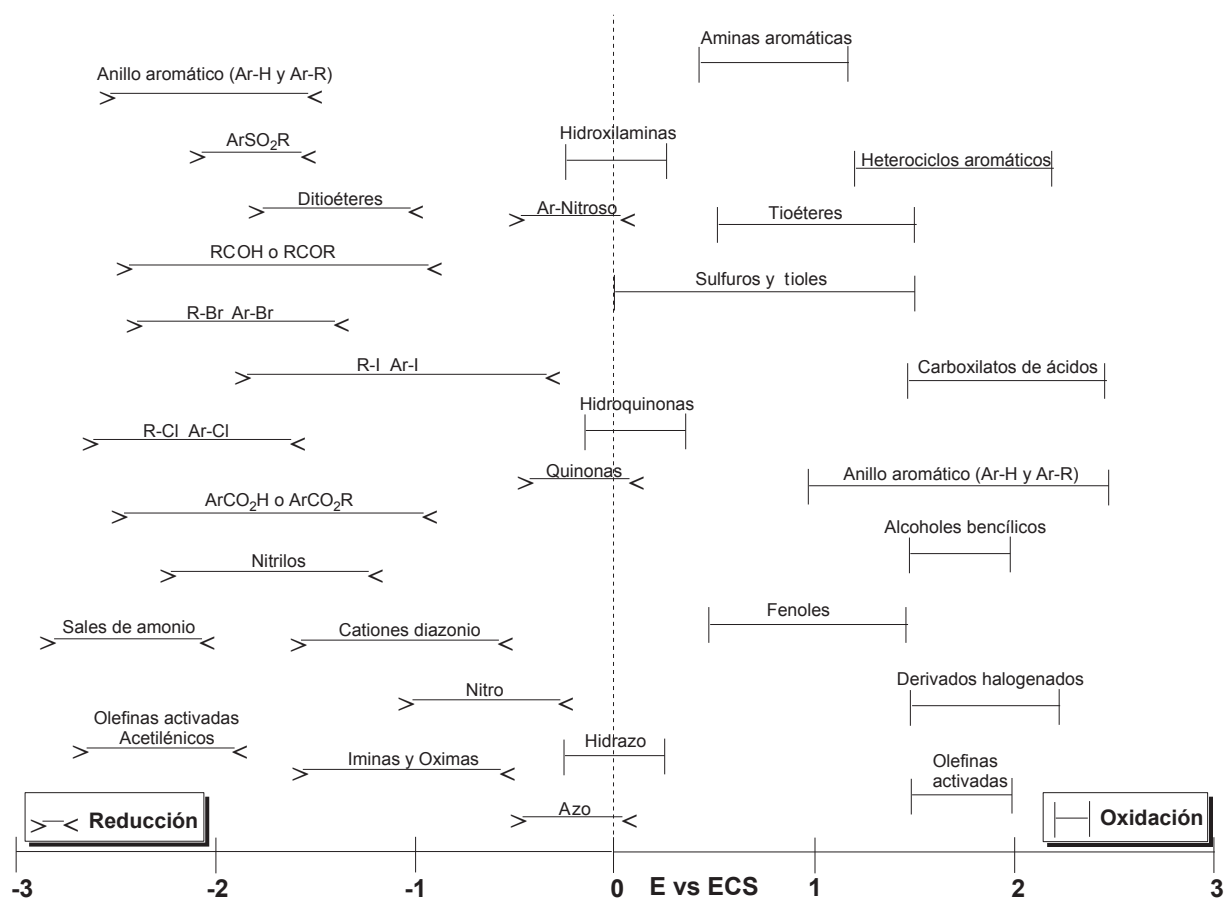
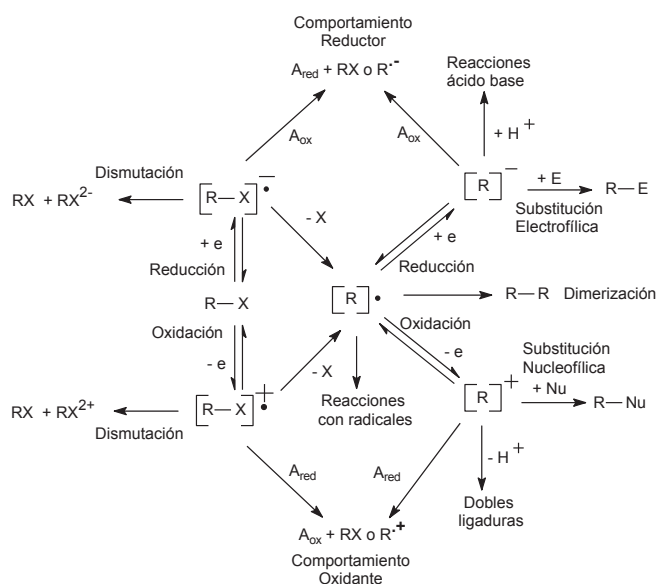


Figura 1. Principales grupos orgánicos electroactivos

La activación electroquímica de grupos funcionales permite realizar una amplia gama de reacciones conocidas en la química orgánica como las que se muestran en la Figura 2. Una vez que la transferencia de electrones ha ocurrido, los intermediarios reactivos electrogenerados seguirán la reactividad clásica que ha sido descrita para ellos en química orgánica.



**Figura 2.** Reactividad de los intermediarios electrogenerados. Si  $R=C$  entonces:  $R^{\cdot+}$  =catión radical en carbono,  $R^+$  =carbocación,  $R^{\cdot-}$  =anión radical sobre carbono,  $R^-$  =carbanión,  $R^{\cdot}$  =radical libre en carbono

### Ventajas y desventajas de la técnica

Como toda metodología experimental, la electrosíntesis orgánica presenta ventajas y desventajas que deben ser conocidas para valorar su aplicabilidad en síntesis orgánica. Entre las ventajas podemos mencionar:

- La cinética de la reacción electroquímica depende directamente del valor de potencial impuesto y en el cual se realiza la transferencia de electrones. El control del potencial equivale al control de la temperatura en una reacción en fase homogénea, es decir, este parámetro experimental determina la energía que se involucran en una reacción electroquímica.
- El método electroquímico es selectivo, ya que si una molécula posee varios grupos capaces de reaccionar electroquímicamente (grupos electroactivos) o bien un grupo funcional puede con-

ducir a diferentes estados de oxidación de éste, químicamente es difícil escoger un agente redox que permita realizar una transformación selectiva. Al poder seleccionar por electroquímica el valor de potencial, se puede transformar sólo el grupo deseado o bien a alcanzar el estado de oxidación requerido.

- La mezcla de reacción contiene menos productos por separar ya que ésta no contiene residuos de oxidantes y reductores, por lo tanto los procesos de purificación se simplifican disminuyendo costos.
- Al usar al electrón como reactivo, se pueden eliminar o reducir a cantidades catalíticas oxidantes o reductores tóxicos, peligrosos y costosos ( $OsO_4$ ,  $Pb(AcO)_4$ ,  $NaH$ ,  $Na$ ,  $K$  etc.), por esta razón la electroquímica orgánica es considerada una *técnica ecológica*.
- Es posible estudiar el mecanismo de la reacción redox mediante la aplicación de las técnicas electroanalíticas. De esta manera es posible conocer el número de etapas involucradas, número de electrones que se intercambian, estabilidad de los intermediarios electrogenerados.
- Debido a su naturaleza heterogénea, esta técnica puede presentar diferente reactividad a una reacción en fase homogénea, por lo que productos que no son fácilmente accesibles pueden ser sintetizados.
- El costo del electrón como reactivo es dramáticamente bajo en comparación de oxidantes o reductores. Así este es 3.3 veces mas bajo que el polvo de hierro y zinc, 7.2 veces que el  $NaBH_4$ , 12 veces que el  $KMnO_4$ , 20 veces que el  $NaCr_2O_7$  y 52 veces que el  $LiAlH_4$ .

Los inconvenientes más importantes de esta técnica son:

- La reacción electroquímica se lleva a cabo en la superficie de un electrodo y por lo tanto es una técnica heterogénea (bidimensional) que es mas lenta que una en fase homogénea (tridimensional).
- Existen límites en el potencial del electrodo que es posible alcanzar al emplear solventes orgánicos. Este límite es aproximadamente de +/- 3 V vs ECS, que desde el punto de vista energético son 300 kJ.
- La selectividad de la reacción depende del conocimiento de los parámetros redox del compuesto

- en el medio de electrólisis, por lo que un estudio electroanalítico previo es siempre recomendable.
- d) El material y equipo de trabajo puede resultar costoso. No existen celdas de electrólisis universales y estas deben de ser adaptadas a la reacción que se quiere realizar. Los electrodos normalmente son de materiales inertes como Pt, Au, Carbón vidriado que son de alto costo.
  - e) La necesidad de separar el ánodo del cátodo para evitar reacciones no deseadas (compartimentalización) implica utilizar separadores que aumentan la resistencia eléctrica entre los electrodos y el potencial necesario para realizar la transformación.
  - f) La solución de electrólisis debe de ser conductora, por lo que el disolvente debe de ser polar para ionizar la sal electrolito que permitirá la conductividad de la solución. Este solvente debe permitir la buena solubilidad del compuesto y del electrolito para poder tener una electrólisis exitosa.

## 2. La técnica

Un equipo para electrosíntesis está constituido por al menos una fuente de poder, coulombímetro, una celda, electrodos y un sistema de agitación, Figura 3. Esta configuración puede ser modificada con dispositivos para controlar la temperatura, para detectar los productos iniciales o finales, sistemas para inyectar reactivos para atrapar intermediarios que son de vida media corta.

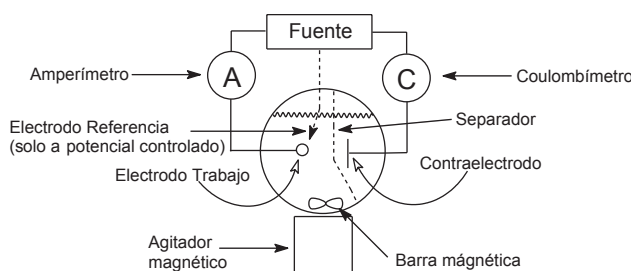


Figura 3. Configuración mínima de un sistema de electrosíntesis

Fuentes de poder. Una reacción electroquímica puede realizarse a potencial controlado o a corriente controlada. A escala de laboratorio el proceso potenciostático tiene ventajas, ya que la reacción es más selectiva al reaccionar la totalidad del producto que

requiere esta energía, sin embargo el proceso es lento. A escala industrial un proceso galvanostático es el preferido, debido al costo de los potenciostatos de alta salida de corriente y el menor tiempo de la electrólisis. Este último requiere de equipo de menor costo, pero la selectividad y cuantitatividad de la reacción están comprometidas, debido a que la energía del sistema (potencial) no es constante y puede variar a lo largo de la electrólisis (Figura 4). La variación en el potencial provoca, si la cantidad de electricidad no está bien controlada, la generación de productos generados por una reacción electroquímica no deseada. Algunas fuentes de poder contienen un coulombímetro interno que permite cuantificar la cantidad de carga que ha sido consumida durante la electrólisis, ésta se correlaciona con la cantidad de moles transformadas empleando la Ley de Faraday. De esta manera se evita una sobre-electrólisis que puede influir en la pureza y selectividad. Si este equipo no está presente en la fuente de poder, debe de conectarse en serie a alguno de los electrodos de la celda electroquímica.

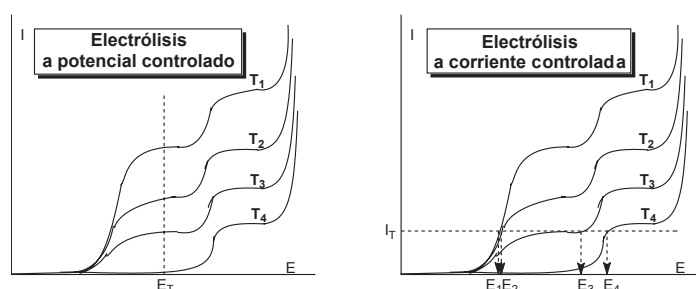


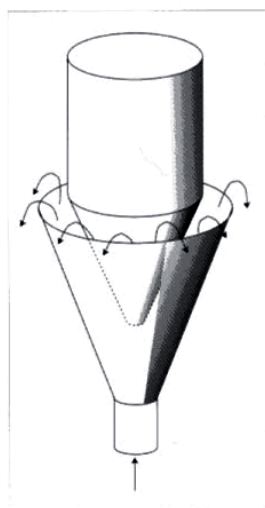
Figura 4. Cambios de corriente y potencial en las curvas I/E durante electrólisis a diferentes tiempos T

**Celda.** Las celdas electroquímicas más comunes pueden ser cualquiera de las combinaciones que se muestran en la tabla siguiente. Ejemplos se muestran a continuación (figuras 5 y 6).

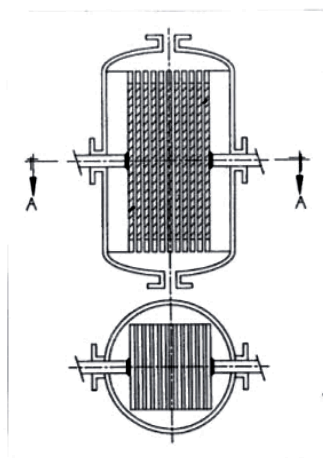
	Potencial controlado		Corriente controlada	
	Separador presente	Si o No	Si o No	Si o No
Transferencia de masa	Con agitación magnética o mecánica en celda de lotes	Flujo forzado a través de electrodo tridimensional	Con agitación magnética o mecánica en celda de lotes	Flujo forzado a través de electrodo tridimensional

Celda potencioestática, con agitación magnética trabajando en lotes con separador		Celda galvanostática, con flujo forzado a través de electrodo tridimensional, con separador
a) Contra-electrodo	d) Barra magnética	a) Electrodo tridimensional E= Fuente de poder
b) Refrigerante	e) Electrodo de Hg	b) Contra-electrodos $i_1$ $i_2$ = Amperímetros
c) Separador poroso	f) Electrodo de referencia	c) Separador poroso

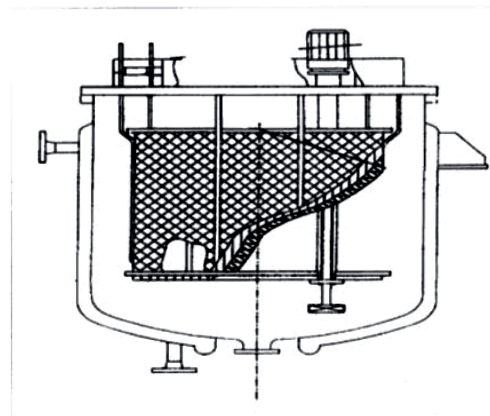
Figura 5. Esquemas de celdas de electrólisis de laboratorio



Reactor de ánodo soluble desarrollado por EDF-SNPE, Francia



Reactor bipolar para síntesis de adiponitrilo desarrollado por Monsanto, EUA



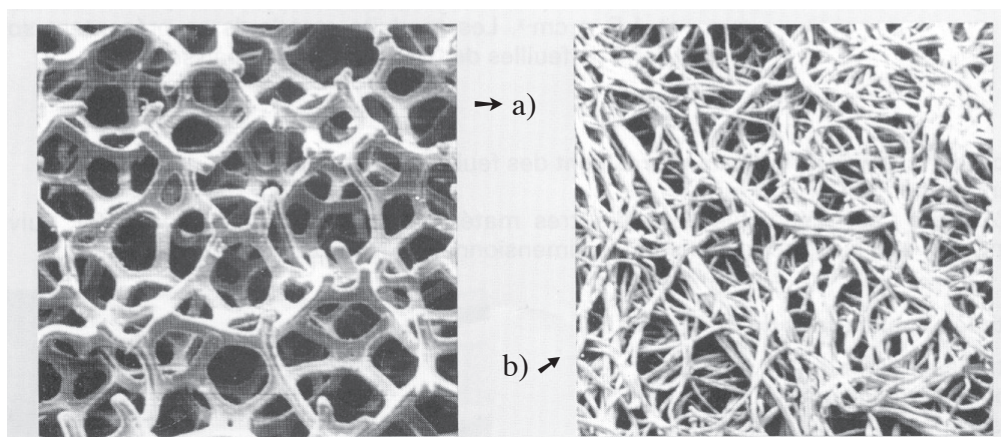
Reactor que emplea malla de titanio platinado a partir de un reactor de Grignard Modificado, Francia

Figura 6. Esquemas de celdas de electrólisis industriales

**Electrodos.** En el caso de las celdas a potencial controlado, además del ánodo (+) y el cátodo (-) empleados en una celda galvanostática, es necesario el uso de un tercer electrodo. Este tercer electrodo (electrodo de referencia) permite darle al equipo un valor de referencia para realizar la imposición del potencial. Este electrodo es una media celda redox que debe de tener las siguientes condiciones ideales: ser químicamente estable, no ser polarizable, fácil de manejar, independiente de la temperatura y que no cause contaminación de la solución de trabajo y con un potencial de unión líquida prácticamente inexistente. El material del electrodo de trabajo es de capital importancia debido a las interacciones y afinidades de ciertos metales con los grupos funcionales. A pesar de que se conoce este fenómeno es poco comprendido y esta es una de las causas por las que la selección del electrodo correcto es muchas veces un trabajo de prueba y error. Muchos materiales tienen propiedades catalíticas gracias a que presentan adsorciones específicas o bien

por impurezas naturales o adicionadas que favorecen cierta reacción.

Los materiales de electrodo más empleados en reducciones son mercurio, plomo, estaño, titanio, cobre, hierro, aluminio, platino, níquel y carbón. El uso de metales en oxidación está sumamente restringido a aquellos que son químicamente estables como el platino, oro, carbón vidriado y recientemente electrodo de diamante dopado con boro (BDDE). Algunos metales se usan en condiciones donde su oxidación es desfavorecida como níquel en condiciones alcalinas o dióxido de plomo en soluciones ligeramente ácidas. Estos electrodos se emplean en forma de láminas, mallas, camas de canicas, espumas y fieltros. Estos dos últimos son una nueva gama de electrodos denominados tridimensionales que permiten obtener grandes superficies en un volumen pequeño de material, con lo que se mejora la relación rendimiento/tiempo en los reactores o celdas electroquímicas (Figura 7).



**Figura 7.** Fotografía de electrodos tridimensionales a) Espuma metálica, b) Filtro metálico

**Disolventes y electrolitos.** Debido a que el agua es un disolvente que no favorece la disolución de productos orgánicos, salvo en algunas excepciones, es necesario emplear mezclas hidro-orgánicas de disolventes o bien un medio totalmente orgánico. El disolvente escogido para disolver el compuesto a transformar tiene que ser capaz además, de disolver y disociar el electrolito soporte en concentraciones  $> 0.1 \text{ M}$  lo que permitirá transportar la carga en solución y tener buena conductividad eléctrica. Por esta razón disolventes poco disociantes (poco polares) como benceno o éter no son empleados normalmente en electrotransformaciones orgánicas. Esta mezcla disolvente-electrolito

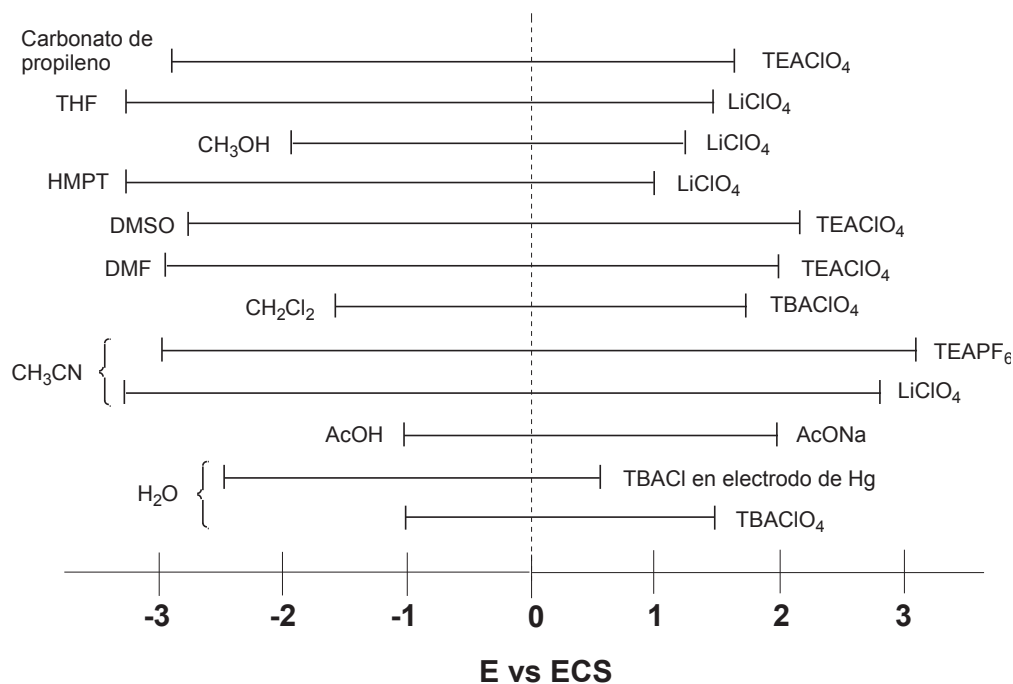
soporte, es la responsable junto con el material de electrodo, de los valores de potencial que son posibles de alcanzar dentro de la celda electroquímica. A este rango de potencial se le denomina la ventana de electroactividad del medio y en la figura 8 se muestran algunos medios de electrólisis usados para moléculas orgánicas.

Es importante la elección atinada del disolvente de reacción ya que este puede influir en la transformación química de las especies electrogeneradas ya sea aceptando-donando protones, adicionándose a los intermediarios o favoreciendo reacciones con otros



compuestos adicionados a la celda de electrólisis para atrapar estos intermediarios. El electrolito en el caso de disolventes orgánicos es por lo general un perchlorato de una sal de amonio cuaternaria (tetrabutilamonio TBAP o tetraetilamonio TEAP) o de litio que permiten alcanzar una concentración suficiente de iones en estos medios poco polares. En mezclas hidroorgánicas

o acuosas, se pueden emplear sales inorgánicas y ácidos minerales. Estas últimas serán siempre las ideales por el costo del disolvente y el electrolito. Hoy en día el uso de líquidos iónicos, que son sales orgánicas líquidas a temperatura ambiente abren un nuevo panorama en la electrosíntesis ya que estos medios pueden ser empelados como disolvente-electrolito.



**Figura 8.** Ventana de electroactividad accesible en diversos medios de electrólisis. El electrodo de trabajo es Pt a menos que se indique otra cosa.  
TEA= Tetraetilamonio, TBA= Tetrabutilamonio

### 3. Situación actual

Hoy en día la electrosíntesis orgánica es una disciplina cuyas bases y fundamentos se encuentran bien estudiados, este factor permitió cambiar la imagen de ciencia empírica que tenía hasta hace unas décadas. Gracias a los desarrollos teóricos en la transferencia de electrones, cuya importancia le valió el premio Nobel de Química de 1993 a R. A. Marcus, y a los estudios tanto teóricos como experimentales de J. M. Saveant y su grupo de investigación, se han podido comprender no solo el fenómeno eléctrico de la interfase, sino también se ha abierto la puerta al estudio de los mecanismos de reacción químicos que ocurren posteriores al proceso redox. Esta poderosa herramienta empleada en el estudio de las reacciones redox, denominada electrocinética, permite hoy en día planear las electrosíntesis y comprender el origen de los productos obtenidos.

La química de materiales es otra rama del conocimiento que ha aportado importantes resultados para el beneficio de la electroquímica orgánica. Principalmente el cambio de los antiguos separadores fabricados con vidrios porosos o cerámicas por membranas conductoras que permiten disminuir el potencial aplicado a la celda. Los electrodos de aleaciones especiales permiten alcanzar rangos de potencial mayores sin la corrosión de éstos. Los electrodos tridimensionales que permiten obtener superficies electroactivas más grandes. Los materiales electrocatalíticos que permiten aumentar la selectividad y rendimiento de reacciones disminuyendo la energía necesaria para realizar los procesos.

Las fuentes y equipos de control no han dejado de evolucionar a la par de lo que se ha observado en la electrónica y miniaturización. Estos cambios permitieron

disminuir costos y requerimientos energéticos, además de lograr un mejor control de las reacciones electroquímicas al contar cada vez con equipo más fino a escala industrial. Los estudios de ingeniería aplicada a las celdas de electrólisis han creado la rama joven de la ingeniería química, la ingeniería electroquímica. Esta rama de la ingeniería permite conocer los factores de peso que hay que tener en cuenta al diseñar un reactor para una aplicación industrial de un proceso electroquímico. Esto ha permitido la extrapolación efectiva de los procesos desarrollados en laboratorio hacia la industria.

El desarrollo de esta técnica de síntesis reporta arriba de media centena de procesos a escala de laboratorio por año y se encuentran más de 25 trabajando a escala de piloto-industrial. La búsqueda de procesos eficientes en energía y ecológicos, ha puesto de manifiesto la alternativa tan interesante que presenta la electrosíntesis orgánica. En 1999 una reacción de electrosíntesis orgánica, la cual se reconoció como una alternativa ambiental al método químico, ganó el premio de innovación en la industria química que otorga BASF.

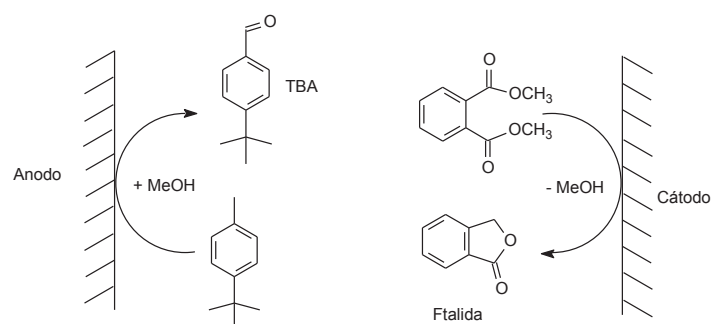
### Algunos ejemplos de aplicación

A pesar de que los procesos electroquímicos son conocidos desde hace mucho tiempo para la síntesis de compuestos inorgánicos, como el proceso cloro-sosa que electroliza una solución de salmuera, los procesos industriales aplicados a la química orgánica son muy pocos. A nivel laboratorio cualquiera de las referencias generales le permitirán al lector descubrir el mundo fascinante de la electrosíntesis orgánica. En los ejemplos he elegido dos que por su impacto e importancia a nivel industrial pueden resultar de mucho interés.

#### La electrosíntesis apareada de para-ter-butil-benzaldehído (TBA) y Ftalida.

Las síntesis apareadas, es decir donde se aprovechan las dos reacciones que ocurren en los electrodos, son los mejores ejemplos de la potencialidad de aprovechamientos de recursos energéticos en una reacción electroquímica. En estas síntesis se ahorra energía al emplear la reacción electroquímica que se lleva a cabo en ambos electrodos, con lo que el rendimiento

Faradico ( $rF = \text{mol producida/mol de electrones} \times 100$ ), supera el 100 % y puede llegar en un proceso ideal a ser del 200%. La producción electroquímica desarrollada por BASF en 1999 de para-ter-butil-benzaldehído (TBA) y ftalida, a partir de la oxidación del para-ter-butiltolueno y la reducción del éster metílico del ácido ftálico, es uno de los pocos procesos apareados que se han llevado a escala industrial. El proceso se representa en la Figura 9.



**Figura 9.** Procesos electroquímicos involucrados en la celda de electrólisis apareada para la producción de TBA y Ftalida

El proceso catódico substituyó la reacción de hidrogenación catalítica del éster metílico del ácido ftálico, que requería hidrógeno en altas presiones y catalizadores costosos que la mayor parte de las veces no eran posible de reciclar. Si la reacción catódica no se hubiera aprovechado, el proceso de obtención de TBA no hubiera sido rentable y además se hubiera generado hidrógeno en la celda. Este subproducto además de ser explosivo, se tiene que incinerar al no ser de la pureza suficiente como para ser recuperado para su comercialización. También se evita la producción de desechos que serían producidos por el cátodo, lo que implicaría el aumento en los costos al tenerlos que tratar. Por ello el acoplamiento de un proceso de síntesis en este electrodo permitió generar un compuesto de alto valor agregado como es la ftalida y evitar desechos. Los dos productos obtenidos se recuperan por procesos sencillos de separación, el TBA se destila y la ftalida se cristaliza del medio de electrólisis.

Debido a la estequiometría del proceso, se produce una mol de TBA por mol de ftalida, lo cual a nivel industrial es riesgoso si uno de los productos deja de ser de interés comercial. El proceso electroquímico es lo suficientemente flexible para adaptarse a las nece-

sidades del mercado, ya que rápidamente se puede evitar la producción de ftalida simplemente dejando de adicionar el éster metílico del ácido ftálico. La planta de BASF en Ludwigshafen Alemania, es una de las pocas en el mundo equipadas con reactores electroquímicos que producen anualmente diversos químicos en ellos. La síntesis simultánea de TBA y ftalida es más que una reacción apareada que genera productos de valor comercial, comenta el descubridor e implementador del proceso Dr. H. Pütter, "esta reacción tiene un efecto sinérgico ya que además aprovecha el metanol que se libera en el cátodo para servir como la fuente de oxígeno para la oxidación. De esta forma tan elegante se evita el tener que adicionar y dosificar el metanol ya que este se produce en la cantidad exacta que se requiere". El mismo investigador es optimista sobre el futuro de la electrosíntesis orgánica y comenta "en cada planta industrial se tienen cientos de metros cuadrados de electrodos sin utilizar que constituyen las paredes de los reactores de síntesis. Esto nos deja mucho espacio para la imaginación".

### Síntesis electroquímica de nitrosobencenos en celda de flujo redox

Los compuestos nitroso son interesantes por las propiedades biológicas que estos presentan, pero además en síntesis orgánica se pueden aprovechar para la construcción de heterociclos nitrogenados. La síntesis de nitrosobencenos (Ph-NO **(c)**) desde el punto de vista químico es difícil de realizar. Dos procesos son los más empleados para obtener estos compuestos: la oxidación de anilinas y la reducción del nitroben-

no (Ph-NO<sub>2</sub> **(a)**) a fenilhidroxilamina (Ph-NHOH **(b)**) con posterior oxidación al nitrosoaromático (Ph-NO **(c)**) Figura 10. El principal problema de esta última ruta de síntesis es la producción de derivados azoxy **(d)**, provenientes de la reacción entre el nitroso y la hidroxilamina que se encuentran presentes durante la síntesis. Por lo tanto si se quiere emplear esta ruta será necesario que la hidroxilamina se oxide rápidamente y que el derivado nitroso generado no esté en contacto con la hidroxilamina.

La solución a este problema se encontró al emplear una celda de flujo con electrodos tridimensionales (fieltros) de carbón contiguos y de polaridad contraria. Esta disposición permite realizar en la misma celda de electrólisis dos reacciones electroquímicas. En el primer electrodo que se comporta como cátodo, se realiza la reducción del Ph-NO<sub>2</sub> y en el segundo que se comporta como ánodo, se oxida la Ph-NHOH al Ph-NO (Figura 11).

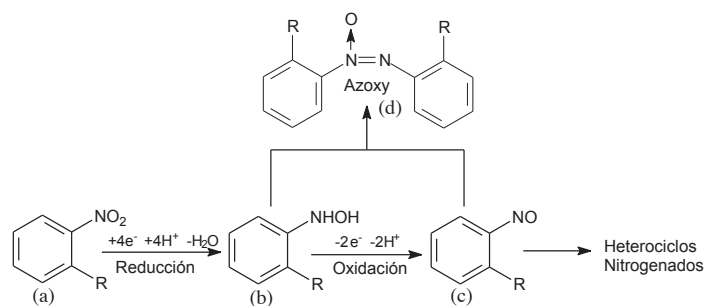


Figura 10. Esquema de la obtención química de compuestos nitroso aromáticos.

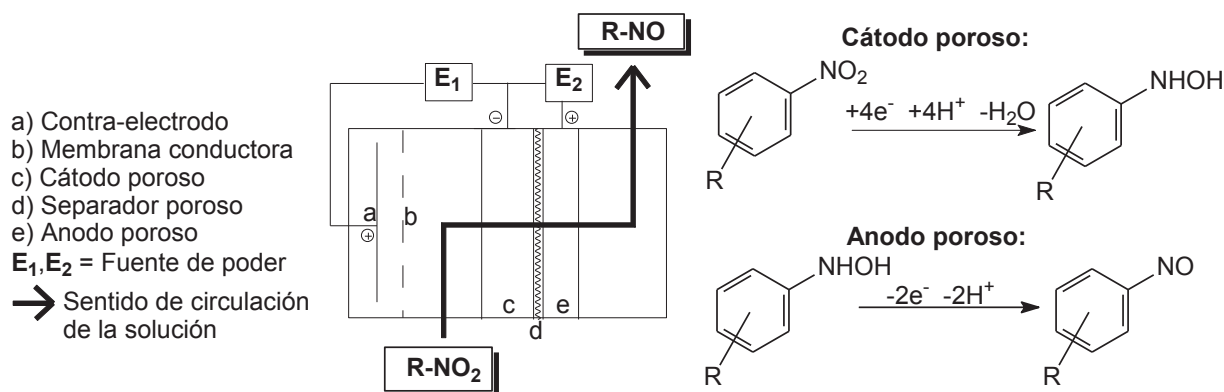
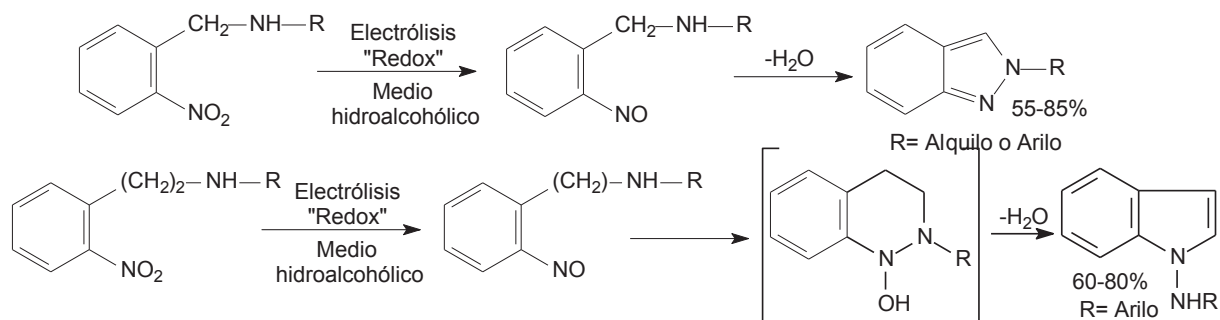


Figura 11. Esquema de la síntesis electroquímica de compuestos nitroso en celda de flujo redox

Con esta técnica se obtienen en un solo paso por la celda de la solución electrolítica que contiene el nitrobencono de partida, los nitrosobencenos en rendimientos superiores al 90% evitando los compuestos azoxy. La versión de planta piloto de esta celda permite obtener aproxima-

damente 10 Kg por hora de producto electrolizado. Esta es hoy en día la mejor técnica para obtener al Ph-NO a partir del Ph-NO<sub>2</sub>. Con esta técnica se han podido sintetizar eficientemente compuestos heterocíclicos nitrogenados como los que se ejemplifican en la Figura 12.



**Figura 12.** Aplicación de la celda de flujo redox a la electrosíntesis de compuestos heterocíclicos

#### 4. Conclusión

En estos tiempos de búsqueda de reacciones ecológicas para la transformación de compuestos orgánicos, la electroquímica presenta un gran potencial de aplicación. Los problemas a que se había enfrentado el electroquímico orgánico están siendo resueltos gracias a la interacción de diversas áreas como la de los materiales, la química teórica y la electrónica. Las diversas

aplicaciones industriales que han sido desarrolladas por las empresas han dado pie a un mayor número de investigaciones en esta área. Los dos ejemplos aquí expuestos nos permiten darnos una idea del valor de esta técnica, la cual es muy poco conocida por el químico orgánico sintético. Espero que esta pequeña introducción despierte la curiosidad de estos científicos y que descubran el potencial que tiene en su trabajo.

#### Referencias

- Steckhan E., et-al. (2001) Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic synthesis. *Chemosphere* 43, 63-73.
- Volke J., Liska F. (1994) *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin.
- Shono T. (1991) *Electroorganic Synthesis*, Academic Press, New York.
- Baizer M. M., Lund H. Eds. (1991) *Organic Electrochemistry*, 3a ed. Dekker, New York.
- Tallec A. (1985) *Electrochimie organique, Synthèses et mécanismes*, Masson, Paris.
- Coeuret F. (1992) *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*. Reverté, Barcelona.
- Innovation Awards BASF awarded in 1999 for the simultaneous electrosynthesis of phthalide and TBA.
- Ohno, H., Ed. (2005) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley Interscience, Hoboken, NJ.
- Frontana-Uribe B. A., Moinet C. (1998) 2-Substituted Indazoles From Electrogenerated Ortho-nitrosobenzylamines. *Tetrahedron* 54, 3197-3206.
- Frontana-Uribe B. A., Moinet C., Toupet L. (1999) N-Substituted-1-Aminoindoles From Electrogenerated N-Substituted-2-(Ortho-Nitrosophenyl)-Ethylamines. *European Journal of Organic Chemistry*, 419-430.
- Nieto-Mendoza E., Guevara Salazar J. A., Ramírez-Apan M. T., Frontana-Uribe B. A., Cogordan J. A., Cárdenas J. (2005) Electro-oxidative Transformation of Hispanolone and Anti-inflammatory Activity of the Obtained Derivatives. *Journal of Organic Chemistry* 70, 4538-4541.
- Palma A., Frontana-Uribe B. A., Cárdenas J. (2009) Comparative study of the N-isobutyl-(2E,6Z)-dodecadienamide chemical and electrochemical synthesis. *Green Chemistry* 11, 283-293.
- Frontana-Uribe B. A., Little, R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. (2010) Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. *Green Chemistry* 12, 2099-2119.
- Waldvogel S. R., Elsler B. (2012) Electrochemical synthesis on boron-doped diamond. *Electrochimica Acta* 82, 434-443.
- Espinoza-Montero P. J., Vasquez-Medrano R., Ibanez J. G., Frontana-Uribe B. A. (2013) Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BDD Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 160, G3171-G3177.

## Electrodepósitos de Poli-3,4-etilendioxitiofeno sobre electrodos transparentes de Oxido de Indio y Estaño. Control del Espesor y Morfología.

ALEX PALMA-CANDO<sup>1</sup>, MARGARITA RIVERA-HERNÁNDEZ<sup>2</sup>, BERNARDO FRONTANA-URIBE<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM Carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Campus "San Cayetano", San Cayetano-Toluca, 50200, Estado de México, México.

<sup>2</sup> Instituto de Física UNAM, México DF.

\*Correspondencia: bafontu@unam.mx

Recibido: 25 de abril de 2012 / Aceptado: 05 de octubre de 2013

### Resumen

El presente estudio fue llevado a cabo con el motivo de obtener una curva que relacione la absorbancia ( $A$ ) ( $\lambda = 700$  nm) con el espesor ( $L$ ), obtenido directamente con la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo oscilante, de películas de poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) depositado sobre electrodos transparentes de óxido de indio y estaño (ITO) mediante la técnica electroquímica de cronoamperometría (CA) a partir de una solución de EDOT 5 mM / Perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 0.1M en acetonitrilo anhidro (AN). Se determinó el intervalo de absorbancia donde se tienen espesores de PEDOT sobre ITO, requeridos para utilizarse como capa extractora de huecos en celdas orgánicas solares (OPVd) entre 30 y 60 nm. Se encontró que valores de  $A$  entre 0.1 a 0.2 dan como resultado películas de PEDOT del espesor requerido. La morfología de los distintos depósitos de PEDOT también fue analizada.

**Palabras clave:** PEDOT, ITO, espectrofotometría UV-vis, espesor, morfología, AFM.

## Electrodeposits of poly-3,4-ethylenedioxythiophene on indium tin oxide transparent electrodes. Thickness and morphology control

### Abstract

The current study was carried out in order to find a relation between absorbance ( $A$ ) ( $\lambda = 700$  nm) and thickness ( $L$ ) for deposits of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) on transparent electrodes of indium tin oxide (ITO). The thickness was directly measured by atomic force microscopy (AFM) in tapping mode. The films were electro-deposited by chronoamperometry (CA) from 5 mM EDOT solution in acetonitrile anhydrous (AN). 0.1 M Tetra-butylammonium perchlorate (TBAP) was used as a supporting electrolyte. The absorbance range with a thickness between 30 and 60 nm was determined for PEDOT films. These types of films are suitable as hole extraction layers in organic photovoltaic devices (OPVd). It was found for absorbance values from 0.1 to 0.2, it has PEDOT films of required thickness. Also, the morphology of the electropolymers was determined by tapping AFM.

**Key words:** PEDOT, ITO, UV-vis spectroscopy, thickness, morphology, AFM.

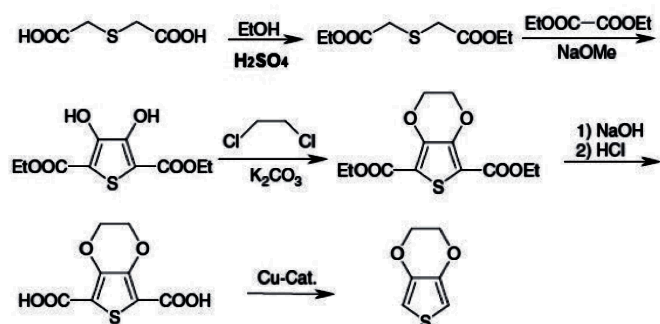
### 1. Introducción

El poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) durante las pasadas dos décadas ha sido intensamente estudiado debido a su alta conductividad y excelente estabilidad [1], además, en su estado dopado tiene muy buena transparencia en la región UV-vis, por lo que se lo

ha adoptado como el material extractor de huecos en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVd) en forma de PEDOT:PSS. La electropolimerización en solventes orgánicos elimina el problema de introducir material aislante (PSS) en la película conductora, resultando en el

aumento de la eficiencia de la celda [2]. Otra ventaja de la electropolimerización, es el fácil control sobre el espesor (que deberá estar dentro de un intervalo de 30-60 nm para su uso en OPVd) [3], la morfología (que tiene un gran impacto en el área de contacto con la capa activa de OPVd) y la conductividad (manipulando el estado de dopaje) del depósito al controlar las distintas variables electroquímicas.

Una descripción detallada de la síntesis para el ácido 3,4-etilendioxitiofeno-2,5-dicarboxílico fue hecha por Gogte *et al.* en 1967. La descarboxilación de este intermediario llevó al EDOT y desde su introducción dentro de la química de los polímeros intrínsecamente conductores (ICPs) su producción industrial ha sido basada en la ruta de Gogte con cambios menores utilizando descarboxilación con catalizadores de cobre en el último paso [4].



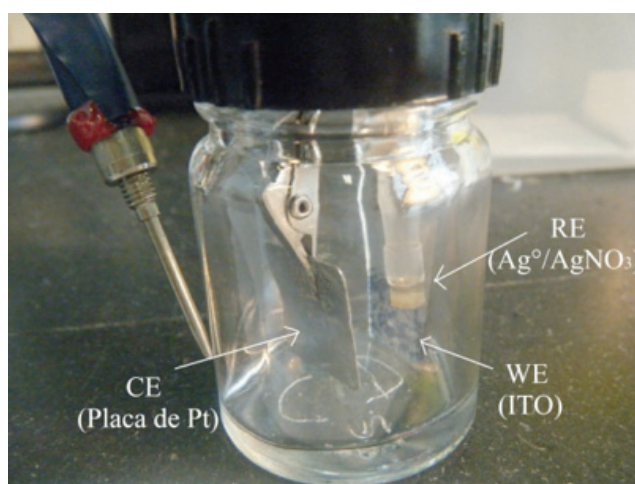
**Figura 1.** Síntesis de EDOT partiendo del oxalato de dietilo y del tiodiglicolato de dietilo

Para crear películas de PEDOT de interés para dispositivos prácticos, al menos cuatro diferentes métodos han sido empleados. Uno de ellos es la polimerización por vía electroquímica, donde el PEDOT puede ser fácilmente depositado sobre superficies conductoras (e.g. Pt, carbón vítreo, ITO, etc.) usando distintas técnicas electroquímicas. Tanto el agua como el acetonitrilo e inclusive ciertos líquidos iónicos orgánicos han demostrado ser útiles como solventes para la deposición electroquímica de PEDOT.

La deposición electroquímica puede ser hecha bajo corriente constante (método cronopotenciométrico), bajo potencial constante (método cronoamperométrico) o también mediante barridos cíclicos de potencial (método ciclo voltamperométrico) al alcanzar un valor

de potencial de oxidación donde el monómero genera radicales catión que a su vez polimerizan [5].

Las reacciones de electropolimerización usualmente se realizan en una celda de tres electrodos conectado a un potenciostato/galvanostato. Este arreglo consiste en un recipiente que permite la salida de gases del sistema, el ingreso de los reactantes, pero además, suficiente espacio para un electrodo de trabajo (WE) donde ocurre la reacción de interés, un contraelectrodo (CE) a través del cual circula la corriente y un electrodo de referencia (RE) respecto al cual se mide el potencial aplicado al electrodo de trabajo. La solución introducida en la celda de tres electrodos incluye al menos un disolvente apropiado para el electrolito soporte, que garantiza la conductividad del medio, como también de un monómero adecuado.



**Figura 2.** Celda de tres electrodos utilizada para la deposición de PEDOT sobre ITO

Los requerimientos experimentales no son extremos, se puede trabajar a temperaturas y presiones ambientales. La condición experimental más restrictiva es el requerimiento de una atmósfera inerte, en estos casos se logra con burbujeo directo de nitrógeno o argón puros (previamente humedecidos con el solvente utilizado para evitar cambios en la concentración) a la solución, por varios minutos, para desplazar al oxígeno disuelto.

La electropolimerización de PEDOT fue llevada a cabo en primer lugar por Dietrich en 1994 [6], y en los últimos años ha surgido el interés como un método alternativo a la deposición de películas por recubrimiento (e.g., inmersión, centrifugado, etc.).

Además se ha mostrado que las características electroquímicas de películas de PEDOT electrodepositado son mucho mejores que las de PEDOT:PSS usado comúnmente en las OPVd [7], ya que este último incorpora material aislante PSS a la película conductora.

La necesidad de desarrollar fuentes de energía renovables a bajo costo ha introducido el potencial de obtener métodos baratos y sencillos de producir energía a partir de la luz solar con la ayuda de las OPVd. Un tipo de OPVd es el llamado dispositivo de heterounión en masa (BHJ-OPVd), en el que se utiliza un sustrato conductor transparente, ITO generalmente, como ánodo y sobre este una capa de PEDOT, obtenido vía química

o electroquímicamente. Esta capa de PEDOT:PSS (clásicamente utilizada) mejora la calidad de la superficie del electrodo de ITO (e.g. aumentando el tiempo de vida del dispositivo, reduciendo la probabilidad de cortos) así como facilita la extracción de huecos (Fig. 3). Por otra parte, la función trabajo de este electrodo puede ser modificado por reacciones redox químicas o electroquímicas de la capa de PEDOT. Mezclar polímeros conjugados (e.g. P3HT, MDMO-PPV, etc.) con aceptores de electrones (e.g. fullerenos), es una muy eficiente vía para romper excitones fotoexcitados en portadores de carga libres (electrones y huecos). Por último un contacto metálico de aluminio evaporado, como cátodo, es colocado para cerrar el circuito [8].

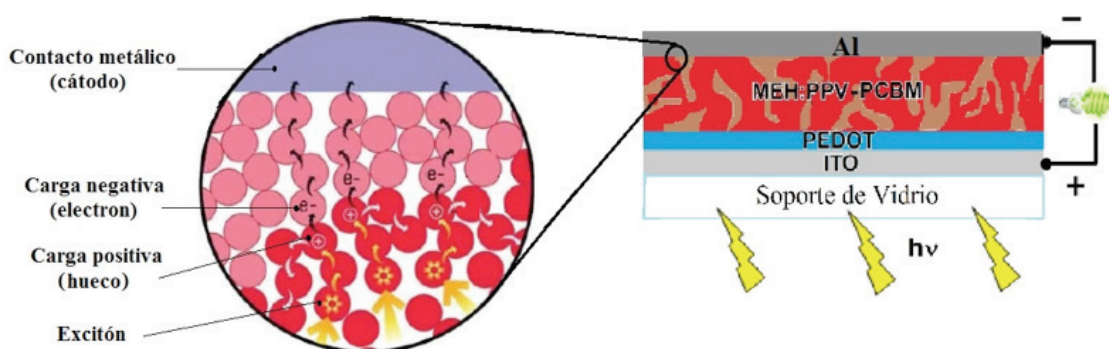


Figura 3. Esquema de una BHJ-OPVd y proceso de separación y extracción de electrones y agujeros.

Se ha mostrado que al controlar el espesor, se controla en parte la morfología de la película de polímero, misma que tiene gran impacto en la eficiencia de una OPVd [2], observándose que las mejores propiedades conductoras se tienen a espesores de 30 a 60 nm (en algunos casos hasta 100 nm), para su uso en OPVd [2,3,7,9,10]. Con espesores de este orden se tiene una capa de PEDOT en contacto con el electrodo de ITO totalmente densa y una superficie rugosa, pero de gránulos pequeños ( $\pm 10$ nm) previniendo así cortos circuitos en la OPVd [2]. Además, se ha observado que es posible relacionar el espesor de las películas de PEDOT (obtenidas generalmente por métodos como SEM o perfilométricos los mismos que nos dan una medida directa del grosor pero son algo complicadas sus mediciones y/o conllevan mucho tiempo en las lecturas) con la absorbancia UV-vis [2] a una cierta longitud de onda, siendo esta última una técnica muy fácil, rápida y económica.

El espesor (y a su vez la morfología) de una película se la puede medir directamente con la técnica de AFM, al hacer un escalón en la película (e.g., con la ayuda de una navaja), y hacer una medición en dicha zona [11]. Mientras que la curva de absorbancia se la puede obtener en un espectrofotómetro UV-vis, debido a la buena transparencia del PEDOT en su estado dopado.

## 2. Parte experimental

### 2.1 Limpieza de los electrodos de ITO

Todos los electrodos de ITO nuevos (KINTEC, 10 ohm/sq, Polished grade, 25x10x1.1mm) fueron inicialmente limpiados con un trapo suave empapado con solución acuosa de Tritón X-100 (1:100), y subsecuentemente limpieza ultrasónica en soluciones sucesivas de Tritón X-100, agua destilada, etanol y EDTA 1mM (pH=13) por 10 min cada una, enjuagando con abun-

dante cantidad de agua destilada después de cada paso. En diversos ensayos se reutilizó los electrodos de ITO, previamente depositados con PEDOT, recuperándolos con la ayuda de un pedazo de algodón empapado con clorobenceno, se frotó firmemente al electrodo hasta remoción total del mismo, se enjuagó con acetona y se secó, para finalmente aplicar el procedimiento de limpieza previamente indicado. Tanto las propiedades ópticas como las electroquímicas fueron monitoreadas, observándose la no existencia de cambios sustanciales en estos electrodos recuperados al compararlos con los de un electrodo nuevo y limpio.

## 2.2 Depósito de PEDOT/CIO<sub>4</sub><sup>-</sup> sobre ITO mediante CA

Se preparó una solución de EDOT (ALDRICH, PM=142.15g/mol, d=1.334g/cm<sup>3</sup>) 5mM/ TBAP (FLUKA, ≥ 99% pureza, PM=341.92 g/mol) 0.1M en AN anhidro (SIGMA-ALDRICH, 99.8% pureza) bajo atmosfera de N<sub>2</sub> (INFRA Ultra alta pureza 99.999%, burbujeo por 10 min) a 25°C (con la ayuda de un baño térmico). La solución se prepara dentro de una celda de 3 electrodos (como la mostrada en la Fig. 2) en atmosfera de N<sub>2</sub>, teniendo como WE: ITO (área de depósito ≈ 1.5x1.0 cm), CE: placa de Pt (área de 1.8x1.0 cm), paralelamente dispuestos a una distancia de 1.5 cm, y RE: Ag<sup>0</sup>/AgNO<sub>3</sub> (AgNO<sub>3</sub> 0.01 M/ TBAP 0.1 M en AN, 0.47 V vs. ENH). Con la ayuda de un potenciostato BAS100W se aplicó la técnica electroquímica CA, teniendo como parámetros: Potencial inicial, E<sub>i</sub>=-1400 mV (aplicado por 6s antes de la medición), potencial de oxidación, E<sub>ox</sub>=1311 mV, y tiempos de pulso de 1, 2, 2.5, 3.5, 4.5, 5, 10, 20 y 30 s. Finalmente el electrodo depositado con polímero se enjuagó con AN, se secó con una corriente de N<sub>2</sub> y se lo guardó en viales herméticos con atmosfera inerte hasta posterior medición del espectro UV-vis y espesor en AFM. Los experimentos se repitieron por triplicado de manera aleatoria en ensayos independientes.

## 2.3 Medición del espectro UV-vis para películas de PEDOT/CIO<sub>4</sub><sup>-</sup> sobre ITO

Los electrodos de ITO:PEDOT/CIO<sub>4</sub><sup>-</sup> en su estado oxidado a 1311 mV, se introdujeron en una celda adaptada para un espectrofotómetro UV-vis (THERMO SCIENTIFICGENESYS 10S UV-vis) y se corrió el espectro de 300 a 1100 nm para cada uno de los depósitos

obtenidos a distintos tiempos de depósito, se registró el valor de absorbancia a longitud de onda de 700 nm para relacionarlo posteriormente con el espesor de las películas obtenidas por mediciones de AFM.

## 2.4 Medición del espesor de las películas de PEDOT/CIO<sub>4</sub><sup>-</sup> sobre ITO mediante AFM en modo oscilante.

Con la ayuda de un equipo de AFM (JEOL JSPM 4210 Scanning Probe Microscope) en modo oscilante con un escáner de 80x80 μm se realizaron las mediciones de los espesores de los depósitos de PEDOT/CIO<sub>4</sub><sup>-</sup> sobre ITO. Para tal efecto, se realizó un corte transversal en los electrodos con la ayuda de una navaja de acero inoxidable e inmediatamente se llevó al equipo de AFM con el propósito de medir la altura del escalón formado. Se empezó observando el depósito con un campo de 50 μm<sup>2</sup> hasta encontrar el escalón, luego de esto se realizó una ampliación a 20 μm<sup>2</sup> a la zona de interés. Las imágenes se procesaron para obtener varios perfiles de la película y con esto alturas del depósito estudiado (utilizadas en el análisis estadístico) y la imagen 3D de la morfología del electropolímero.

## 3. Resultados y discusión

El primer estudio que se debe realizar para cualquier electropolimerización consiste en encontrar tanto la ventana de electroactividad del medio (VE) como la ventana de trabajo de electropolimerización (VT). Para lo primero, se utiliza la celda de tres electrodos y una solución libre de monómero, se realizan CV empezando con un intervalo de potencial pequeño (e.g., de -500 mV hasta 500 mV) y se va incrementando el potencial hacia cada lado con el fin de encontrar las barreras de reducción y oxidación de nuestro medio de trabajo. Luego de esto se añade el monómero con el cual se piensa trabajar (EDOT 5mM) y según el intervalo de potencial hallado previamente se corren CV con la finalidad de observar el comportamiento de nuestro monómero dentro de estos límites y de esta manera poder establecer los potenciales con los cuales podemos trabajar.

La siguiente figura muestra tanto la VE como la VT para el sistema utilizado en nuestro estudio:



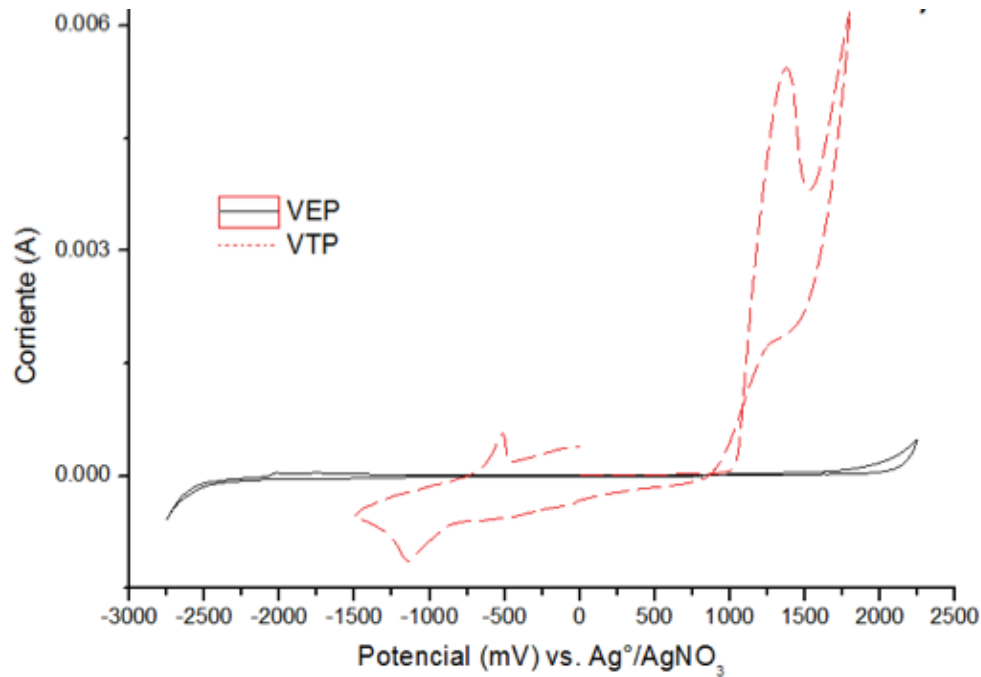


Figura 4. VE para sol. TBAP 0.1 M en AN y VT para sol. EDOT 5mM/TBAP 0.1 M en AN.

La VE es de más o menos 4.5 V. La forma del primer CV muestra el típico comportamiento con un muy rápido incremento de la corriente anódica en el pico de oxidación del monómero [12] y observándose claramente el cruce de la curva en el barrido inverso debido al llamado "nucleation loop" que se origina por la nucleación del monómero sobre el electrodo desnudo [13]. Además, se tiene un potencial de pico de alrededor 1.375 V vs.  $\text{Ag}^+/\text{AgNO}_3$  ( $\text{AgNO}_3$  0.01 M/ TBAP 0.1 M en AN, 0.47 V vs ENH).

Una vez que se conoció el comportamiento electroquímico de nuestro sistema se procedió a realizar los depósitos de  $\text{PEDOT}/\text{ClO}_4^-$  sobre ITO mediante CA, con el fin de obtener la relación entre absorbancia a  $\lambda = 700$  nm y espesor (se tomó el valor de absorbancia a esta longitud de onda, debido a que se presenta un hombro en el espectro UV-vis del depósito en esta región, teniendo una buena correlación entre el espesor y la absorbancia a dicha longitud de onda). El espectro UV-vis de depósitos de  $\text{PEDOT}/\text{ClO}_4^-$  tiene la siguiente forma, idéntica a las reportadas en la literatura [2].

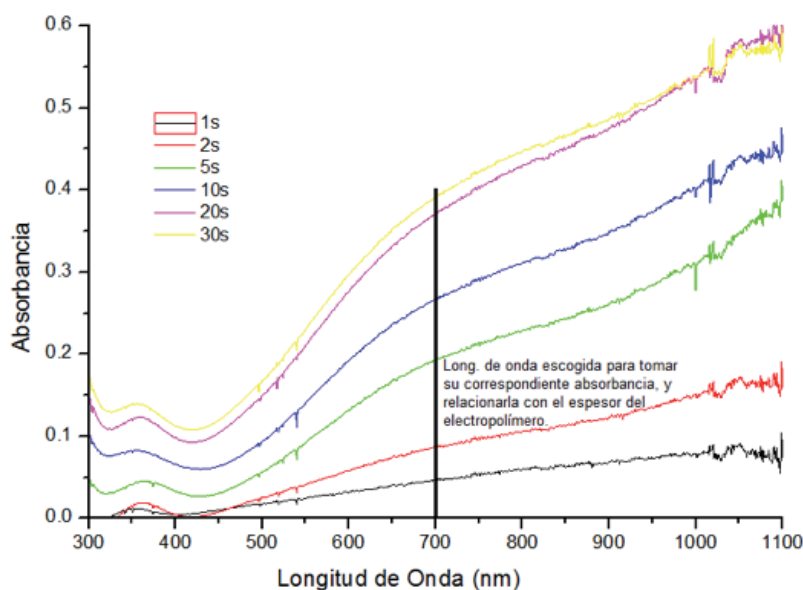
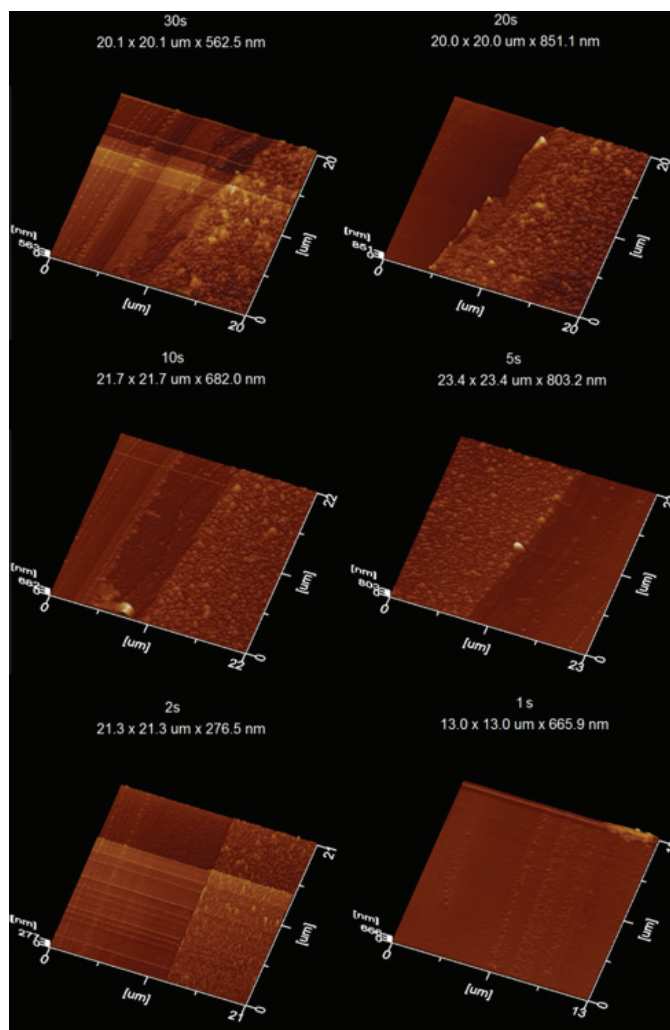


Figura 5. Espectros UV-vis de depósitos de  $\text{PEDOT}/\text{ClO}_4^-$  por CA a distintos tiempos de pulso.

Con la técnica de AFM en modo oscilante se halló el espesor de cada depósito y se observó la morfología de los depósitos de PEDOT/ $\text{ClO}_4^-$  sobre ITO a los distintos tiempos de pulso. Como se puede observar en la Fig. 6, la topografía para todos los depósitos muestra forma de gránulos típico de los depósitos de PEDOT teniendo como solvente AN [3,7]. Se sabe que para tener la mayor eficiencia de conversión energética, el depósito de capa extractora de huecos debe ser densa (sobre el ITO) pero a su vez presentar la mayor área de superficie posible en contacto con la capa activa, por lo que la topografía que presentan estas películas de PEDOT contribuye al buen contacto de las capas. Un problema se presenta cuando el tamaño de

los cúmulos es demasiado grande ( $> 100 \text{ nm}$ ), ya que se puede presentar cortos en la celda, disminuyendo así la PCE. Se puede establecer que a tiempos altos de depósito, 30 s se tiene formación de cúmulos anchos y demasiado altos ( $\pm 200 \text{ nm}$ ) que podrían ocasionar cortos en la OPVd. A tiempos cortos de depósito, 1 s se puede observar un depósito poco denso y poco homogéneo, que de igual manera no presentaría un buen desempeño. A tiempos intermedios, 5 s se puede observar una capa densa de PEDOT pero a su vez una superficie muy rugosa la misma que tiene alturas  $< 100 \text{ nm}$ , presentando condiciones ideales para su uso como capa extractora de huecos en OPVd.



**Figura 6.** Imágenes 3D de AFM en modo oscilante de depósitos de PEDOT/ $\text{ClO}_4^-$  sobre ITO, obtenidos mediante CA utilizando diversos tiempos de pulso.

A partir de estos resultados iniciales se pudo establecer que el espesor requerido para obtener depósitos de 30 a 60 nm se hallaba a tiempos de pulso por debajo de 5 s (espesor de  $60.2 \pm 11.9$  nm), por lo que se realizó nuevos depósitos a tiempos menores, 2.5, 3.5 y 4.5 s.

El análisis de altura de escalón y la morfología para los últimos depósitos se muestran en la Fig. 7. Los depósitos presentan una capa densa pero rugosa, con altura de cúmulos de  $\pm 80$  nm, y el espesor de las películas dentro del intervalo requerido de 30 a 60 nm.

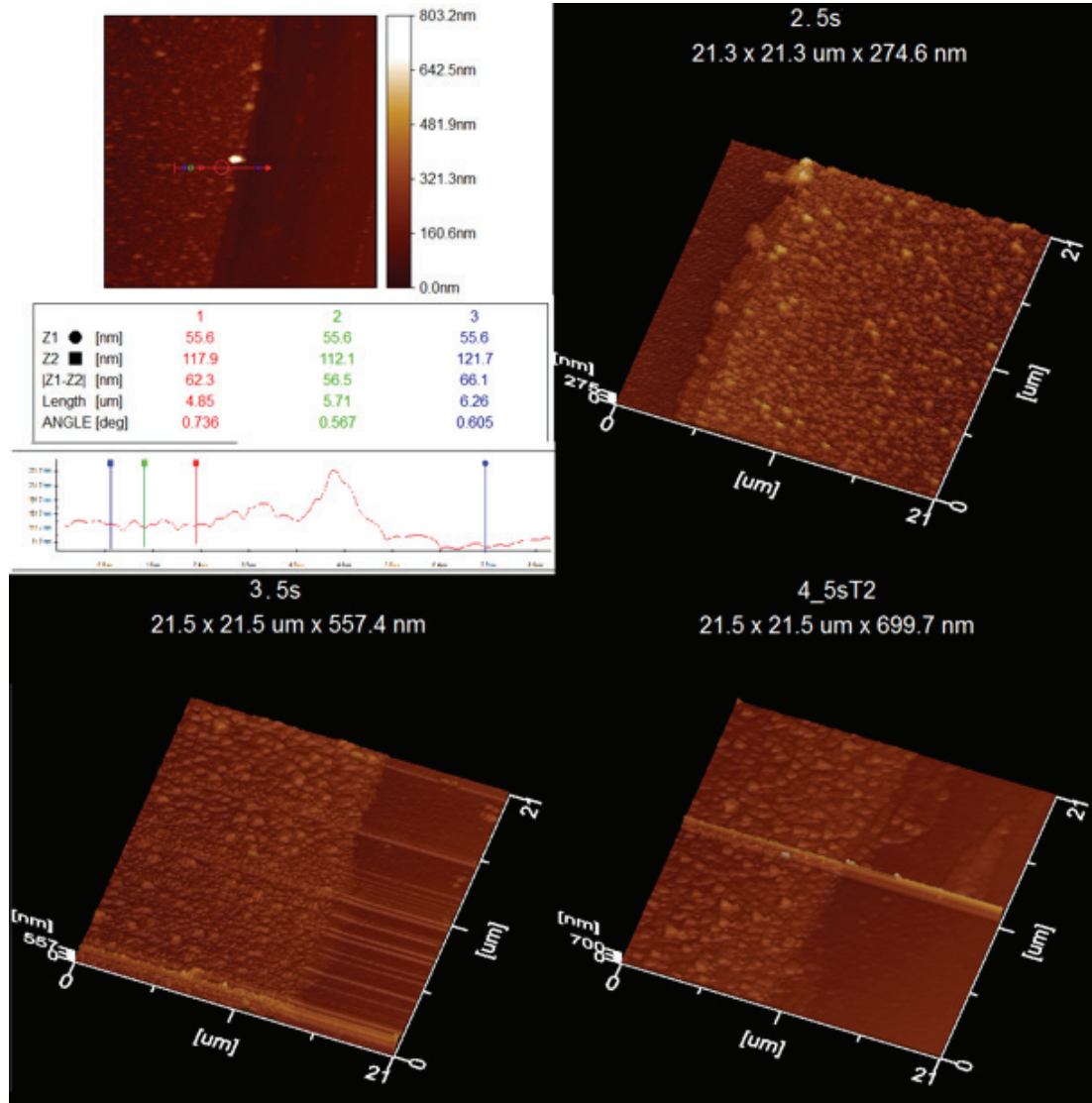
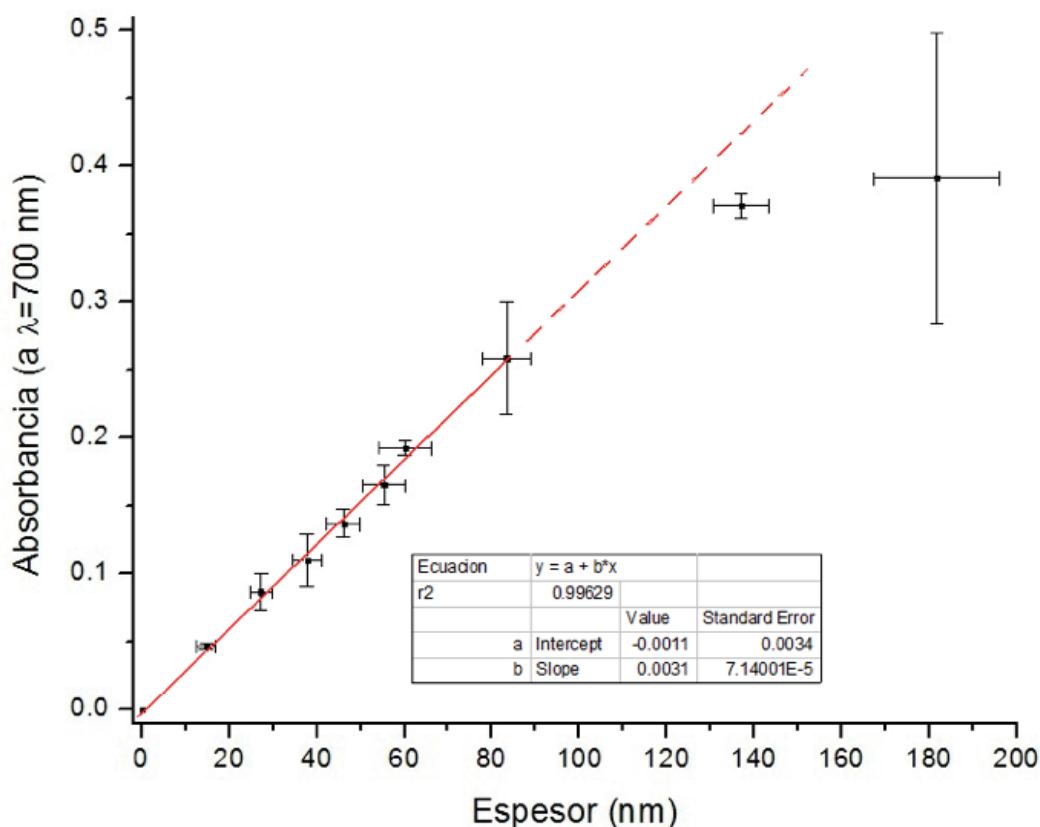


Figura 7. Imágenes de AFM en modo oscilante para depósitos a tiempo intermedios, y análisis de escalón para un depósito PEDOT/ $\text{ClO}_4^-$  de 5 s.

Con el análisis estadístico de los resultados obtenidos de absorbancia mediante espectrofotometría UV-vis y de los espesores con la ayuda de mediciones de AFM

en modo oscilante, se pudo obtener la siguiente relación válida para espesores menores a 100 nm, como se observa en la Fig. 8b:

$$\text{Absorbancia} = -0.0011 + 0.0031\text{Espesor} \quad (1)$$



**Figura 8.** Absorbancia ( $a \lambda = 700 \text{ nm}$ ) en función del espesor de películas de PEDOT/ $\text{ClO}_4^-$  sobre ITO depositadas mediante CA a tiempos de pulso de 1 a 30 s con  $\alpha = 0.05$  y regresión lineal para tiempos de pulso de 1 a 10 s.

Se puede establecer para películas de PEDOT/ $\text{ClO}_4^-$  sobre ITO depositadas por CA, a absorbancias de 0.1 a 0.2 se tiene espesores dentro del intervalo requerido de 30 a 60 nm, útiles como capa extractora de huecos en OPVd. La mayor importancia de esta relación radica en la facilidad con que se puede establecer el espesor de una película de PEDOT/ $\text{ClO}_4^-$  (dopada a 1311 mV vs.  $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$ ) obtenida por CA, teniendo únicamente la absorbancia de la misma a  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , con buena exactitud, evitando de esta manera el uso de técnicas más complejas, a veces poco disponibles y demandantes de tiempo como son SEM o perfilométricas.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha podido determinar una ecuación que relaciona la absorbancia de películas de PE-

DOT/ $\text{ClO}_4^-$  sobre ITO, obtenidas mediante CA, con el espesor de las mismas de grosores útiles para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos. También se determinó que la morfología que presentan las películas con espesores dentro de 30 a 60 nm, sería la más adecuada para su aplicación en BHJ-OPVd ya que se tiene una capa densa con una superficie muy rugosa pero de tamaño de cúmulos  $< 100 \text{ nm}$ .

#### Agradecimientos

Al Ing. Mario Monroy por su colaboración en la obtención de las imágenes en el equipo de AFM del Instituto de Física de la UNAM. A. Palma-Cando quiere agradecer al Gobierno de México y la Secretaria de Relaciones Exteriores por el otorgamiento de la beca No. 7446.

## Referencias

- [1] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12(7), 481-494.
- [2] Nasybulin, E., Wei, S., Cox, M., Kymissis, I., & Levon, K. (2011). Morphological and Spectroscopic Studies of Electrochemically Deposited Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Hole Extraction Layer for Organic Photovoltaic Device (OPVd) Fabrication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(10), 4307-4314.
- [3] Armstrong, N. R., Carter, C., Donley, C., Simmonds, A., Lee, P., Brumbach, M., . . . Yoo, S. (2003). Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 445(2), 342-352.
- [4] Reuter, K., Kirchmeyer, S., & Elschner, A. (2009). PEDOT – Properties and Technical Relevance. In I. F. Perepichka & D. F. Perepichka (Eds.), *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*: Wiley.
- [5] Inzelt, G. (Ed.) (2008) *Electrochemical Dictionary*. Springer.
- [6] Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G., & Jonas, F. (1994). Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369(102), 87-92.
- [7] Lee, H. J., Lee, J., & Park, S.-M. (2010). Electrochemistry of Conductive Polymers. 45. Nanoscale Conductivity of PEDOT and PEDOT:PSS Composite Films Studied by Current-Sensing AFM. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(8), 2660-2666.
- [8] Günes, S., Neugebauer, H., & Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 107(4), 1324-1338.
- [9] Rider, D. A., Harris, K. D., Wang, D., Bruce, J., Fleischauer, M. D., Tucker, R. T., . . . Buriak, J. M. (2008). Thienylsilane-Modified Indium Tin Oxide as an Anodic Interface in Polymer/Fullerene Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(2), 279-288.
- [10] Pringle, J. M., Armel, V., & MacFarlane, D. R. (2010). Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 46(29), 5367-5369.
- [11] Wakizaka, D., Fushimi, T., Ohkita, H., & Ito, S. (2004). Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique. *Polymer*, 45(25), 8561-8565.
- [12] Vorotyntsev, M. A., Zinivyeva, V. A., & Konev, D. V. (2010). Mechanisms of Electropolymerization and Redox Activity: Fundamental Aspects. In S. Cosnier & A. Karyakin (Eds.), *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*: WILEY-VCH.
- [13] Heinze, J., Rasche, A., Pagels, M., & Geschke, B. (2007). On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(5), 989-997.



## ARTÍCULO DE REVISIÓN

## Algunos aspectos interesantes de sistemas de humedales a escala de laboratorio y de banco en México

María Guadalupe SOTO-ESQUIVEL<sup>1</sup>, Alejandro GUIDO-ZÁRATE<sup>1</sup>, Sandra GUZMÁN-AGUIRRE<sup>1</sup>, Adriana G. MEJÍA-CHÁVEZ<sup>1</sup>, Rolando S. GARCÍA-GÓMEZ<sup>1</sup>, Thalía HUANOSTA<sup>1</sup>, Rosa Martha PADRÓN-LÓPEZ<sup>2</sup>, Jesús RODRÍGUEZ-MONROY<sup>1</sup>, Petia MIJAYLOVA-NACHEVA, Germán BUITRÓN-MÉNDEZ, Carmen DURÁN-DE-BAZÚA<sup>1\*</sup>+

<sup>1</sup>UNAM, Faculty of Chemistry, Laboratories 301, 302, 303 for Environmental Chemical Engineering and Chemistry, LECEC, 04510 Mexico D.F. Phone +(55) 56 22 53 00, Fax +(55) 56 22 53 03.

<sup>2</sup>Academic Division of Biological Sciences, UJAT, Km. 1 Carr. Villahermosa-Cárdenas Entronque Bosque de Saloya, Villahermosa, Tab., México

\*Correspondencia: mcduran@unam.mx

Recibido: 25 de enero 2013 / Aceptado: 12 septiembre 2013

## Resumen

Los países con economías emergentes como México, tanto desde el punto de vista económico como tecnológico encaran problemas de disposición de aguas residuales no tratadas o pobremente tratadas. Los humedales artificiales (HA) o construidos (HC) pueden representar una opción para sus comunidades rurales ya que integran procesos físicos, químicos y biológicos logrando la remoción de contaminantes presentes en las aguas residuales, pudiéndose utilizar una vez tratadas para uso agrícola o industrial. Se realizaron experimentos con reactores a escala de laboratorio y de banco para evaluar el papel que juegan las plantas acuáticas (*Phragmites australis*, *Typha latifolia*, *Thalia geniculata*) en la remoción de contaminantes medidos como demanda química de oxígeno soluble ( $DQO_{soluble}$ ), conductividad eléctrica (EC), nitrógeno (N) y evaluando también potenciales de oxidación-reducción o redox ( $E_h$ ),  $RA_{1,2}$ , empleando controles sin macrofitas,  $RA_{a,b}$ , todos empacados con escoria volcánica (i.e., *tezontle* en Náhuatl, la lengua azteca) con capas de diferentes granulometrías. Los reactores fueron iluminados durante 16 horas por día empleando lámparas de tubos fluorescentes con características similares a la luz natural. Ambos, los sistemas con y sin plantas se mantuvieron inundados para eliminar el ingreso de aire por convección. Se utilizó agua residual sintética preparada diariamente disolviendo sacarosa,  $(NH_4)_2SO_4$  y  $Na_3PO_4$  con una  $DQO_{soluble}$  experimental promedio de 450 mg/L. Los tiempos de residencia hidráulica (TRH) de los reactores de laboratorio fueron de 0.5 y 1 días. Los reactores a escala de banco tenían valores de TRH de 14.7 y 21 d (tasas de flujo de 10 y 7L d<sup>-1</sup>). Se tomaron muestras de agua residual a la salida de cada reactor y a las profundidades de 2, 10 y 30 cm respecto al nivel del agua de los reactores para poder observar el perfil de remoción del nitrógeno (nitrógeno total Kjeldahl, NTK), la  $DQO_{soluble}$ , la CE y los potenciales redox,  $pE_h$ , empleando metodología estandarizada para la determinación de la  $DQO_{soluble}$  y nitrógeno y para las medición de la CE y los  $pE_h$  se emplearon electrodos comerciales. Las comunidades microbianas que proliferaban en la zona radicular fueron recolectadas al terminar los experimentos. Los métodos para su evaluación fueron: (a) Preparaciones frescas, (b) Tinción diferencial y Gram y (c) Inoculaciones en medios selectivos. Se usaron para la parte (c) dos técnicas, aislamiento por cuadrantes y extensión superficial, usando diferentes cantidades de inóculo (una muestra microbiológica con un alambre de platino para el aislamiento por cuadrantes y un volumen de muestra fijo de 0.1 mL por placa para la extensión superficial. Los cultivos fueron incubados por 24 horas a 37°C. Los resultados obtenidos indican que los reactores ( $RA_{1,2}$ ) mostraron los valores más altos para la remoción de NTK (90 y 80%), 54% para  $DQO_{soluble}$  y 9.3% para la CE y los valores de  $pE_h$  presentaron un comportamiento oscilante a 10 cm de profundidad (en la zona radicular) para los reactores con planta de-

+ This paper is based on some previous research communications that have appeared in several publications: Behavior of redox potentials in artificial wetlands models: A tool for controlling its efficiency. Alejandro Guido-Zárate, Germán Buitrón, Petia Mijaylova-Nacheva, Carmen Durán-de-Bazúa. En Communicating current research and educational topics and trends in applied microbiology. Ed. A. Méndez-Vilas. Formatex. Series ISBN-13:978-84-611-9421-6. Vol. 2. ISBN-13: 978-84-611-9423-0. Badajoz, España. Pp. 594-601 (2007); Artificial wetlands performance: nitrogen removal. Carmen Durán-de-Bazúa, Alejandro Guido-Zárate, Talía Huanosta, Rosa Martha Padrón-López, Jesús Rodríguez-Monroy. Water Science & Technology-WST. 58(7):1357-1360 (2008); Pollutants removal in a lab-scale constructed wetlands model system / Remoción de contaminantes en un sistema modelo de humedales artificiales a escala de laboratorio. Alejandro Guido-Zárate, Carmen Durán-de-Bazúa. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ). 23(1):15-22 (2008); Efecto de la presencia de hidrofitas (*Typha latifolia*) sobre los potenciales redox (reducción-oxidación) en columnas empacadas a escala de laboratorio / Effect of hydrophytes (*Typha latifolia*) presence on the redox potentials (reduction-oxidation) in lab scale packed columns. María Guadalupe Soto-Esquivel, Sandra Guzmán-Aguirre, Adriana G. Mejía-Chávez, Rolando S. García-Gómez, Carmen Durán-de-Bazúa. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ). 24(1):5-11 (2009)

mostrando el efecto fotosintético en la iluminación y oscuridad, respectivamente, comparados con los reactores control ( $RA_{a,b}$ ) sin planta (38.1% para  $DQO_{soluble}$  y 4.4% para CE). El análisis de los resultados indica que estas diferencias fueron estadísticamente significativas ( $P < 0.05$ ). Los valores de  $DQO_{soluble}$  y CE disminuyen a medida que la profundidad es mayor siendo mayor la remoción de ambos parámetros a la profundidad de 10 cm para el reactor con planta resaltando la importancia de la zona radicular de la planta en la eficiencia de remoción del sistema. Las comunidades microbianas con bacterias Gram (-) fueron más abundantes en la zona radicular comparadas con los reactores control a escala de laboratorio.

**Palabras clave:** Remoción de contaminantes, nitrógeno total Kjeldahl, demanda química de oxígeno, conductividad eléctrica, potenciales redox, comunidades microbianas en la zona radicular, humedales artificiales, humedales construidos.

## Some behavioral aspects of laboratory and bench scale artificial wetlands model systems in Mexico

### Abstract

Artificial or constructed wetlands (AW or CW)) may become a feasible option for the water problems faced by emerging economies countries, such as Mexico, both from the technical and economical point of view, because they are integrated wastewater treatment systems. In them, through physical, chemical, and biological processes, pollutants can be efficiently removed from wastewaters especially in rural areas allowing its use for agricultural and/or industrial purposes. Experiments have been performed at lab and bench scales using reactors to evaluate the role played by plants (*Phragmites australis*, *Typha latifolia*, *Thalia geniculata*) in pollutants removal measured as soluble chemical oxygen demand ( $COD_{soluble}$ ), electrical conductivity (EC), nitrogen (N), and evaluating redox potentials ( $E_h$ ) too. Laboratory and bench scale reactors were built using plastic containers, 25 and 147 liters, respectively, planted with aquatic macrophytes,  $RA_{1,2}$  and its controls without macrophytes,  $RA_{a,b}$ , all packed with volcanic slag (i.e., *tezontle* in Aztec language) at different granulometry layers. The reactors were illuminated during 16 h a day using fluorescent tube lamps with natural light characteristics. Reactors were kept flooded to minimize the effect of convective oxygen transfer through air sucking. Synthetic wastewater was daily prepared by dissolving sucrose,  $(NH_4)_2SO_4$ , and  $Na_3PO_4$  rendering an approximate concentration of 450 mg  $COD_{soluble}$  /L. Hydraulic residence times (HRT) for lab reactors were 0.5 and 1 d whereas for bench scale systems were 14.7 and 21 d (flow rates of 10 and 7 L d<sup>-1</sup>). Samples of wastewaters at the inlet and outlet as well at 2, 10, and 30 cm depth from the water level were taken, and the N (total Kjeldahl nitrogen, TKN),  $COD_{soluble}$ , EC, and  $pE_h$  were determined using the standard methodology and commercial electrodes, respectively. Microbial communities proliferating in the root zone of lab reactors were assessed using (a) Fresh preparations, (b) Differential Tinctions and Gram, and (c) Inoculations in selective media. For part (c) two techniques were applied, isolation by quadrants and surface extension, using different inoculum quantities (platin wire for quadrants isolation and a fixed sample volumes of 0.1 mL per plate for the surface extension incubating during 24 hours at 37°C. Results obtained indicate that plants have a marked beneficial role ( $RA_{1,2}$ ) with removal rates of 90 and 80% as TKN, 54 y 9.3%, for  $COD_{soluble}$  and EC, and the  $pE_h$  values presented an oscillation behavior at 10 cm depth (root zone) for planted reactors demonstrating the photosynthetic effect with illumination and darkness, respectively, compared with the control reactors. The analysis of the data indicated that these differences were statistically significant ( $P < 0.05$ ). Values for  $COD_{soluble}$  and EC diminish as depth increases having the highest removal at 10 cm where the plant root system is located indicating the importance of the plant presence for the pollutants removal phenomena. Microbial communities with Gram (-) bacteria were more abundant in the root zone when compared with the control lab reactors.

**Keywords:** Pollutants removal, total Kjeldahl nitrogen, chemical oxygen demand, electric conductivity, redox potentials, root zone microbial communities, artificial wetlands, constructed wetlands.



## 1. Introduction

Constructed or artificial wetlands are based on the following fundamental principles: biochemical activity of microorganisms, the oxygen supply leaked from root plants, and a bed material who serves as a support for both microorganisms and plants, this material may operate as a filter for many particles [1-2] and ion exchange matrix as well. These elements eliminate dissolved and suspended substances in the wastewater and biodegrade the organic compounds towards its mineralization. Constructed or artificial wetlands can be employed as a complementary system in the existent treatment plant [3] to improve water quality (polishing), and can also be used as the main treatment systems for small communities [4-5].

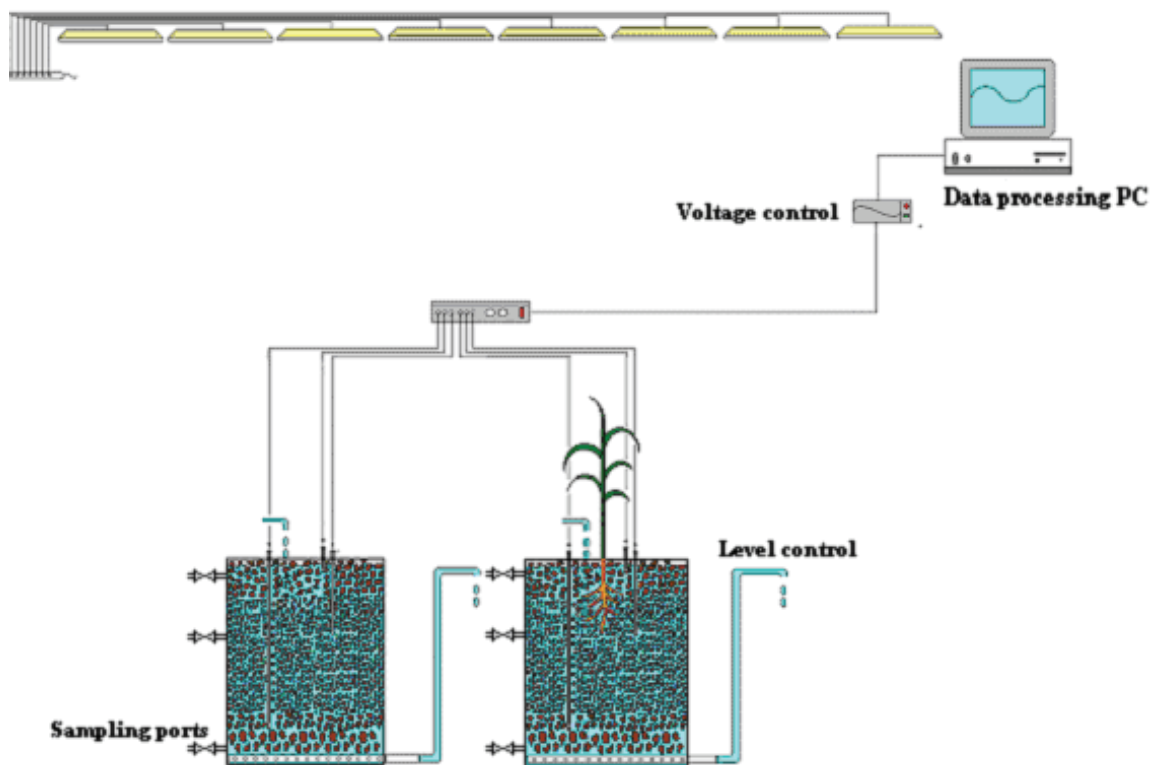
Thus, the objectives of this research were to evaluate

the performance of these systems with emphasis on the role of the hydrophytes at laboratory and bench scale using as variables soluble chemical oxygen demand, electrical conductivity removal efficiencies, reduction-oxidation potentials, and assessing the microbial communities growing on the root zone. A highlight was to follow the behavior during the night when no photosynthesis is carried out by these hydrophytes.

## 2. Materials and methods

### Laboratory-scale reactors

Laboratory-scale reactors were constructed. The reactors consisted of cylindrical plastic containers, 30 cm diameter and 35 cm height (Fig.1).



**Fig. 1a.** Lab scale Experimental system (with a duplicate for each reactor) (taken from Guido-Zárte et al. [6, 14])

Three sampling ports were placed at 2, 10 and 30 cm depth (from the water level) to take a representative sample from each point. Water level was controlled by using a latex hose set at 2 cm below the packing material level. The reactors were filled completely with volca-

nic slag (*tezontle*, in Aztec language, meaning stone as light as hair) arranged in layers with different granular sizes to have a suitable hydraulic flow [7]. One shoot of plant (*Phragmites australis*) was placed centrally inside the reactors ( $RA_{1,2}$ ). The second set of reactors

remained unplanted as a control ( $RA_{a,b}$ ). Electrodes to measure redox potentials were installed at three different heights from the upper columns surface down (electrode A at 2cm, electrode B at 10cm, and electrode C at 30cm). Calibration of the electrodes is presented in the literature [8]. Reactors were set to have flooding conditions to minimize the effect of convective oxygen transfer through air sucking [9]. Hydraulic residence times (TRH) studied were 1 and 2 days.

Synthetic wastewater was used for both reactors, and was daily prepared by dissolving sucrose,  $(NH_4)_2SO_4$ , and  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  in a 40L container in tap water, resulting in a C:N:P ratio of 15:1:0.1, and a  $COD_{soluble}$  of 450  $mgO_2/L$  which is a typical value for domestic effluents or sewage [10]. Daily inflow for each reactor was settled so that hydraulic residence times considering porosity factor (51%) were 0.5 and 1 days [11]. Reactors were placed in a controlled room illuminated with fluorescent tubes lamps (day light lamps) using a timer for 16hr on and 8 hrs off. After reactors reached steady state (4 weeks approximately, plant height = 53 cm), soluble chemical oxygen demand and electrical conductivity were measured, in addition, samples of wastewater were taken at 2, 10 and 30 and tested for  $COD_{soluble}$  and EC to insight in each reactor. Test for  $COD_{soluble}$  was performed by using standard methodology [12], corrected previously by Oaxaca-Grande [13]. Electrical conductivity was measured by using a multi parameter portable tester. Water was fed centrally to minimize diffusion effects through the reactors. Level control was possible by using a latex hose set at 2 cm below packing material level as mentioned above. Relative humidity, lab temperature was recorded to observe possible drastic change in these parameters during the experiment.

### Bench-scale reactors

The system located in Mexico City, comprised five reactors with dimensions of 0.51 m long x 0.34 m width x 0.85 m deep (Figure 2), two filled with gravel and three with volcanic slag at different granulometry layers [7] made of plastic boxes (147-L); four reactors were originally planted with common reeds (*Phragmites australis*) and cattails (*Typha latifolia*) with an average plant density of 6 plants  $m^{-2}$ ; these were operated in a vertical mode and under ambient conditions. The theoretical hydraulic residence time (HRT) was 14.7 d and the flow rate of 10  $L d^{-1}$ . Values for dissolved oxygen (DO), pH, temperature, total Kjeldahl nitrogen (TKN), chemical oxygen demand the influent and effluent were determined [12]. The water

level was maintained 2 cm below the surface with a PVC pipe. Data used for this research were taken from a period comprised in the spring-summertime (seven months) from April to October 2005 with temperatures at noon around 25°C (although in late evening to early hours come down to 8-12°C). The second system located in Tabasco, comprised five reactors with the same dimensions like the system located in Mexico City, and in this case, four reactors where planted with mixed hydrophytes: cattails (*Typha latifolia*) and *Thalia eniculata*, a tropical aquatic plant. For this system, the equivalent period evaluated (seven months) was from July 2004 to February 2005 (socalled "dry season" or fall-winter). The flow rate was 7  $L d^{-1}$  and the HRT of 21 d. The average ambient temperature during the experiment was 25°C, the climate in the location of the experiment is predominantly tropical with annual highest average precipitations of 339 mm [14]. Both systems had a control reactor filled with the same material and operated in the same fashion. Values for dissolved oxygen (DO), pH, temperature, total Kjeldahl nitrogen (TKN), and chemical oxygen demand in the influent and effluent were determined using the same methods as for the system located in Mexico City. For both systems, synthetic water was prepared by dissolving sugar,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ammonium sulphate,  $(NH_4)_2SO_4$ , and potassium phosphate,  $H_2KPO_4$ , the resulting COD,  $N-NH_4^+$  concentrations were 380 and 22.5  $mg L^{-1}$  respectively for both systems. The systems were operated in a vertical mode and the intermittently feed. The COD and TKN loading rates in each case were 146  $kg ha^{-1} d^{-1}$  and 0.03-0.6  $kg TKN ha^{-1} d^{-1}$ , respectively.

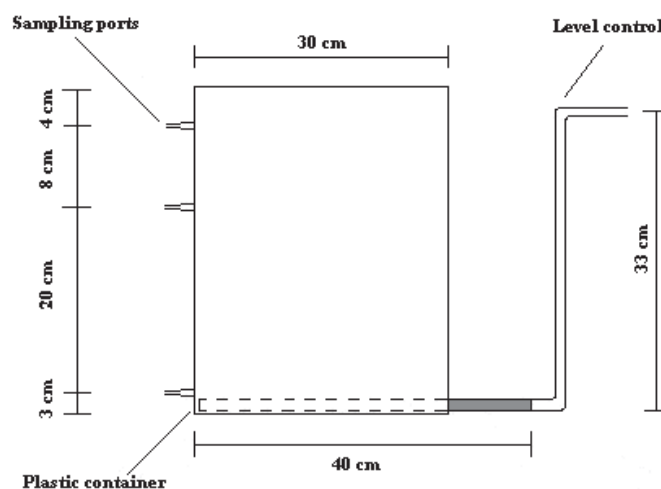


Fig. 1b. Lab reactors dimensions (taken from Guido-Zárate et al. [6, 15])

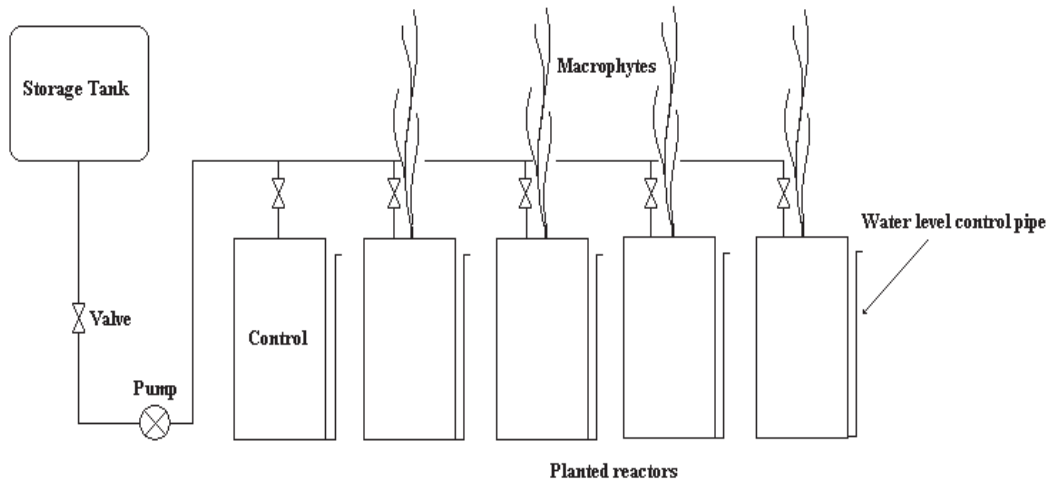


Figure 2a. Experimental bench scale systems (taken from Durán-de-Bazúa et al. [15])

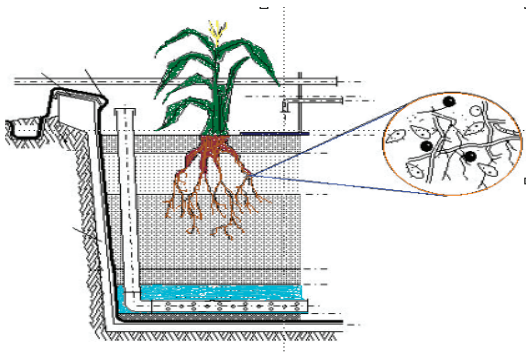
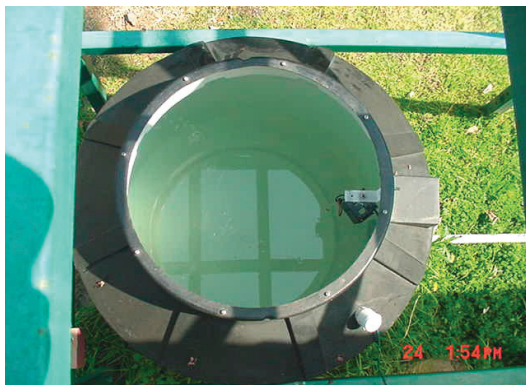


Figure 2b. System in Mexico City, Mexico [16]



Popal camalote  
 (*Thalia geniculata*)



Cattails (*Typha latifolia*)



Figure 2b. System in Tabasco, Mexico [17]

### 3. Results and discussion

#### Lab scale reactors

Each lamp irradiated an average of  $1.38 \text{ Wm}^{-2}$ , giving a total of  $20.6 \text{ Wm}^{-2}$ , equivalent to a summer morning in Mexico City [18], constantly maintained along the experiments [19].

#### Chemical oxygen demand values ( $\text{COD}_{\text{soluble}}$ )

Table 1 and Figs. 3 to 6 show the average percentages of  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  removals. These results clearly show a reduction of this parameter in the planted reactor ( $\text{RA}_1$ ) and its control ( $\text{RA}_2$ ). The water samples were taken at the outlet of each reactor during the steady state for both illumination and darkness periods. For illumination period it can be seen that reactor  $\text{RA}_1$  (planted) presented the highest  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  removal (effluent  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  of  $216.2 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ), indicating that plant has an important effect in the reduction of  $\text{COD}_{\text{soluble}}$ . This effect lays on the fact that during illumination period, organic matter oxidation is enhanced due to the gas transfer modified by the irradiation status and the oxygen supplied to the reducing surroundings, creating a very thin oxygen layer trough which aerobic bacteria can satisfy their oxygen demand. The root zone can serve as a support material for heterotrophic bacteria as well [1] which consume the oxygen supplied by plants (photosynthetic and through air-spaces found in plants roots), increasing degradation as mentioned above (Table 1).

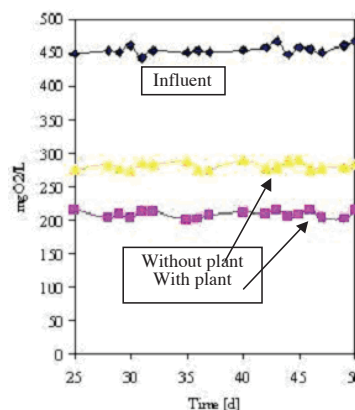
**Table 1.** Average  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  removal percentage (steady state) during illumination and darkness periods\*

Reactors	Illumination	Darkness
$\text{RA}_{1,2}$ (planted)	54.1	43.1
$\text{RA}_{a,b}$ (unplanted control)	39.8	

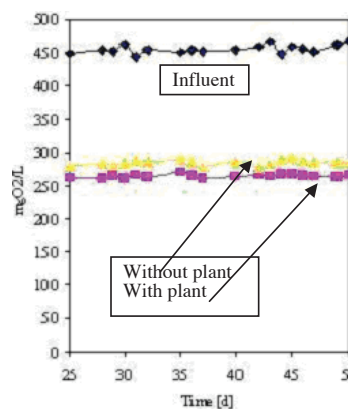
\*Each value represents the mean for the steady period

Anoxic bacteria can also degrade organic material via "anaerobic respiration" where the ultimate electron acceptor is not molecular oxygen but oxygen attached to sulfates and nitrates mainly, conditions in both reactors prevailed anaerobic and  $\text{H}_2\text{S}$  was confirmed by simply smelling the water. It can be surmised that in the bulk volume, sulfate reduction is taking place and organic oxidation is carried out by the mechanism mentioned above. The  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  removal for control reactor  $\text{RA}_2$  (unplanted) was lower in comparison with  $\text{RA}_1$  (effluent

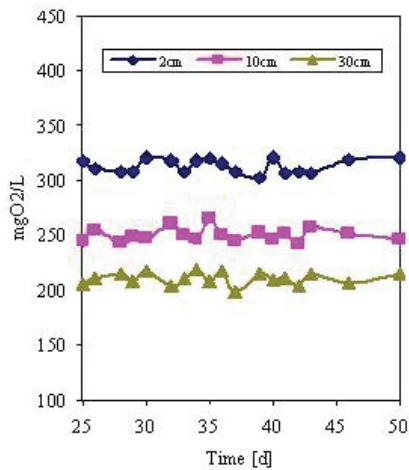
value of  $281.4 \text{ mgO}_2/\text{L}$ ) due to the unplanted status. It can be seen that  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  values at the effluent of each reactor during dark periods are higher than those for illumination period supporting the belief that plants oxygen supply increases with irradiation status. A small variation in reactors  $\text{RA}_2$  was observed, because the oxygen transfer from atmosphere is consumed by heterotrophic bacteria in the surface water layer diminishing  $\text{COD}_{\text{soluble}}$ . Chemical oxygen demand value at the outlet of reactor  $\text{RA}_2$  was  $284 \text{ mg O}_2/\text{L}$ .  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  profiles for both illumination and darkness periods indicate that  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  diminishes as depth increases for both reactors. It is interesting to notice that for planted reactor, the  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  removal is higher at 10 cm (root zone) in comparison to unplanted reactor. Stratification of  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  removal percentage was found in both reactors for both periods, however no difference in this percentage when considering the illumination status for unplanted reactor was found.



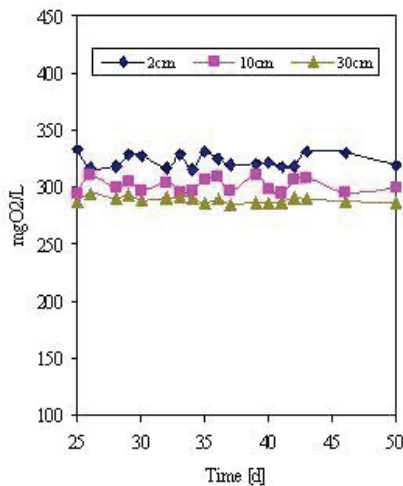
**Fig. 3.**  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  effluent variations at steady state during illumination period (Influent,  $\text{RA}_{1,2}$  with plant,  $\text{RA}_{a,b}$  no plant) (Taken from Guido-Zárate et al. [6, 15])



**Fig. 4.**  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  effluent variations at steady state during darkness period ( $\text{RA}_1$  with plant,  $\text{RA}_{1,2}$  with plant,  $\text{RA}_{a,b}$  no plant) (Taken from Guido-Zárate et al. [6, 15])

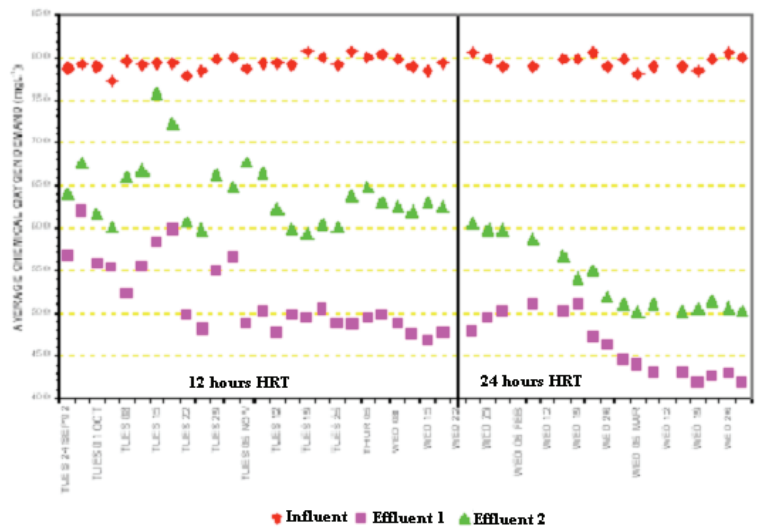


**Fig. 5.**  $COD_{soluble}$  profile ( $RA_{1,2}$  with plant) during illumination period (Taken from Guido-Zárte et al. [6, 15])



**Fig. 6.**  $COD_{soluble}$  profile ( $RA_{a,b}$  no plant) during illumination period (Taken from Guido-Zárte et al. [6, 15])

The analysis of the results indicated that differences for the  $COD_{soluble}$  profiles were statistically significant ( $P < 0.005$ ). The hydrophyte definitely improves the degradation of organics when compared with the equivalent reactors without vegetation. Unplanted reactor can remove  $COD_{soluble}$  but only through anaerobic degradation since the flooding conditions and no gas transfer via plants greatly decreases the oxygen content in the bulk volume. Oxygen content in the inflow may be the unique oxygen source for organic matter oxidation in these two control reactors, both at 12 hours hydraulic residence time or at 24 hour hydraulic residence time. Hydraulic residence time also plays a role on degradation efficiency (Fig. 7).



**Fig. 7.** Average values for chemical oxygen demand values for influent and effluents for the reactors  $R_{1,2}$  (with hydrophytes, effluent 1) and for the control reactors  $R_{a,b}$  (control without plant, effluent 2) operating at 12 and 24 h hydraulic residence time, HRT (Taken from Soto-Esquivel et al. [20])

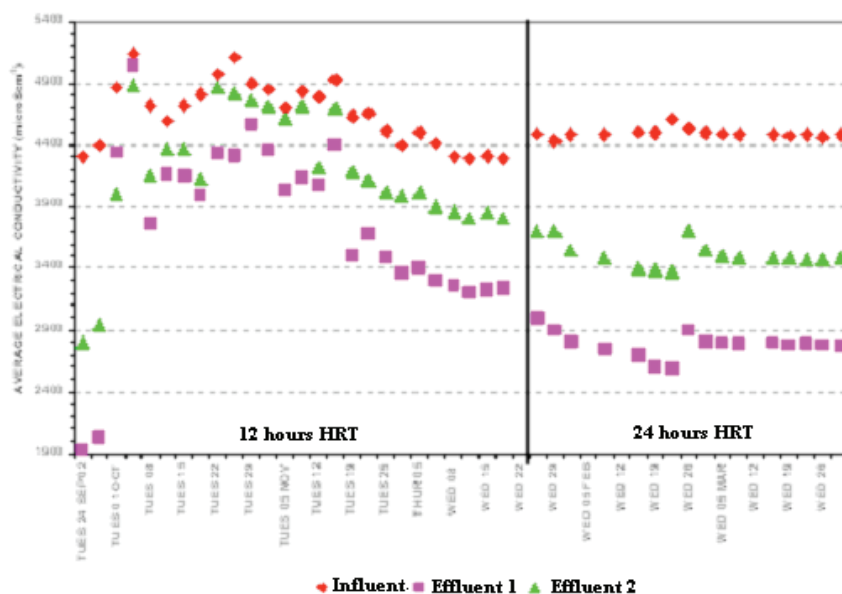
### Electrical conductivity (EC)

The variations of EC during illumination and darkness period show no significant differences between illumination and darkness period for  $RA_{1,2}$  and  $RA_{a,b}$  were observed ( $P > 0.005$ ). It is known that plants can uptake certain ions as trace nutrients and eniculate them to their tissues. Results obtained indicate that under these experimental conditions, planted reactors ( $RA_{1,2}$ ) did show a significant effect on EC removal. Ions removal through plants may not have been the main EC-removal mechanism and this may be because of the fact that plants were small (53 cm high) and that radiation characteristics did not enhance these mechanisms (temperature inside the laboratory was  $\approx 23.5^\circ\text{C}$  and relative humidity 53% during the experiment). In real constructed wetlands systems, EC removal via evapotranspiration can be an important process due to the high plant density (more than two meters high and direct solar light characteristics). EC removal percentages did not vary significantly in both illumination and darkness periods (Table 2) which indicate that illumination did not affect the ions removal mechanism under these specific experimental conditions. EC removal profiles follow the same behavior as for  $COD_{soluble}$ . Even though there EC diminishes at higher depths, the EC removal efficiency was low for both reactors. From EC removal results obtained we can conclude that although plant removed

EC by the nutrients uptake and incorporate them to their tissues, both reactors performed this task more as filters and ion exchange reactors through the support media adsorption, since under the experimental conditions, evapotranspiration-mediated CE removal was not the main factor for the reduction of EC in planted reactor. Just like for COD, hydraulic residence time (12 and 24 hours HRT) also plays a role on EC degradation efficiency (Fig. 8).

**Table 2.** Average EC removal percentage (steady state) during illumination and darkness periods (taken from Durán-de-Bazúa et al. [15])

Reactor	Illumination	Darkness
RA <sub>1,2</sub> (planted )	9.31	9.16
RA <sub>a,b</sub> (unplanted control)	4.31	4.45

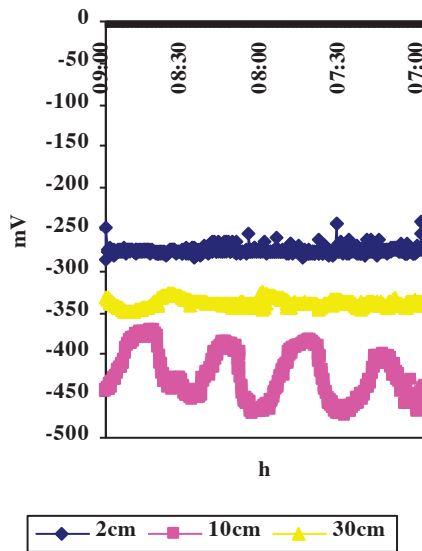


**Fig. 8.** Average values for electric conductivities of influent and effluents for the reactors R<sub>1,2</sub> (with hydrophytes, effluent 1) and for the control reactors R<sub>a,b</sub> (control without plant, effluent 2) operating at 12 and 24 h hydraulic residence time, HRT (taken from Soto-Esquivel et al. [20])

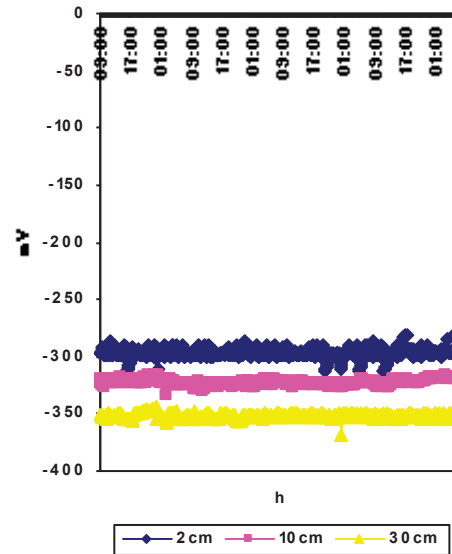
### Redox potentials, E<sub>h</sub>

Figure 9 shows the variations of the redox potentials for reactor RA<sub>1,2</sub> (planted and open to diffusive air) during the light and darkness periods (measurements correspond to four operating days in the steady state) at the three different reactor depths (2, 10, 30 cm). It is interesting to observe the oscillating pattern of this parameter at 10 cm depth, where the root zone is. This variation demonstrates that E<sub>h</sub> is affected by the oxygen generated by the macrophyte during the illumination and darkness periods. Another interesting phenomenon observed during these experiments is that E<sub>h</sub> values are more negative than even those at 30cm deep. As this

phenomenon takes place in both reactors that contain the plant, it seems to be independent of the air oxygen that might be diffusing from the atmosphere as well as with the influent feed drops (Fig. 9). The possible explanation lays on the fact that aerobic bacteria were found in this area and they are consuming the photosynthetic oxygen for degrading the dissolved pollutants, and therefore, decreasing the E<sub>h</sub> values even more than in the 30 cm deep area. It is important to consider that, in these two reactors, the plant has a very small root zone, and although photosynthetic oxygen is generated the amount is not enough to change the redox conditions near the electrode. The two reactors without plant have a perfectly stratified pattern (Fig. 10).



**Fig. 9.** Redox potentials variations ( $E_h$ ) in reactor  $RA_{1,2}$  (with plant) during illumination and darkness periods



**Fig. 10.** Redox potentials variations ( $E_h$ ) in reactor  $RA_{a,b}$  (no plant) during illumination and darkness periods

(Taken from Guido-Zárate et al.[21])

These aerobic bacteria seem to be consuming photosynthetic oxygen as they metabolize wastewater compounds, reducing overall  $COD_{soluble}$  values, during the illumination period. This is confirmed with the darkness results, where removal is very similar to the control reactors without plant (no photosynthetic oxygen available), acting as sequencing reactors. These results suggest that oxygen entering with the influent drops undergoes a stratification (lower concentration at higher depth) and the concomitant stratification of  $E_h$ .

The pattern in  $RA_{a,b}$  remained without change during illumination and darkness periods. This behavior is similar to that reported by some authors [22], where the change of  $E_h$  at different light intensities was studied.  $E_h$  values at the surface (2 cm depth) of reactor  $RA_{a,b}$  were less negative due to the presence of the oxygen

contents at inflow wastewater drops that is transferred from atmosphere.

### Microbiological results of the root zone

Table 3 presents the results obtained from the microbiological tests carried out with the biomass collected from the root zone of the lab reactors. It is clear that the presence of photosynthetic oxygen promotes more proliferation of microorganisms. As control liquids, tap water and recently prepared synthetic wastewater were also tested. Although there are organisms its presence is equivalent to the control lab reactors. In Table 4 are shown some of the results for the liquid effluent samples taken at 2 and 10 cm depth. It is interesting to corroborate that also the liquid carried more organisms (measured as colonies formation units, CFU) near the root zone.

**Table 3.** Results obtained from the microbiological tests of the reactors  $RA_{1,2}$  (with *Typha*) and  $RA_{a,b}$  (without plant) operating at a hydraulic residence time of 24 h

Samples	Fresh preparations	Gram tinction	Microbiological development in nutritive agar	
			Quadrant isolation	Surface extension
$RA_{1,2}$	Considerable amounts of protozoa (different sizes and high mobility)	Short Bacillus Isolations G(-)	+++	+++++
$RA_{a,b}$	Protozoa (different sizes and high mobility)	Short Bacillus Isolations G(-), Streptobacillus	++	+++++
Tap water	No microbial growth observed	No microbial presence observed	---	++
Synthetic wastewater: Sucrose, $NH_4NO_3$ , $Na_3PO_4$	No microbial presence observed	Short Bacillus Isolations G(-)	++	++++

+++++ Considerable amounts of microorganisms, + Poor amounts of microorganisms, --- No microorganisms

**Table 4.** Number of colonies forming units per milliliter, CFU mL<sup>-1</sup>, of heterotrophic bacteria (microaerobic and facultative bacteria) in the reactors effluent samples (steady state) (Factor 10<sup>4</sup>) (taken from Guido-Zárate et al. [21])

Reactor	2 cm	10 cm
RA <sub>1</sub> (planted, uncovered, open to diffusive oxygen)	2.95	4.70
RA <sub>2</sub> (unplanted control, uncovered, open to diffusive oxygen)	1.50	1.20

## Bench scale reactors

### Nitrogen removal

The systems under study performed considerable well in terms of TKN. The removal efficiencies were 90 and 80% (Mexico City and Tabasco, respectively). It is assumed in this specific case that TKN is mainly N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> since tap water was used to prepare the influent synthetic water and no other organic compound was added. The vertical operation mode in both systems and the intermittently feeding favoured the oxygen transfer to the system, values of the dissolved oxygen concentration in the effluent concentration were low (Table 5).

**Table 5.** Average values for dissolved oxygen (DO), pH, and temperature (°C) during the seven months of operation in the effluent for the planted reactors (taken from Durán-de-Bazúa et al., 2008) [14]

System	DO (mg/L)		PH		Temperature (°C)	
	In	Out	In	Out	In	Out
Mexico City	1.42	0.55	6.19	6.3	19	20
Tabasco	1.3	1.2	6.35	6.8	23.8	25

According to Bogdanowicz [23] and Brix [24], plants can introduce oxygen to the root zone via the lacunae system creating favorable conditions close to the plant roots for nitrifying bacteria and for the mineralization of nutrients (e.g. N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). The removal efficiencies for these parameter agree with those reported by Kantawanichkul and Somprasert [25]. The removal of organic matter was higher in the Mexico City system than that of the Tabasco system. This was as expected since the slightly lower temperatures were believed to promote the growth and better adaptation of the macrophytes (Table 5), as well as the eniculate ion of molecular oxygen. It is important to mention that the plant density of the Mexico City system increased consider-

ably at the end of the experiment compared with the Tabasco system. The values of COD removal percentage for the Tabasco system was about 35 and 53 for the Mexico City, due perhaps to the longer HRT in the Tabasco case and, again, the availability of dissolved molecular oxygen.

Remembering the lab scale experiments, influent pH values were maintained between 7 and 8 whereas the effluents for both systems at the two HRT studied were for the reactor RA<sub>1,2</sub> between 5.5 and 6, and between 4.5 and 5.5 for the control reactors without hydrophyte RA<sub>a,b</sub>. Anaerobic or anoxic conditions are present in the lower part of the reactors, since the root zone is confined to their upper part. In the control reactors, since there is no photosynthetic oxygen, probably volatile organic acids that reduce pH values [26].

Values for the reduction-oxidation potential (E<sub>h</sub>) for the Mexico City system, were measured and they were positive during the entire experiment (40-290 mV), this suggests that the roots introduced enough oxygen to create oxidizing conditions in the root zone. These values agree with those reported by Huanosta [27] in which the E<sub>h</sub> was measured in the bench scale planted reactors (*Phragmites australis*) at different depths (2, 10, and 30 cm), the values oscillated from -45 to +180 mV.

Looking at the pH values (Table 3) for both systems, these slightly increased but the effluent pH values were still low for the volatilization to become important (pK<sub>a</sub> for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> is 9.25 [28]). The pH values are favourable for nitrifying bacteria (i.e. pH 6-9) [29-30]. Therefore, the results suggest that nitrification and denitrification played an important role in removing nitrogen from the synthetic water.

Results from these studies confirm that nitrogen was removed slightly better at higher altitudes (in Mexico City up to 93.3% as ammonia N, and 93.1% as total nitrogen with no removal in the control reactor), than at sea level (in Tabasco up to 81% as ammonia and as total N with no removal in the control reactor), and that hydrophytes definitely have an effect on nitrogen removal. It is interesting to mention that in the laboratory system in the dynamic phase when the hydrophytes were in the first growth period (Figure 11), carried out at higher altitude (Mexico City), the changes in nitrogen, both from ammonia and from nitrates were consequent with the re-



sults with bench scale artificial wetlands with fully grown hydrophytes (Figures 12a and b) [27]). *Typha latifolia* y *Thalia eniculate* are tropical plants that can be used

with the advantage of selling its flowers as ornamental products giving an added value to the treatment systems as well as to produce art crafts with the canes.



Fig. 11. Lab-scale artificial wetland system with *Phragmites australis* (at the beginning of the experiments, left, and at the end of the experiments, right)

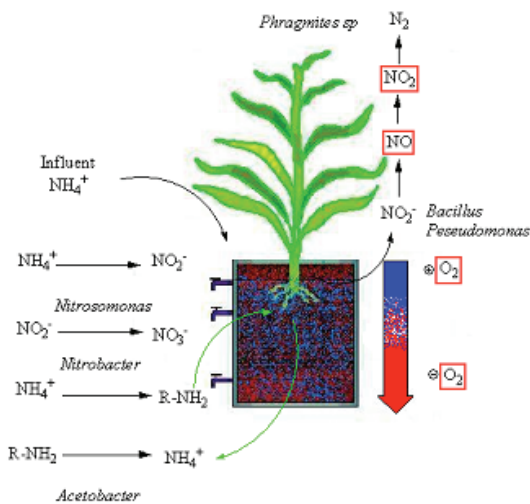


Fig. 12a. Exemplification of the nitrogen compounds fate depending upon the type of microorganisms acting in the rhizosphere: Results for  $N-NH_4^+$

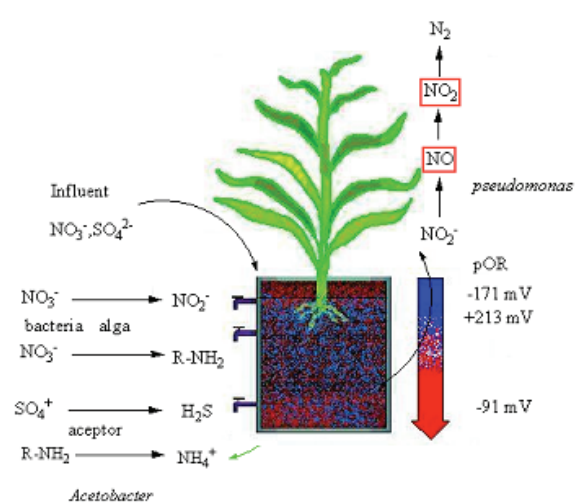


Fig. 12b. Exemplification of the nitrogen compounds fate depending upon the type of microorganisms acting in the rhizosphere: Results for  $N-NO_3^-$

#### 4. Conclusions

Considering the objectives of this research, the evaluation of the performance of the lab scale and bench scale systems simulating the operation of artificial wetlands using as variables soluble chemical oxygen demand, electrical conductivity removal efficiencies,

reduction-oxidation potentials, and assessing the microbial communities growing on the root zone, as a conclusion, it can be said that the oxygen supplied by the plant to the root zone of the reactor shows a greater effect in organic matter degradation than that transferred directly from atmosphere through diffusion in the control reactors without any plant.

From  $E_h$  results is possible to state that oxygen, both generated by photosynthesis as well as that transported from air through the aerenchyma [31-32], had the main effect on redox potentials variation and that under this specific experimental conditions, no important effect of atmospheric oxygen was observed.

Chemical oxygen demand removal was higher for planted reactors ( $RA_{1,2}$ ) and these values were very similar (54.1, 43.1, and 53.9, 40.9 for illumination and darkness periods, respectively) suggesting that atmospheric oxygen had not an important effect on the elimination of this parameter. Microbial organisms abundance confirm these results.

From the bench scale experiment it could be assessed that nitrogen was removed slightly better at higher altitudes (in Mexico City up to 93.3% as ammonia N, and 93.1% as total nitrogen, with no removal in the control

reactor without hydrophytes), than at sea level (in Tabasco, up to 81% as ammonia, and as total N, with no removal in the control reactor). Hydrophytes definitely have an effect on nitrogen removal. *Typha latifolia* y *Thalia geniculata* are tropical plants that can be used with the advantage of selling its flowers as ornamental products giving an added value to the treatment systems as well as to produce artcrafts with the canes.

## Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support received from CoNaCyT (Mexican or National Science and Technology Council) and UNAM, Program for Masters and Doctoral Graduate Studies in Engineering. Experimental infrastructure was acquired with the CoNaCyT Regional "Oriente Golfo (Tabasco-Veracruz)" Project 00-06-016-V, Depuration of sewage using artificial wetlands.

## References

- [1] Brix, H. 1997. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands?. *Water Science and Technology*. 35(5), 11-16.
- [2] Olmedilla-Pérez, M., Carrillo-Sánchez, S. and Rojo, C. 2000. Función depuradora de los humedales. II: Una revisión bibliográfica sobre el papel del saneamiento. *Humedales Mediterráneos*. 1,123-130.
- [3] Shutes, R.B.E. 2001. Artificial wetlands and water quality improvement. *Environment International* 26, 441-447.
- [4] Durán-de-Bazúa, C. 2004. Tratamiento sostenible de aguas de suministro y residuales para países con economías emergentes / Sustainable treatment of water and wastewaters for emerging countries. In *Proceedings of the Third International Minisymposium on Removal of Contaminants from Wastewaters, Atmosphere, and Soils*. Pub. UNAM, Facultad de Química, PIQAYQA. Compact disk. July 7-10, 2004. C. Durán-de-Bazúa, L.I. Ramírez Burgos (Eds.). Mexico City, Mexico.
- [5] Durán-de-Bazúa, C. 2006. Wastewaters treatment, an opportunity source / Tratamiento de aguas residuales, una fuente de oportunidades. In *Proceedings of the Fourth International Minisymposium on Removal of Contaminants from Wastewaters, Atmosphere, and Soils*. Pub. UNAM, Facultad de Química, PIQAYQA. Compact disk. Nov. 8-11, 2006. C. Durán-de-Bazúa, L.I. Ramírez Burgos (Eds.). Mexico City, Mexico. Pp. 176-185.
- [6] Guido-Zárate, A., Durán-de-Bazúa, C. 2008. Pollutants removal in a lab-scale constructed wetlands model system / Remoción de contaminantes en un sistema modelo de humedales artificiales a escala de laboratorio. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. 23(1):15-22.
- [7] Durán-de-Bazúa, C., Luna-Pabello, V.M. 1998. Humedales artificiales de flujo horizontal y vertical (Artificial wetlands of horizontal and vertical flow). Patent 1998: 10668. Registered in México: Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. Mexico City, Mexico.
- [8] Fenoglio, F.E., Genescá, J., Durán-de-Bazúa, C. 2002. Reduction-Oxidation potentials evaluation as an indirect measurement for dissolved oxygen in artificial wetlands lab models. In *Proceedings 8th International Conference on Wetlands 2002*. International Water Association. Ashora, Tanzania. Sept. 11-19, 2002. Pp. 606-614.
- [9] Fenoglio-Limón, F.E. 2003. Oxygen convection transfer phenomena in systems simulating artificial wetlands using packed columns / Fenómenos de transferencia de oxígeno por convección en sistemas que simulan humedales artificiales utilizando columnas empacadas. Master's Thesis in Sciences (Environmental Chemistry) / Tesis de Maestría en Ciencias (Química ambiental). Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas (Química Ambiental). UNAM. Mexico City, Mexico.

- [10] Davis, M.L. and Cornwell, D.A. 1998. Introduction to Environmental Engineering. 3a. Ed., WCB McGraw-Hill. New York, USA.
- [11] IWA. 2000. IWA Specialist group on use of macrophytes in water pollution control. Constructed wetland for pollution control, processes, performance, design, and operation. Scientific and Technical Report No. 8. London, UK.
- [12] APHA (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, Spain.
- [13] Oaxaca-Grande, A.M. 1997. Estudio comparativo para la determinación de la demanda química de oxígeno entre el método estándar de reflujo abierto y el método rápido colorimétrico de reflujo cerrado / Comparative study for the determination of chemical oxygen demand using the standard method with open reflux and the rapid colorimetric closed reflux method. Professional thesis (chemical engineering). Instituto Tecnológico de Orizaba. May 16, 1997. Orizaba, Veracruz, Mexico.
- [14] INEGI. (2005). Web page. [www.inegi.gob.mx](http://www.inegi.gob.mx)
- [15] Durán-de-Bazúa, C., Guido-Zárate, A., Huanosta, Th., Padrón-López, R.M., Rodríguez-Monroy, J. 2008. Artificial wetlands performance: nitrogen removal. *Water Science & Technology*. 58(7):1357-1360.
- [16] Rodríguez-Monroy, J. 2005. Nitrogen removal of synthetic wastewaters in a bench scale artificial wetlands system / Estudio de la remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco. Professional Thesis in Chemical Engineering / Tesis profesional Ingeniería Química. UNAM. Facultad de Química. Mexico City, Mexico.
- [17] Padrón-López, R.M. 2005. Domestic sewage treatment in humid tropical conditions using a bench scale vertical flow artificial wetlands system / Depuración de aguas residuales domésticas a través de humedales artificiales de flujo vertical en zonas trópico-húmedas. Master's Thesis in Environmental Sciences / Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, Tab. Mexico.
- [18] Muhlia, A. 2002. Personal Communication. Laboratory for Radiations. Centro de Ciencias de la Atmósfera (Center for Atmospheric Sciences), UNAM. Mexico City, Mexico.
- [19] Soto-Esquivel M.G. 2003. Effect of the photosynthetic generation of oxygen in a solid-liquid-gas system / Efecto de la generación de oxígeno fotosintético en un sistema sólido-líquido-gas. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). UNAM. Mexico City, Mexico.
- [20] Soto-Esquivel, M.G., Guzmán-Aguirre, S., Mejía-Chávez, A.G., García-Gómez, R.S., Durán-de-Bazúa, C. 2009. Effect of hydrophytes (*Typha latifolia*) presence on the redox potentials (reduction-oxidation) in lab scale packed columns / Efecto de la presencia de hidrófitas (*Typha latifolia*) sobre los potenciales redox (reducción-oxidación) en columnas empacadas a escala de laboratorio. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. 24(1):5-11.
- [21] Guido-Zárate, A., Buitrón, G., Mijaylova-Nacheva, P., Durán-de-Bazúa, C. 2007. Behavior of redox potentials in artificial wetlands models: A tool for controlling its efficiency. In *Communicating current research and educational topics and trends in applied microbiology*. Ed. A. Méndez-Vilas. Formatex. Series ISBN-13:978-84-611-9421-6. Vol. 2. ISBN-13: 978-84-611-9423-0. Badajoz, España. Pp. 594-601.
- [22] Wiessner, A., Kappelmeyer, P., Kusch, P., Kastner, M. 2005. Influence of the redox condition dynamics on the removal efficiency of a laboratory-scale constructed wetland. *Water Research*. 39, 248-256.
- [23] Bogdanowicz, R. 1996. Ecotechnology in wastewater management: Functioning facilities in the Galtic Region. En 5th International Conference on Wetland System for Water Pollution Control. Viena, Austria.
- [24] Brix, H. 1993. Wastewater treatment in constructed wetlands: System design, removal processes, and treatment performance. *Constructed Wetlands for water quality improvement*. Lewis Pub. Co. Pp. 9-21. Tokyo, Japan, pp. 9-21.
- [25] Kantawanichkul, S., Somprasert, S. 2005. Using a compact combined constructed wetland system to treat agricultural wastewater with high nitrogen. *Water Science & Technology*, 51(9), 47-53.
- [26] Manahan, S. E. 2007. Introducción a la química Ambiental. Coedición UNAM-Editorial Reverté. México D.F., México y Barcelona, España.
- [27] Huanosta, T. 2006. Dynamics of the nitrogen removal of nitrogen species in lab scale vertical flow artificial wetlands / Estudio de la dinámica y remoción de especies de nitrógeno en humedales artificiales de flujo vertical a escala de laboratorio. Professional Thesis. Facultad de Química. UNAM. Mexico City, México.
- [28] Benjamin, M. M. 2002. *Water Chemistry*. McGraw-Hill series in water sources and environmental engineering. New York, USA, pp. 139.
- [29] Crites, R. And Tchobanoglous, G. 2000. Sistema de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados. Ed. McGraw-Hill, Bogotá, Colombia.
- [30] Kadlec, R.H., Knight, R.L. 1996. *Treatment Wetlands*. Lewis Publishers. New York, USA, 893 pages.
- [31] Armstrong J. and Armstrong W. (1988). *Phragmites australis*-A preliminary study of soil-oxidizing sites and internal gas transport pathways. *New Phytol.* 108, 373-383.
- [32] Armstrong J., Afreeen-Zobayed F., Blyth S. and Armstrong, W. (1999). *Phragmites australis*: effects of shoot submergence on seedling growth and survival and radial oxygen loss from roots. *Aquatic Botany*. 64, 275-289.



# Instrucciones para los autores

La revista **QUÍMICA CENTRAL** publica artículos originales en todos los campos de la química que contengan resultados de investigaciones experimentales, teóricas o aplicadas, que no hayan sido publicados anteriormente ni que estén bajo consideración en otras revistas.

## Recepción de manuscritos

Los manuscritos se recibirán solamente por vía electrónica, en formato de Microsoft Office Word u Open Office Writer para Windows, al correo del Consejo Editorial (*revista.fcq@uce.edu.ec*) con un máximo de 5 MB por archivo. Los manuscritos para ser evaluados no deben haber sido anteriormente publicados en ningún medio físico o electrónico. El manuscrito debe ir acompañado de una carta o un texto de correo electrónico solicitando al Consejo Editorial su publicación e indicando que el mismo no ha sido publicado previamente, ni está siendo evaluado para su publicación en otra revista y que todos los autores que aparecen en el manuscrito conocen y aceptan el contenido del mismo.

## Revisión y publicación

Cada manuscrito recibido será sometido a un proceso de evaluación por revisores calificados. La identidad de los revisores es confidencial y sus nombres no serán revelados al autor. La decisión sobre la publicación del manuscrito se notificará por correo electrónico a la persona de contacto junto con el informe de los revisores.

## Formato del manuscrito

El manuscrito debe ser redactado en tamaño de papel A4 (21x29.7 cm), márgenes derecho, izquierdo, superior e inferior de 2.0 cm. Todo el texto debe estar escrito a doble espacio y alineado a la izquierda. El tamaño de letra debe ser 12 Times, estilo de fuente normal, usar cursiva para los nombres en latín de organismos vivos. No sangrar la primera línea de cada párrafo luego de punto aparte o de un título. No van espacios en blanco entre los párrafos. Deberá emplearse el Sistema Internacional de Unidades (SI), tanto en el texto, cuanto en las figuras y tablas. No utilizar división automática de palabras para separar sílabas. En lo posible no emplear notas al pie de página. Los subtítulos van numerados en negrita Times 12, alineados a la izquierda. Después del número va punto y espacio, la primera letra con mayúscula. El límite del manuscrito es de 5000 palabras.

## Organización del manuscrito

Las secciones del manuscrito son:

- Título
- Nombre(s) del autor(es) y afiliación(es)
- Resumen y palabras claves
- Title
- Abstract y key words
- 1. Introducción
- 2. Parte experimental
- 3. Resultados y Discusión
- 4. Conclusiones
- Agradecimientos (opcional)
- Referencias

## Título

El título debe ser claro, conciso y escogido cuidadosamente para reflejar el contenido del trabajo reportado. No utilizar abreviaturas.

## Nombre(s) del autor(es) y afiliación(es)

Para listar los autores del trabajo, poner el primer nombre y el/los apellido(s) de todos los investigadores que han hecho una sustancial contribución al trabajo. El nombre del autor principal irá en primer

lugar y al final el nombre del tutor, jefe de laboratorio o director de proyecto. Deben omitirse todos los títulos, ocupaciones y grados académicos como: Prof., Coord., Dr., Lcdo., MSc, PhD. Después de los autores poner la afiliación (nombre y dirección de la institución) de cada uno y con letras superíndices relacionar la afiliación con los autores. Señalar el contacto o a quien va dirigida la correspondencia con un asterisco (\*) sobre el apellido y agregar el correo electrónico. Si el autor a quien va dirigida la correspondencia ya no está en la institución donde el trabajo fue realizado, colocar la dirección actual como una nota al pie de página marcada con un asterisco (\*).

## Resumen

Todos los manuscritos deben tener un resumen del trabajo realizado. Contiene una clara indicación del objetivo, los resultados más importantes y las conclusiones para que los lectores puedan determinar si el texto completo será de su interés. Debe estructurarse en un sólo párrafo, no debe exceder las 200 palabras y no debe incluir ecuaciones ni referencias.

**Palabras claves:** Colocar de tres a cinco palabras claves.

## Title

Poner el título del manuscrito en inglés.

A continuación colocar la palabra "**Abstract.**" y escribir el contenido del resumen en inglés. Después, escribir "**Key words:**" y poner las palabras claves en inglés.

## Introducción

En la introducción debe indicarse claramente el propósito y los objetivos de la investigación. No debe incluirse una revisión extensa de trabajos previos, solamente una revisión bibliográfica relevante. La introducción no debe extenderse más de dos páginas a doble espacio.

## Parte experimental

El reporte del trabajo experimental debe incluirse en la sección experimental. Esta sección debe presentar una descripción clara y sin ambigüedades de los materiales, métodos y equipos utilizados con suficiente detalle que permita la reproducción del trabajo por otros investigadores. Debe evitarse descripciones repetitivas de un procedimiento general. La sección debe estar dividida en subsecciones. Debe indicarse explícitamente las precauciones de manejo de material peligroso o de procedimientos peligrosos y, en caso de uso de animales, la aprobación correspondiente por el comité bioético local.

## Resultados y discusión

La función de esta sección es presentar objetivamente los principales resultados y su interpretación en una secuencia lógica. No debe incluirse detalles experimentales y debe redactarse en tiempo pasado. Se recomienda utilizar material ilustrado como tablas y figuras para mostrar los resultados. No debe presentarse el mismo resultado en tablas y en figuras. Debe indicarse el procedimiento estadístico empleado para analizar los resultados y reportar el nivel de significancia utilizado. Debe relacionarse los resultados del artículo con lo encontrado en otros estudios similares.

## Conclusiones

Esta sección resume brevemente las principales conclusiones del trabajo y no debe ser un duplicado de la información del resumen (abstract) ni repetir puntos de la discusión. La conclusión debe estar basada en la evidencia presentada.

### Agradecimientos (opcional)

Esta sección puede usarse para agradecer discusiones de otros investigadores o asistencia técnica de personas que no son coautores del trabajo. También, puede agradecerse la asistencia económica o donación de reactivos.

### Referencias

Deben listarse y enumerarse todas las referencias bibliográficas en el orden que aparecen en el manuscrito. En el texto del manuscrito, la referencia se cita usando números arábigos entre corchetes [1]. No deberá incluirse en la referencia material bibliográfico que no haya sido señalado explícitamente con un número en el texto. Los nombres de revistas deben ir completos y no abreviados. Para el formato de las referencias utilizar el Administrador Automático de Fuentes de Microsoft Office Word, versión 2007 o superior. En el administrador de fuentes seleccionar el estilo APA (American Psychological Association).

### Ecuaciones

Las ecuaciones deben estar enumeradas consecutivamente, con el número entre paréntesis (1) y alineado a la derecha.

### Estructuras químicas

Las estructuras químicas deben dibujarse usando cualquier programa para el efecto como: ChemDraw, ISIS/Draw, ChemSketch u otros. Deben utilizarse los parámetros establecidos para publicaciones ACS.

### Caracterización de compuestos

Para todos los compuestos nuevos, debe proveerse evidencia que permita establecer su identidad y grado de pureza. La evidencia de la identidad de compuestos nuevos debe incluir espectros de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, HRMS o datos de análisis elemental. Para compuestos sintetizados y que han sido previamente reportados en la literatura, debe citarse el método de preparación y los datos de la bibliografía usados para confirmar la identidad del compuesto y debe indicarse las técnicas empleadas para determinar su pureza.

### Figuras, esquemas y tablas

Todas las figuras, esquemas y tablas deben mencionarse en el texto en orden consecutivo y numeradas independientemente con números arábigos. Los títulos van en negrita y con mayúscula la primera letra, después del número va punto (**Tabla 1.**). Luego, sin negrita, la descripción de la figura, esquema o tabla. Las descripciones deben ir justificadas, por debajo de las figuras y esquemas y por encima de las tablas. Los títulos y descripciones deben ser auto-comprensibles, es decir, que expliquen adecuadamente lo que representan. Las figuras, esquemas y tablas se intercalarán en el texto después de su primera mención. Las figuras pueden ser gráficos realizados en Microsoft Office Word, Excel o similares o fotografías en blanco y negro o a color digitalizadas en alta resolución (300 dpi). Los esquemas son las secuencias de una reacción y se realizarán usando cualquier programa para dibujar estructuras químicas (ver Estructuras Químicas). Las tablas estarán en formato de Word o similar y no insertadas como imagen. Para las Tablas utilizar sólo bordes horizontales (superior, inferior y títulos). Diseñar las tablas, esquemas y figuras para que se ajusten al ancho de una (aprox. 8 cm) o dos (aprox. 17 cm) columnas de la revista y comprobar que las leyendas sean legibles.

### Bibliografía recomendada:

- Anderson, G. (2004). How to write a paper in scientific journal style and format. Recuperado el 15 de enero de 2010, de sitio Web de Bates College: <http://abacus.bates.edu/~ganderso/biology/resources/writing/HTWtoc.html>
- Coghill, A. M., & Garson, L. R. (Edits.). (2006). The ACS Style Guide: Effective Communication of Scientific Information (Third ed.). New York: Oxford University Press.
- Day, R. A. (2005). Cómo escribir y publicar trabajos científicos (Tercera ed., Vol. 598). (M. Sáenz, Trad.) Washington, DC: Organización Panamericana de la Salud.