



UNIVERSIDAD  
DE LOS ANDES  
Mérida - Venezuela

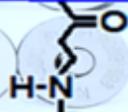
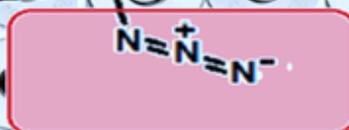
ISSN: 1856-5301

# Avances en Química

Volumen 18

Número 1

Enero-abril 2023



# Avances en Química

## Contenido

Volumen 18, número 1, Cuatrimestres enero – abril 2023

Página

### Editorial

- La mayoría de edad alcanzada por Avances en Química ..... 1  
**Cristóbal Lárez Velásquez\*** ..... **Venezuela**

### In memoriam

- Profesor Dr. Santos Adán López Rivera – Una vida dedicada a la Física Aplicada ..... 3  
**Ricardo R. Contreras** ..... **Venezuela**

### Actualidad química

- Las reacciones clic o de abrochadura ..... 7  
**Cristóbal Lárez Velásquez\*, Ricardo R. Contreras** ..... **Venezuela**

### Artículos científicos

- Continuous feeding strategy in the anaerobic digestion of rice husk. Evaluation of biomethane production..... 15

**Elicia Zavala-Murillo, Karolayne Solorzano-Párraga, Ricardo J. Baquerizo-Crespo, Yunet Gómez-Salcedo\*** ..... **Ecuador**

- Optimal work of Brownian motion in a harmonic time-dependent stiffness potential. Effect of the initial position..... 21

**Pedro J. Colmenares\* y Oscar Paredes-Altuve** ..... **...Chile/Venezuela**

- Obtención y caracterización de bioplásticos a partir de almidón acetilado de semillas de aguacate ..... 29

**Cristopher Navarrete-Tumbaco, Jesús Mezones-Santana, Wilmer Ponce, Beatriz Brito, William Viera, Alexandra Córdova Mosquera, María Antonieta Riera\*** ..... **Ecuador**

- Estudio y caracterización de una laterita estándar de referencia (VL2), natural y tratada, mediante las técnicas de XPS, DTA y TGA ..... 39

**A. Rodríguez\*, F. Rueda, Nataly Herrera, R. Casanova, J. Mendialdua, Ela Michelangeli, A. Lobo, I. Taebi, L. Jalowiecki** ..... **Francia/Venezuela**

### Artículo educativo

- Excel como herramienta para comprobar las respuestas de problemas e equilibrios múltiples en Química Analítica ..... 49

**Roberto Fernández-Maestre\*** ..... **Colombia**

# Avances en Química

## Consejo Editorial

### Comité Editorial

Dra. Marcela Pascu de Burguera, [pascu@ula.ve](mailto:pascu@ula.ve)

Dr. Issa Katime, [issakatime@ehu.es](mailto:issakatime@ehu.es)

Dr. Wilmer Olivares, [wilmer@ula.ve](mailto:wilmer@ula.ve)

Dr. Jairo Márquez, [jamar@ula.ve](mailto:jamar@ula.ve)

Dr. Enrique Millán Barrios, [ejmb@ula.ve](mailto:ejmb@ula.ve)

### Editor Jefe

Dr. Cristóbal Lárez Velásquez, [clarez@ula.ve](mailto:clarez@ula.ve)

### Consejo de Editores por Área

Área	Principales Suplentes	Direcciones electrónicas	Área	Principales Suplentes	Direcciones electrónicas
Analítica	Froylan Contreras	<a href="mailto:fcontrer@ula.ve">fcontrer@ula.ve</a>	Productos Naturales	Juan M. Amaro	<a href="mailto:jamaro@ula.ve">jamaro@ula.ve</a>
	Alexis Zambrano	<a href="mailto:alexisz@ula.ve">alexisz@ula.ve</a>		Carmelo Rosquete	<a href="mailto:carmelor@ula.ve">carmelor@ula.ve</a>
Electroquímica	Enrique Millán B.	<a href="mailto:ejmb@ula.ve">ejmb@ula.ve</a>	Cinética y Catálisis	Freddy Imbert	<a href="mailto:imberty@ula.ve">imberty@ula.ve</a>
	Yris Martínez	<a href="mailto:ymartin@ula.ve">ymartin@ula.ve</a>		Pedro Rodríguez	<a href="mailto:pedrojrs@ula.ve">pedrojrs@ula.ve</a>
Orgánica	Alí Bahsas	<a href="mailto:bahsas@ula.ve">bahsas@ula.ve</a>	Química Ecológica	María P. Calcagno	<a href="mailto:mariapia@ula.ve">mariapia@ula.ve</a>
	Andrés Abad	<a href="mailto:abadjos@ula.ve">abadjos@ula.ve</a>		Alberto Oliveros	<a href="mailto:aloliver@ula.ve">aloliver@ula.ve</a>
Polímeros	Hugo Martínez P.	<a href="mailto:hmartin@ula.ve">hmartin@ula.ve</a>	Espectroscopia Analítica	Xiomara de Navarro	<a href="mailto:roxio@ula.ve">roxio@ula.ve</a>
	Cristóbal Lárez V.	<a href="mailto:clarez@ula.ve">clarez@ula.ve</a>		María A. Sánchez	<a href="mailto:angelisa@ula.ve">angelisa@ula.ve</a>
Inorgánica y Organometálicos	Bernardo Fontal	<a href="mailto:fontal@ula.ve">fontal@ula.ve</a>	Espectroscopia Molecular	Pablo Carrero	<a href="mailto:pcarrero@ula.ve">pcarrero@ula.ve</a>
	Ricardo Contreras	<a href="mailto:ricardo@ula.ve">ricardo@ula.ve</a>		Carlos Rondón	<a href="mailto:crondon@ula.ve">crondon@ula.ve</a>
Química Teórica	Wilmer Olivares	<a href="mailto:wilmer@ula.ve">wilmer@ula.ve</a>	Cristalografía	Graciela Díaz	<a href="mailto:diaz@ula.ve">diaz@ula.ve</a>
	Luis Rincón	<a href="mailto:lrincon@ula.ve">lrincon@ula.ve</a>		Gerzon Delgado	<a href="mailto:gerzon@ula.ve">gerzon@ula.ve</a>
Farmacia	Alfredo Usubillaga	<a href="mailto:usubilla@ula.ve">usubilla@ula.ve</a>			
	Sabino Menolasina	<a href="mailto:sabino@ula.ve">sabino@ula.ve</a>			

# Consejo editorial

---

## Comité Editorial

Dra. Marcela Pascu de Burguera, [pascu@ula.ve](mailto:pascu@ula.ve)

Dr. Issa Katime, [issakatime@chu.es](mailto:issakatime@chu.es)

Dr. Wilmer Olivares, [wilmer@ula.ve](mailto:wilmer@ula.ve)

Dr. Jairo Márquez, [jamar@ula.ve](mailto:jamar@ula.ve)

Dr. Enrique Millán Barrios, [ejmb@ula.ve](mailto:ejmb@ula.ve)

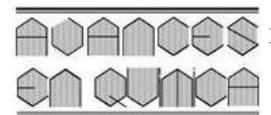
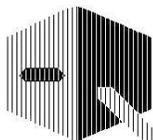
## Editor Jefe

Dr. Cristóbal Lárez Velásquez, [clarez@ula.ve](mailto:clarez@ula.ve)

---

## Consejo de Editores por Area

Área	Principales Suplentes	Direcciones electrónicas	Área	Principales Suplentes	Direcciones electrónicas
Analítica	Froylan Contreras	<a href="mailto:fcontrer@ula.ve">fcontrer@ula.ve</a>	Productos Naturales	Juan M. Amaro	<a href="mailto:jamaro@ula.ve">jamaro@ula.ve</a>
	Alexis Zambrano	<a href="mailto:alexisz@ula.ve">alexisz@ula.ve</a>		Carmelo Rosquete	<a href="mailto:carmelorr@ula.ve">carmelorr@ula.ve</a>
Electroquímica	Enrique Millán B.	<a href="mailto:ejmb@ula.ve">ejmb@ula.ve</a>	Cinética y Catálisis	Freddy Imbert	<a href="mailto:imberr@ula.ve">imberr@ula.ve</a>
	Yris Martínez	<a href="mailto:ymartin@ula.ve">ymartin@ula.ve</a>		Pedro Rodríguez	<a href="mailto:pedroirs@ula.ve">pedroirs@ula.ve</a>
Orgánica	Ali Bahsas	<a href="mailto:bahsas@ula.ve">bahsas@ula.ve</a>	Química Ecológica	María P. Calcagno	<a href="mailto:mariapia@ula.ve">mariapia@ula.ve</a>
	Andrés Abad	<a href="mailto:abadjos@ula.ve">abadjos@ula.ve</a>		Alberto Oliveros	<a href="mailto:aloliver@ula.ve">aloliver@ula.ve</a>
Polímeros	Hugo Martínez P.	<a href="mailto:hmartin@ula.ve">hmartin@ula.ve</a>	Espectroscopia Analítica	Xiomara de Navarro	<a href="mailto:roxio@ula.ve">roxio@ula.ve</a>
	Cristóbal Lárez V.	<a href="mailto:clarez@ula.ve">clarez@ula.ve</a>		María A. Sánchez	<a href="mailto:angelisa@ula.ve">angelisa@ula.ve</a>
Inorgánica y Organometálicos	Bernardo Fontal	<a href="mailto:fontal@ula.ve">fontal@ula.ve</a>	Espectroscopia Molecular	Pablo Carrero	<a href="mailto:pcarrero@ula.ve">pcarrero@ula.ve</a>
	Ricardo Contreras	<a href="mailto:ricardo@ula.ve">ricardo@ula.ve</a>		Carlos Rondón	<a href="mailto:cordon@ula.ve">cordon@ula.ve</a>
Química Teórica	Wilmer Olivares	<a href="mailto:wilmer@ula.ve">wilmer@ula.ve</a>	Cristalografía	Graciela Díaz	<a href="mailto:diaz@ula.ve">diaz@ula.ve</a>
	Luis Rincón	<a href="mailto:lrincon@ula.ve">lrincon@ula.ve</a>		Gerzon Delgado	<a href="mailto:gerzon@ula.ve">gerzon@ula.ve</a>
Farmacia	Alfredo Usubillaga	<a href="mailto:usubilla@ula.ve">usubilla@ula.ve</a>			
	Sabino Menolasina	<a href="mailto:sabino@ula.ve">sabino@ula.ve</a>			



### Comité editorial

#### **Dra. Marcela Pascu de Burguera**

Universidad de Los Andes,  
Facultad de Ciencias, Departamento  
de Química. Laboratorio de Espectros-  
copia Molecular. Mérida 5101, Vene-  
zuela.

[pascu@ula.ve](mailto:pascu@ula.ve)

#### **Dr. Issa Katime Amashta**

Universidad del País Vasco.  
Grupo de Nuevos Materiales. Apartado  
Postal 644, Bilbao, España.

[issa.katime@ehu.es](mailto:issa.katime@ehu.es)

#### **Dr. Wilmer Olivares**

Universidad de Los Andes,  
Facultad de Ciencias, Departamento  
de Química. Grupo de Química Teóri-  
ca. Mérida 5101, Venezuela.

[wilmer@ula.ve](mailto:wilmer@ula.ve)

#### **Dr. Jairo Márquez.**

Universidad de Los Andes,  
Facultad de Ciencias, Departamento  
de Química. Laboratorio de Electro-  
química. Mérida 5101, Venezuela.

[jamar@ula.ve](mailto:jamar@ula.ve)

#### **Dr. Enrique Millán Barrios**

Universidad de Los Andes,  
Facultad de Ciencias, Departamento  
de Química. Laboratorio de Electro-  
química. Mérida 5101, Venezuela.

[ejmb@ula.ve](mailto:ejmb@ula.ve)

### Editor Jefe

#### **Dr. Cristóbal Lárez Velásquez**

Universidad de Los Andes,  
Facultad de Ciencias, Departamento  
de Química, Grupo de Polímeros.  
Mérida 5101, Venezuela

Teléfono: 0058-274-2401381

Fax: 0058-274-2401286

e-mail: [clarez@ula.ve](mailto:clarez@ula.ve)

## **La mayoría de edad alcanzada por Avances en Química**

**Cristóbal Lárez Velásquez**

Editor Jefe, Avances en Química

No ha sido un camino de rosas el trajinar de nuestra revista para llegar a los dieciocho años que se alcanzan con la aparición de este nuevo número de **Avances en Química**. El trabajo ha sido duro pero se han podido superar los obstáculos “normales” que tienen este tipo de actividades, que van desde el súper ego de muchos autores y revisores hasta la prepotencia de algunos investigadores que por ser adjuntos de científicos reconocidos creen que su opinión es equivalente a la de sus mentores, pasando por las condiciones más adversas que le ha tocado enfrentar en la historia al sector científico venezolano, y al país en general, las cuales impiden la investigación de nuestros colaboradores nacionales así como la renovación y actualización de los equipos informáticos necesarios para la publicación de ésta y de otro número importante de revistas. Adicionalmente, se debe sumar el trabajo contra reloj que se necesita para aparecer a tiempo y lograr la permanencia en los índices exigentes de la puntualidad. Sin embargo, el entusiasmo de la mayoría de los autores para seguir colaborando con sus manuscritos ha hecho posible la continuidad de la revista ya por dieciocho años y con la puntualidad que la caracteriza. Loable también ha sido siempre el apoyo del personal de Saber ULA, el repositorio institucional de la Universidad de Los Andes, cuya mística de trabajo ha coadyuvado en el crecimiento de la revista. Hay que decir también que, a pesar de todos sus logros, un objetivo permanece en la mira de **Avances en Química**: conseguir el patrocinio para obtener los números DOI de todos los artículos de la revista, los publicados hasta la fecha y los que se publicarán en el futuro. En ello se está trabajando con buenas perspectivas.

Los logros de la revista pueden ser resumidos de la siguiente manera: se han publicado a la fecha 283 artículos, de los cuales 37 se pueden considerar como no citables (ver tabla 1), habiendo recibido al 30 de abril del presente año 1283 citas (búsqueda realizada entre el 29-30 de abril de 2023 usando el buscador Google Scholar, tabla 2), por lo cual el promedio de citas por artículo recibidas a esa fecha es de 4,53 y 5,22 para el número total de artículos y para los artículos citables, respectivamente. La revista ha publicado distintas modalidades de artículos, como se puede observar en la tabla 3, destacándose que históricamente el promedio de artículo científicos con discusión de resultados propios de sus autores se ubica por encima del 60% de las publicaciones en la revista, mientras que los artículos considerados como no citables representa el 13%.

Una contribución importante, pero quizás menos valorada, de la revista ha sido la divulgación del trabajo de investigadores y de grupos de investigación que han sido reconocidos por instituciones internacionales, nacionales y regionales relacionadas con la ciencia. Aunque hasta ahora solo se han divulgado los aportes de investigadores adscritos en su momento a universidades y centros de investigación venezolanos, se pretende lograr proposiciones para incluir el trabajo resaltante de investigadores de otros países. A la fecha se han realizado 11 semblanzas a investigadores (que incluyen 13 personas) y una dedicada a un grupo de investigación. Como dato curioso, y para la reflexión en nuestro país y en otros países, la mayoría de los investigadores objetos de estas semblanzas nacieron fuera de Venezuela (Colombia, Chile, Siria, Argentina, Rumania) o nacieron en el país, pero son descendientes directos de extranjeros que hicieron de Venezuela su hogar. Estos investigadores han realizado excelentes aportes al crecimiento de la Universidad de Los Andes, constituyéndose en ejemplos positivos del efecto que puede tener para un país la acogida en condiciones de igualdad de los migrantes que por distintas razones deben abandonar sus lugares de origen.

En cuanto a la proveniencia de los artículos publicados hasta la actualidad, el número de autores firmantes de artículos en la revista asciende a 1067, los cuales provienen de 19 países de cuatro continentes, no habiendo recibido hasta ahora contribuciones desde África. Los países con mayor contribución de artículos son: Venezuela (75,78%), México (5,59%), Colombia (4,50%), Ecuador (3,39%), España (3,13%) y Argentina (2,24%). Por otra parte, el número promedio de autores por artículo de la revista se ubica en 3,72 mientras que el promedio de páginas por artículo resulta de 7,02. Los diez autores con mayor número de artículos citables son: Gerzon Delgado (15, Venezuela), Ricardo Contreras (14, Venezuela), Bernardo Fontal (11, Venezuela), Freddy Imbert (11, Venezuela), Cristóbal Lárez (11, Venezuela), Asiloé Mora (10, Venezuela), Alí Bahsas (10, Venezuela), Marisela Reyes (10, Venezuela) y Juan Amaro (8, Venezuela). A continuación, un resumen de los datos más importantes de la revista durante sus primeros dieciochos años de vida.

**Continúa en la página siguiente**

**Tabla 1:** Total de artículos publicados por año en **Avances en Química**.

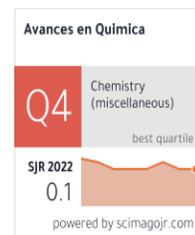
Año	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	Total
<b>Artículos</b>	14	16	15	16	24	16	26	24	16	28*	18	10	13	12	11	12	12	<b>283</b>
<b>No citables</b>	4	5	2	2	1	1	2	1	1	4	4	2	2	2	1	2	1	<b>37</b>

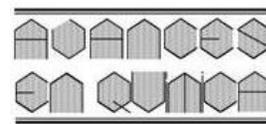
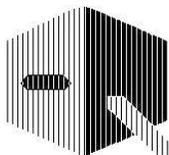
\* Ese año se publicó adicionalmente un número especial con 8 artículos, con motivo de celebrarse el X aniversario de la revista.

**Tabla 2:** Número de citas de artículos publicados en **Avances en Química** recibidas al 30/04/2023. Fuente: *Google Scholar*.

#	Artículo	Citas
1	C Lárez. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. <b>1(2)</b> , 1-15 (2006)	195
2	MC Nevárez-Martínez, PJ Espinoza-Montero, FJ Quiroz-Chávez, B Ohtani. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO <sub>2</sub> . <b>12(2-3)</b> , 45-59 (2017).	55
3	DR Martínez, GG Carbajal. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. <b>7(1)</b> , 87-99 (2012).	51
4	AG Martínez-Lopez, W Padrón-Hernández, OF Rodríguez-Bernal, O Chiquito-Coyotl, MA Escarola-Rosas, JM Hernández-Lara <i>et al.</i> Alternativas actuales al manejo de lixiviados. <b>9(1)</b> , 37-47 (2014).	46
5	V Tkach, V Nechyporuk, P Yagodynets. Descripción matemática de la síntesis electroquímica de polímeros conductores en la presencia de surfactantes. <b>8(1)</b> , 9-15 (2013).	38
6	R Suarez, E Arévalo, LJ Linares, FJU Fajardo, G Hernández. Validación de un método analítico para la determinación de magnesio eritrocitario. <b>4(2)</b> , 53-62 (2009).	33
7	P Chacón-Morales, JM Amaro-Luis, A Bahsas. Isolation and characterization of (+)-mellein, the first isocoumarin reported in Stevia genus. <b>8(3)</b> , 145-151 (2013).	29
8	F Vargas, C Rivas, A Nursamaa, T Zoltan. Reacciones de radicales libres con relevancia biológica en la teoría del envejecimiento. <b>2(2)</b> , 3-15 (2007).	27
9	L Veliz <i>et al.</i> Estudio de la hidrólisis del ion Niquel (II) y de la formación de los complejos de Niquel (II) con los ácidos Picolínico y Dipicolínico en NaCl 1,0 mol. dm <sup>-3</sup> a 25 °C. <b>6(1)</b> , 3-8 (2011)	23
10	C Cabello Alvarado, A Sáenz Galindo, L Barajas Bermúdez, CM Pérez Berúmen, CA Ávila Orta, D Valdés Garza JA Romero, E Rodríguez. Cera de candelilla y sus aplicaciones. <b>8(2)</b> , 105-110 (2013)	22
11	A Kassim, AH Abdullah, HS Min, S Nagalingam. Influence of deposition time on the properties of chemical bath deposited manganese sulfide thin films. <b>5(3)</b> , 141-145 (2010).	20
12	Sistemas de producción agrícola sostenible en Los Andes de Venezuela: agricultura orgánica. <b>2(3)</b> , 23-33 (2007).	18
13-14	2 artículos con 15 citas	30
15-18	4 artículos con 14 citas	56
19-21	3 artículos con 13 citas	39
22-24	3 artículos con 12 citas	36
25-26	2 artículos con 11 citas	22
27-31	5 artículos con 10 citas	50
32-35	4 artículos con 9 citas	36
36-40	5 artículos con 8 citas	40
41-50	10 artículos con 7 citas	70
51-62	12 artículos con 6 citas	72
63-76	14 artículos con 5 citas	70
77-89	13 artículos con 4 citas	52
90-105	16 artículos con 3 citas	48
106-139	34 artículos con 2 citas	68
140-176	37 artículos con 1 cita	37
177-283	107 artículos sin cita	---
<b>Total</b>	<b>283 artículos (37 no citables)</b>	<b>1283</b>

Año	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	Totales	%
Editorial	3	3	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	<b>22</b>	7,77
Semblanza	1	1	1	1			1			2	1	1	1	1		1		<b>12</b>	4,24
<i>In memorian</i>		1									2							<b>3</b>	1,06
Actualidad Química.										1			1			1	1	<b>5</b>	1,77
Art. Divulgativo	2	2	1	1		1		2		1		1	2	1	1			<b>15</b>	5,30
Revisión bibliográfica		2		1		1	2	1	1	1	1	1	1		1	3		<b>16</b>	5,65
Nota					1						1							<b>2</b>	0,71
Nota técnica		1	1	3	2	1	2	5	1	3	0	1	2		2	1		<b>25</b>	8,83
Art. Científico	7	6	9	9	20	12	20	15	13	18	12	5	4	8	6	5	7	<b>176</b>	62,19
Comunicación corta			1										1				1	<b>3</b>	1,06
Avance de investigación	1		1															<b>3</b>	1,06
Artículo pedagógico																	1	<b>1</b>	0,35





## Profesor Dr. Santos Adán López Rivera – Una vida dedicada a la Física Aplicada



S. Adán López Rivera en la Plaza Alonso Gamero de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela (2012).

Escribir acerca de una personalidad sobresaliente en el mundo académico no es tarea fácil, especialmente cuando se trata de una persona que destacó por sus virtudes humanas e intelectuales, las cuales le granjearon el aprecio de la comunidad científica en la Universidad de Los Andes y en diversas instituciones internacionales. Este es el caso del Dr. S. Adán López-Rivera (1945-2020), un incansable docente universitario y destacado investigador que, desde el Laboratorio de Física Aplicada ‘Wiltold Giritat’, ubicado en el Departamento de Física, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, desarrolló una notoria carrera universitaria ganando un alto reconocimiento en el campo de los nuevos materiales con propiedades magneto-ópticas.

Santos Adán López Rivera (Cúcuta, Norte de Santander, Colombia, 9 de noviembre de 1945 – 23 de mayo de 2020), fue el hijo menor de don Santos Adán López Sandoval y doña Rita Elisa Rivera. Hizo sus estudios de primaria y secundaria en el Colegio Salesiano de Cúcuta, y obtuvo el título de Bachiller en Mecánica. Realizó sus estudios de pregrado en la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga, Colombia), y se graduó con honores en 1970 como Ingeniero Mecánico. En la misma universidad desarrolló cursos de postgrado alcanzando en 1973 el título de *Magister Scientiae* en Física.

En la ciudad de Bucaramanga, el 22 de marzo de 1975, se casó con Amparo Leonor Lozada, y ese mismo año se trasladó a la ciudad de Mérida, a la recién fundada Facultad de Ciencias<sup>1,2</sup> que, por iniciativa del proyecto de renovación universitaria emprendido por el rector magnífico Dr. Pedro Rincón Gutiérrez, demandaba la contratación de personal proactivo y con alta cualificación intelectual que viniera a integrarse a la planta profesoral de la ULA. En julio de 1975 se concretó su ingreso como profesor del Departamento de Física, y desde ese momento hizo de la Ciudad Serrana y de la Universidad de Los Andes su tierra por adopción. En esta ciudad nacería su hijo mayor, Diego Mauricio López Lozada.

La calidad del trabajo de Adán López impulsó rápidamente su carrera académica, y fue becado para realizar estudios en la Universidad de Bath (Reino Unido), bajo la dirección del reconocido experto en crecimiento de cristales y síntesis de materiales semiconductores, el Dr. Brian R. Pamplin. En 1981 obtuvo su doctorado (Ph.D. in Physics) con la tesis: “Quaternary defect a damantine compounds of the type I-III-IV-VI<sub>4</sub>”, un trabajo que fue publicado en la reconocida revista *Solid State Communications*<sup>3</sup>. Durante su estancia en el Reino Unido nacieron sus dos hijos menores, Diana Patricia y Daniel Eduardo López Lozada.

Una vez obtenidos los laureles doctorales, regresó a la Universidad de Los Andes para desarrollar investigaciones en el Laboratorio de Física Aplicada, del cual fue su coordinador y responsable, adelantando proyectos en el campo de los nuevos materiales semiconductores y, demostrando una excepcional pasión y entusiasmo por la investigación científica. De allí en más Adán López no se detuvo, le dedicó más de cuarenta años de su vida a la docencia y la investigación en la ULA, y obtuvo importantes resultados de sus proyectos que se contabilizan en numerosas participaciones en congresos nacionales e internacionales, conferencias invitadas, y cerca de un centenar de trabajos originales publicados en revistas internacionales indi-

zadas y arbitradas que tienen un alto factor de impacto, tales como: *Journal of Applied Crystallography*; *Physical Review B*; *Journal of Alloys and Compounds*; *Applied Surface Science*; *Journal of Luminescence*; *Materials Letters*; *Journal of Solid State Electrochemistry*; *Journal of Physics: Condensed Matter*; *Semiconductor Science and Technology*; *Solid State Communications*; *Physica Status Solidi B*; *Polymer Bulletin*; *Progress in Crystal Growth and Characterization*; *Journal of Vacuum Science & Technology B*.

Sin lugar a dudas, el trabajo de Adán López constituye un aporte sobresaliente a la Física y la Química aplicada y, por ejemplo, podemos decir que en el área de la ciencia de los materiales reportó la síntesis, el crecimiento y caracterización de nuevos materiales semiconductores binarios, ternarios y cuaternarios normales y deficitarios –aquellos que poseen vacancias ordenadas en la estructura cristalina–, los cuales tienen potenciales aplicaciones en celdas solares, dispositivos magneto-ópticos, detectores, filtros ópticos, y dispositivos para la industria electrónica, lo cual es una importante contribución a la Nanociencia y la Nanotecnología que, actualmente, es un campo de especial atención para el desarrollo de la ciencia y la tecnología a nivel mundial.

Es importante señalar la gran amistad y estrecha colaboración científica que Adán López tuvo con el eminente físico de origen polaco Witold Giritat (1926-2001), con el cual realizó estudios sistemáticos de la obtención de monocristales y las propiedades físicas de materiales semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Estos materiales son semiconductores de la familia II-VI en los cuales el catión ha sido reemplazado al azar por metales de transición divalentes o iones de tierras raras. La interacción magnética directa ion-ion en materiales magnéticos diluidos como los sintetizados en el Laboratorio de Física Aplicada, brindaron la oportunidad de obtener nuevas propiedades de fenómenos electrónicos tales como magnetorresistencia gigante, fuertes efectos magneto-ópticos, transiciones metal no metal y la formación del polarón magnético, el cual está ausente en semiconductores convencionales. Las propiedades físicas y las características de estos materiales fueron estudiadas por medio de dispersión de luz inelásticamente, absorción óptica, luminiscencia, y Raman. Muchos de estos materiales fueron utilizados en la fabricación de láseres de estado sólido –en diferentes longitudes de onda– y sensores magnéticos.



Adán López compartiendo con su estrecho colaborador el físico polaco Witold Giritat, investigador radicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) (s/f).

En el área de las ‘películas delgadas’, Adán López y sus colaboradores obtuvieron interesantes resultados en forma de materiales magnéticos utilizados en registros magneto-ópticos. El desarrollo de este tipo de materiales tenía como objetivo mejorar los registros (memorias) de computadoras, permitiendo optimizar sensiblemente la investigación en el campo del hardware, y como ejemplo se puede citar el trabajo publicado en 1997 en la revista *IEEE Transactions on Magnetics*<sup>4</sup>, donde publicó las propiedades físicas, estructurales, vibracionales y magneto-ópticas de nuevas películas conocidos como GARNETS, y se estudió el efecto de la variación del contenido de cerio elemental en el efecto del tratamiento térmico por pulsos de calor. También incursionó en el campo de la fibra óptica,

investigación que tenía como objetivo mejorar la transmisión masiva de datos y en general las telecomunicaciones, sin necesidad de repetidoras. En tal sentido, sus investigaciones en colaboración con equipos de la ULA y de la Universidad Industrial de Santander (Colombia), le permitieron publicar una serie de trabajos sobre el estudio de lantánidos en dos matrices diferentes, una amorfa y otra cristalina. La ‘matriz amorfa’ seleccionada fue un vidrio fluorinado, escogido por su potencial aplicación para fibras ópticas o láseres de estado sólido, mientras que la ‘matriz cristalina’ utilizada fue el semiconductor ZnSe. Los semiconductores II-VI dopados con lantánidos presentaron potenciales aplicaciones en pantallas ópticas activas o sensores ópticos.

El trabajo en el crecimiento de monocristales y caracterización en materiales laminares (del inglés *layered compounds*) es emblemático. En la caracterización de estos materiales se utilizaron varias técnicas de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Es interesante resaltar que durante el curso de estas investigaciones consiguió corregir un error que se había reportado por muchos años en la literatura original sobre la estructura cristalina del compuesto  $ZnIn_2S_4$ , esta corrección se realizó utilizando de manera original y novedosa la Teoría de Grupos en el análisis de los espectros vibracionales<sup>5</sup>. Posteriormente, utilizando microscopía electrónica de transmisión de haz convergente, consiguió verificar la validez de la estructura corregida, determinando el verdadero grupo espacial<sup>6</sup>. Es importante mencionar que, en Latinoamérica, Adán López fue considerado como uno de los mayores especialistas en el uso y manejo de la Teoría de Grupos y sus aplicaciones en el área de la espectroscopía, razón por la cual varios posgrados, entre ellos el Postgrado en Química Aplicada (PQA) de la ULA lo mantuvo como profesor permanente de esta materia en el programa de estudios doctorales.

Después de la aparición del grafeno en 2010 y del impacto que su descubrimiento generó en el campo de la física y la nanotecnología, el grupo de Adán López sintetizó y creció en capas monocristalinas perfectas el compuesto de GaSe, que es un material cuasi-dimensional semejante al grafeno y, en unión con un grupo alemán del *Technische Universität Chemnitz*, presentó importantes trabajos, entre los cuales destaca un estudio por espectroscopía Raman y fotoluminiscencia que resalta las potenciales aplicaciones de este tipo de GaSe<sup>7</sup>.

En colaboración con investigadores del Laboratorio de Catálisis Heterogénea – ULA, Grupos de investigación de la Universidad Nacional de Colombia (Bogotá, Colombia) y de la Universidad de Barcelona (Barcelona, España), Adán López adelantó una investigación sobre materiales cerámicos con estructura tipo Perovskita<sup>8</sup>, un trabajo que contó con excelente aceptación en la comunidad científica, y le mereció varias invitaciones como conferencista en eventos internacionales. La visión multidisciplinaria que siempre mantuvo le impulsó a estrechar lazos de colaboración con grupos del Departamento de Química - ULA, entre ellos el Laboratorio de Organometá-

licos, el de Cristalografía y el Laboratorio de Electroquímica. Con este último laboratorio llevó a cabo trabajos novedosos en el área de la obtención de películas delgadas de materiales semiconductores por medio de métodos electroquímicos, y publicaron trabajos al respecto<sup>9</sup>, cuyo objetivo era la fabricación de celdas solares de alto rendimiento. Por su parte, con el Laboratorio de Organometálicos, el trabajo de colaboración fue muy amplio, especialmente con el Dr. Bernardo Fontal y, en tal sentido, publicaron trabajos en materiales semiconductores<sup>10</sup>, en espectroscopía Raman<sup>5,11</sup>, y en la caracterización de compuestos de coordinación<sup>12,13</sup> y organometálicos. En el caso del Grupo de Cristalografía, abundan los trabajos en la determinación de las estructuras de materiales semiconductores por diversas técnicas<sup>6</sup>, incluyendo luz sincrotrón<sup>14</sup>.

Adán López Rivera siempre fue conocido por su creatividad, experiencia y gran capacidad a la hora de resolver un problema técnico. Su laboratorio contaba con numerosos equipos, herramientas e instrumentos que le permitieron, no solo reparar o repotenciar varios instrumentos, entre ellos el espectrofotómetro de absorción electrónica, sino construir nuevos equipos como el equipo de espectroscopía Raman, y los instrumentos para realizar mediciones de fotoluminiscencia y dicroísmo circular, entre otros. Cuando algún investigador de los Departamentos de la Facultad de Ciencias, o de otras dependencias universitarias o, inclusive, grupos internacionales, requerían resolver un problema técnico complejo, allí estaba Adán López siempre dispuesto a atender la necesidad y tratar de ofrecer una solución.

Es necesario aquí mencionar las tecnologías en las que desarrolló su experticia y capacidad profesional: 1) determinaciones magneto-ópticas con campos magnéticos hasta de dos tesla y bajas temperaturas en monocristales, policristales o películas delgadas; 2) medición de fotoluminiscencia<sup>15,16</sup> a diferentes longitudes de onda de excitación y en función de la temperatura; 3) medidas de espectroscopía Raman<sup>17</sup>, así como determinaciones por absorción óptica totalmente automatizadas y con facilidades de hacerlo sin polarización y con polarización paralela, perpendicular y circular para análisis de materiales anisotrópicos; 4) reflectancia modulada por longitud de onda para aumentar la resolución de las medidas de reflectancia; 5) estudios de fotorreflectancia donde el parámetro de modulación era un láser de longitud de onda apropiada para el material bajo estudio, método extensamente utilizado en la industria de los semiconductores y dirigido a determinar de una manera precisa la estructura de bandas electrónicas calculadas para los semiconductores y medir las singularidades de Van-Hove; 6) medidas de análisis térmico diferencial para determinar temperaturas de transición estructural de orden y de fusión del analito; 7) diseño y construcción de hornos con gradientes de temperatura variables para el crecimiento de cristales por transporte químico y la síntesis de semiconductores; 8) sistemas para el crecimiento de monocristales por solidificación controlada de una fase líquida por el método de Bridgman<sup>18</sup>.

A pesar de que se encontraba profundamente comprometido con sus proyectos de investigación, Adán López hizo tiempo para colaborar en las comisiones universitarias que requerían la opinión de un experto. En tal sentido, fue asesor de la Comisión de Talleres y Mantenimiento, y de la Subcomisión de Ciencias Físicas y Matemáticas del Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes, (CDCHTA-ULA), y de otras comisiones en el propio Departamento de Física y la Facultad de Ciencias. La formación de personal también fue una parte importante en su trayectoria académica, y dirigió los trabajos de grado de estudiantes en la Licenciatura en Física, así como en los programas de Maestría y Doctorado de los postgrados en Ingeniería de Control y Automatización (Facultad de Ingeniería), Física de la Materia Condensada, y Química Aplicada (Facultad de Ciencias).

Su calidad académica fue reconocida por el Programa Estímulo a la Investigación de la ULA (PEI-ULA) y, desde su fundación en 1996, perteneció al prestigioso Sistema de Promoción al Investigador (SPI), en el que llegó a ostentar uno de los niveles más importantes: SPI nivel IV. Por su parte, la Universidad de Los Andes, en el año 2011, le otorgó la más alta distinción que se le concede a sus científicos e investigadores, la 'Condecoración Dr. Diego Carbonell Espinel' y, así mismo, en 2017, fue beneficiario de la 'Orden Pedro Rincón Gutiérrez' de la Seccional de Profesores Jubilados de la ULA.



Adán López junto a su esposa Sra. Amparo Lozada y su hijo menor Daniel López Lozada, al culminar el acto donde se le confirió la 'Condecoración Dr. Diego Carbonell Espinel'. Salón Rojo "Fray Juan Ramos de Lora" (Rectorado – ULA), 28 de junio de 2011.

En su campo, la Física Aplicada al estudio de nuevos materiales, fue sin lugar a dudas una autoridad reconocida a nivel

internacional, como se desprende de las múltiples conferencias que a lo largo de su carrera ofreció por invitación en países como EE.UU., Colombia, México, Japón, Ucrania, Rusia, entre otros.

Santos Adán López Rivera será siempre recordado no solo por sus altísimas credenciales intelectuales sino por su don de gentes, un caballero que llenó las aulas de clase con su palabra sabia y docta, dejando un valioso legado académico, y un ejemplo de honradez, dedicación a la docencia y a la investigación científica con proyección internacional.

### Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a la familia del Dr. Santos Adán López-Rivera, quienes aportaron valiosa información, especialmente a su esposa la Sra. Amparo Losada, y a su hermana la Sra. Verónica López Rivera. Así mismo deseamos agradecer al Dr. Pedro J. Rodríguez Sulbarán por su interés y sugerencias a este trabajo.

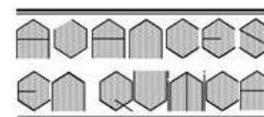
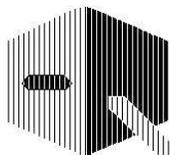
### Referencias

- RR Contreras. Creación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes en el contexto del desarrollo científico en Venezuela. **Bitacora-e**, **2**, 47-63 (2010).
- RR Contreras. La fundación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Una mirada en su cincuenta aniversario. **Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE)**, **3(1)**, 11-18 (2020).
- OH Hughes, JC Wooley, SA López-Rivera, BR Pamplin. Quaternary adamantine selenides and tellurides of the form III-IV-VI<sub>4</sub>. **Solid State Communications**, **35**, 573-575 (1980).
- SA López-Rivera, L Martínez, B Fontal, F Sequeda. Magneto-Optic study of (Y<sub>3x</sub>Ce<sub>x</sub>)(Fe,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Films. Part 1. Effect of variable Ce content and Heat Pulse Annealing. **IEEE Transactions on Magnetics**, **33(1)**, 788-794 (1997).
- SA Lopez-Rivera, L Martinez, B Fontal, W Giriat, F Medina. Raman study of a ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> layered compound. **Semiconductor Science and Technology**, **10(5)**, 645-652 (1995). doi. 10.1088/0268-1242/10/5/013
- SA Lopez-Rivera, AJ Mora, DA Najarro, A V Rivera, RA Godoy. Determination of the structure of IIIa-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> using convergent-beam electron diffraction and single-crystal x-ray diffraction. **Semiconductor Science and Technology**, **16(5)**, 367-371 (2001).
- RD, Rodríguez, S. Müller, E. Sheremet, DRT Zahn, A Villabona, SA López-Rivera, *et al.* Selective Raman modes and strong photoluminescence of gallium selenide flakes on sp<sup>2</sup> carbon. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, **32(4)**, 04E106 (2014).
- P. Delgado-Niño, SA López-Rivera, L Mestres-Vila, ML Martínez-Sarrión, JS Valencia-Ríos. Optical and structural characterization of SrZr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of luminescence**, **132(10)**, 2546-2552. (2012).
- SA, López-Rivera, B Fontal, OP, Márquez, J Márquez. High Pressure Conductivity and Photoconductivity of Polyveratrole. **Polymer Bulletin**, **54(4-5)**, 291-301 (2005).
- B Fontal, SA López-Rivera, L Martínez, W Giriat. Middle infrared study of layered compounds. **Semiconductor science and technology**, **11(7)**, 1056-1058 (1996).
- SA López-Rivera, H. Galindo, B Fontal, M Briceño. Characterization of tellurium impurities in crystalline ZnSiP<sub>2</sub> using polarized Raman scattering. **Physical Review B**, **30(12)**, 7097-7104 (1984).
- E Cardozo, RR Contreras, F Bellandi, SA Lopez-Rivera, J. Avendaño, *et al.* Synthesis and Characterization of Six Novel Samarium (III) Complexes with L-aspartic Acid, L-glutamic Acid, Glycine and *o*-phenanthroline, Bipiridile as Ligands. **Revista Politécnica**, **36(2)**, 96-100 (2015).
- LOJ Garcia Molina, RR Contreras, EJ Cardozo Villalba, SA. López-Rivera. Química verde en la síntesis de complejos M(acac)<sub>3</sub> y M(acac)<sub>2</sub>, donde M = Cr(III), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II) y Sm(III) y acac = acetilacetato. En: **Avances y Retos de la Ciencia y la Ingeniería**. MT Celis Ed. Capítulo 113, 966-976 (2017).
- R Ávila-Godoy, AJ Mora, DR Acosta-Najarro, GE Delgado, SA López-Rivera, AN Fitch, *et al.* Structure of the quaternary alloy Zn<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>In<sub>2</sub>S<sub>4</sub> from synchrotron powder diffraction and electron transmission microscopy. **Journal of Applied Crystallography**, **39(1)**, 1-5 (2006).
- SA Lopez-Rivera, J Martin, A Florez, V Balassone. Band assignments in absorption and photoluminescence of a new transparent fluoroindate glass doped with Er and Yb. **Journal of Luminescence**, **106(3-4)**, 291-299 (2004).
- A Sweiti, F Medina, L Martinez, SA Lopez-Rivera. Photoluminescence spectroscopy and effective concentration determination of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se. **Semiconductor Science and Technology**, **23(3)**, 035019 (2008).
- S Jimenez-Sandoval, SA Lopez-Rivera, JC Irwin. Influence of reduced mass differences on the Raman spectra of ternary mixed compounds: Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S and Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S. **Physical Review B**, **68(5)**, 054303 (2003).
- HJ Scheel. The development of crystal growth technology. **Crystal Growth Technology**, 1-14 (2003).

**Ricardo R. Contreras\***

Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química,  
Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.  
Mérida – 5101 - Venezuela

(\*) [ricardo@ula.ve](mailto:ricardo@ula.ve) / [ricardo.r.contreras@gmail.com](mailto:ricardo.r.contreras@gmail.com)



## Las reacciones clic o de abrochadura

Cristóbal Lárez Velásquez<sup>1</sup>, Ricardo R. Contreras<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

<sup>2</sup>) Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

[clarez@ula.ve](mailto:clarez@ula.ve); [ricardo.r.contreras@gmail.com](mailto:ricardo.r.contreras@gmail.com)

Recibido: 16/04/2023

Aceptado: xx/yy/2023

### Resumen

En este trabajo se presenta una visión panorámica de la denominada química clic, mostrándose de manera general los principales tipos de reacciones químicas que se han venido utilizando para desarrollar esta nueva filosofía de trabajo, la cual debería permitir, idealmente, el surgimiento de metodologías más sustentables para la creación de materiales novedosos y sustentables, incluyendo muchos que pueden ser generados en combinación con materiales biológicos a través de reacciones ahora conocidas como reacciones bioortogonales. Igualmente, se presentan algunos ejemplos de aplicaciones específicas de este tipo de reacciones para hacer énfasis en la tremenda importancia que tiene este tema tan actual, lo indica el hecho de que sus creadores han sido reconocidos en el año 2022 con el premio Nobel de Química.

**Palabras claves:** Catalizadores de cobre; Reacciones bioortogonales; Alquino-azida; Diels-Alder; Premio Nobel de Química

### Abstract

This paper presents a panoramic view of the so-called click chemistry, showing in a general way the main types of chemical reactions that have been used to develop this new work philosophy, which should ideally allow the emergence of more sustainable methodologies for the creation of novel and sustainable materials, including many that can be generated in combination with biological materials through reactions now known as biorthogonal reactions. Some examples of specific applications of such reactions are also presented to emphasize the tremendous importance of this highly topical subject, as indicated by the fact that its creators have been recognized in 2022 with the Nobel Prize in Chemistry.

**Keywords:** Copper catalysts; Biorthogonal reactions; Alkyne-azide; Diels-Alder; Nobel Prize in Chemistry

### Introducción

El término 'reacciones clic' o 'química clic'<sup>1</sup> fue originalmente desarrollado por el químico estadounidense Karl Sharpless, galardonado con el premio Nobel en Química 2001 por sus aportes a la química asimétrica, especialmente por la "epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos de Sharpless"<sup>2,3</sup>. Este premio fue compartido con William S. Knowles<sup>4</sup> y Ryoji Noyori<sup>5</sup>, quienes contribuyeron de manera decisiva al desarrollo de la hidrogenación asimétrica o enantioselectiva.

Veintiún años después, nuevamente el premio Nobel en Química del año 2021 fue concedido a Karl Sharpless, junto a la investigadora estadounidense Carolyn Bertozzi y el danés Morten Meldal, por los aportes realizados en el desarrollo de la química clic y bioortogonal<sup>6</sup>. De manera resumida se podría decir que, aunque Meldal y sus colaboradores fueron los primeros en publicar la síntesis catalizada por cobre de péptido-triazoles<sup>7</sup>, fue Sharpless quien tuvo una visión más amplia para proponer la filosofía general que define la química clic, estableciendo las características deseables para que una reacción química cumpla con los requerimientos de ésta<sup>1</sup>. Por su parte, Bertozzi usó este tipo de reacciones para investigar biomoléculas en la superficie

de las células, como los glicanos, desarrollando reacciones clic en organismos vivos, denominadas reacciones bioortogonales, sin afectar la química normal dentro de las células<sup>8</sup>, lo que condujo la química clic a un nivel más avanzado.

De acuerdo con el enfoque inicial de los pioneros de estas reacciones, el objetivo fundamental de potenciar este tipo de reacciones es la generación de nuevos materiales mediante la unión de pequeñas unidades moleculares a través de enlaces con heteroátomos (C-X-C), siguiendo el ejemplo de la naturaleza, para desarrollar un conjunto en expansión de "bloques" potentes, selectivos y modulares que funcionen de manera confiable en aplicaciones de pequeña y gran escala<sup>1</sup>. Estos investigadores denominaron la base de este enfoque "química de clics" y definieron un conjunto de criterios estrictos que un proceso debe cumplir para ser útil en este contexto. Los requerimientos definidos fueron:

- La reacción debe ser modular y amplia en alcance
- Originar rendimientos muy altos
- Generar solo subproductos inofensivos, que puedan ser removidos por métodos no cromatográficos

- Ser estereo-específica, aunque no necesariamente enantio-selectiva

Así, las reacciones deben desarrollarse en condiciones muy simples, idealmente con reactivos y productos insensibles al aire y al agua, con materiales de partida y reactivos fácilmente disponibles, evitando el uso de disolventes o usando disolventes benignos o fácilmente removibles. La purificación del producto debe ser realizada por métodos simples como la cristalización o la destilación y el producto obtenido debe ser estable en condiciones fisiológicas.

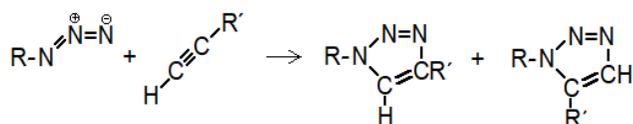
La potencialidad de este tipo de reacciones permite ahora abordar de manera entusiasta la generación de una amplia diversidad de materiales y métodos en diversos ámbitos, entre los cuales se pueden mencionar: la exploración de las células y el seguimiento de procesos biológicos, como por ejemplo la identificación de dianas terapéuticas para el tratamiento del cáncer<sup>9</sup>; el desarrollo de nuevos materiales mediante la modificación de polímeros existentes para la generación de dendrímeros, geles, etc., así como la modificación superficial de nanotubos de carbono, fullerenos, etc.<sup>10</sup>; preparación de “nanometales”<sup>11</sup>; mejoramiento de la sensibilidad en la detección de biomarcadores<sup>12</sup>; encapsulación de fármacos, enzimas e incluso microorganismos y células<sup>13</sup>; preparación de fármacos<sup>14</sup>; entre muchísimos otros.

### Tipos de reacciones químicas usadas para generar procesos clic o de abrochadura

Hasta la fecha se han probado un gran número de reacciones químicas que pueden generar procesos de abrochadura. En esta sección se describen las más estudiadas.

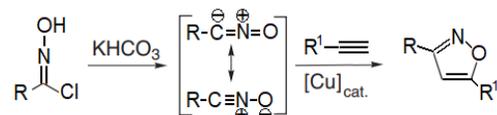
#### Reacciones de ciclo-adición

- Reacciones de Huisgen o adiciones 1,3-dipolares de azidas a alquinos. Son reacciones que generan heterociclos de cinco miembros y han sido conocidas desde hace más de 100 años<sup>15</sup>. Usualmente, las reacciones no catalizadas son lentas y cuando se emplean alquinos asimétricos (que poseen grupos sustituyentes distintos en cada carbono metínico) se obtiene una mezcla de los dos regio-isómeros posibles (figura 1). Sin embargo, el uso de catalizadores tales como compuestos de cobre, y otros metales como rutenio, ha permitido que estas reacciones procedan mucho más rápido y, además, de manera regio-selectiva, aún en condiciones más suaves. Así, este tipo de reacciones es sin duda uno de los procesos catalíticos más impactantes en los avances de la química durante los últimos años, constituyéndose en el ejemplo clásico de la química clic.



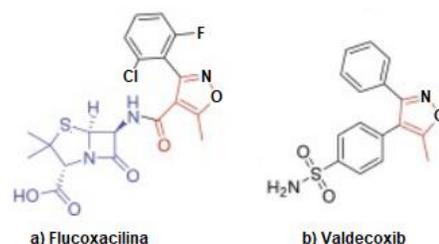
**Fig. 1:** Reacción general para una ciclo-adición 1,3-dipolar de un compuesto azida a un alquino no simétrico, generando una mezcla de regio-isómeros.

- Cicloadiciones usando óxidos de nitrilo. Aunque los óxidos de nitrilo son difíciles de aislar debido a su gran reactividad, es posible prepararlos *in situ* mediante diversas rutas sintéticas y hacerlos reaccionar con alquinos. Para obtener los óxidos de nitrilo se pueden usar diversas rutas sintéticas, como por ejemplo la reacción de cloruros de imidoilo con una base (figura 2) o la reacción de un aldehído con hidroxilamina y posterior tratamiento de la oxima obtenida con cloramina-T<sup>15</sup>.



**Fig. 2:** Reacción general para una ciclo-adición 1,3-dipolar de un óxido de nitrilo (obtenido a partir de un cloruro de imidoilo) a un alquino.

Un excelente ejemplo del uso de estas reacciones para la preparación de sustancias útiles en el área de la química medicinal lo constituye la síntesis de los llamados isoxazoles, los cuales poseen un perfil quimioterapéutico destacado que les permite ocupar una posición relevante en la preparación de antimicrobianos como la Flucloxacilina<sup>16</sup> (figura 3a) y antiinflamatorios no esteroideos como el Valdecoxib<sup>17</sup> (figura 3b). En tal sentido, el desarrollo de métodos de preparación de isoxazoles se ha convertido en un área de mucho interés en los últimos años.

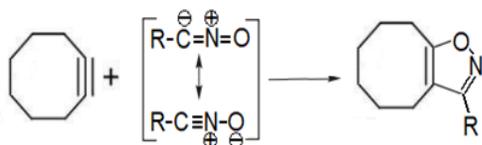


**Fig. 3:** Estructuras químicas para los productos de la cicloadición de óxidos de nitrilo con alquinos: a) Flucloxacilina y b) Valdecoxib.

- Cicloadiciones usando nitronas. Las nitronas son un tipo de moléculas orgánicas con dipolo 1,3 que han mostrado mucha potencialidad para el desarrollo de reacciones clic. Su principal ventaja es que pueden ser fácilmente sintetizadas a través de diversos métodos (condensación de N-hidroxilaminas monosustituidas con aldehídos, oxidación de aminas secundarias, N,N-hidroxilaminas secundarias, iminas e isoxazolidinas) para producir una gama de productos con un gran variedad estructural. Se clasifican como dipolos de tipo alílico y sus principales reacciones de cicloadición son: (i) reacciones con alquinos terminales catalizadas por Cu, (ii) reacciones con alquinos tensionados y (iii) reacciones con alquenos tensionados (figura 4). En la tabla 1 se muestra la reacción de cicloadición de un D-aminoácido no natural que porta una nitrona endocíclica que se ha unido a un grupo alquino para la marcación de bacterias.

- Reacciones de ciclo-adición promovidas por la tensión en alquinos cíclicos. El uso del ciclooctino, y sus derivados, en la preparación de compuestos de cicloadición 1,3 con azidas se basa fundamentalmente en la reactividad adicional del triple en-

lace C-C que le confiere la tensión anular, lo que permite evitar el uso de catalizadores. La reacción general para generar productos de este tipo se muestra en la figura 4, mientras que en la tabla 1 se presenta una reacción específica de la formación de bis-hemoglobina para su posible aplicación como un transportador de oxígeno libre de cobre.



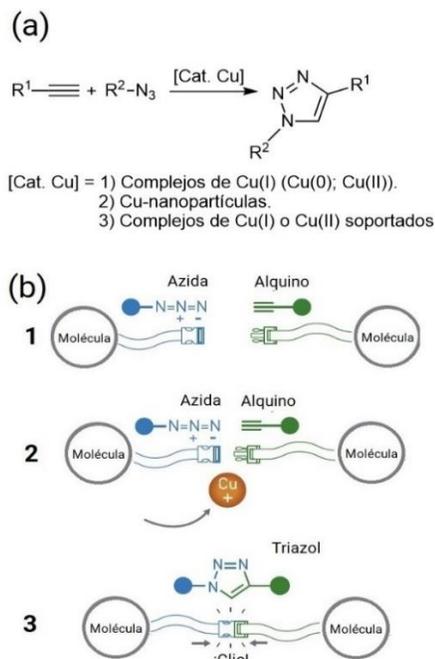
**Fig. 4:** Reacción general para una ciclo-adición 1,3-dipolar de azida a un alquino cíclico (tensionado).

Las reacciones de ciclo-adición a alquinos se han estudiado para azidas tanto alifáticas como aromáticas, incluyendo también el uso de pseudo alquinos aromáticos, como los llamados arinos, para producir benzotriazoles<sup>18</sup>. Algunos ejemplos del uso de azidas y compuestos relacionados para la preparación de materiales prometedores en el área de la medicina y la biotecnología, por ejemplo, se muestran en la tabla 1.

#### - Catálisis de las reacciones de ciclo-adición 1,3-dipolares a alquinos de azidas y compuestos relacionados

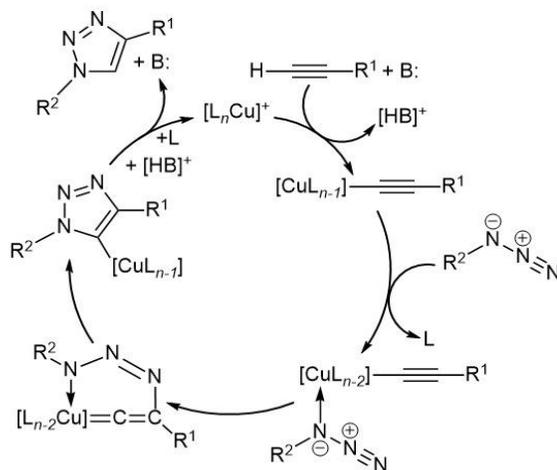
Como se ha mencionado anteriormente, se puede decir que la química clic ha sido 'bioinspirada'. Ello en virtud de que muchos procesos bioquímicos comienzan por unir pequeñas moléculas (un clic) hasta obtener grandes biomoléculas. Un ejemplo se encuentra en la síntesis ribosomal de polipéptidos. En los ribosomas<sup>25</sup>, los aminoácidos se unen mediante un enlace peptídico, y lo hacen clic a clic, de acuerdo con la información genética obtenida del mRNA, en secuencias que dan como resultado biomoléculas de grandes pesos moleculares, pero que tienen funciones biológicas muy específicas. La reacción inversa, es decir, la ruptura del enlace peptídico para liberar paso a paso los aminoácidos que conforman el esqueleto molecular de un polipéptido, ocurre en las peptidasas<sup>26</sup>. En el caso de la carboxipeptidasa A, un átomo de zinc (Zn(II), d<sup>10</sup>) ofrece el sitio catalíticamente activo para que ocurra un clic inverso, es decir, para que se rompa en enlace peptídico.

Siguiendo el mencionado esquema bioinspirado, con participación de un átomo de metal de transición como sitio catalíticamente activo (tal y como ocurre en las metaloenzimas), se tiene una de las reacciones emblemáticas en la química clic, la cicloadición de azida-alquino (reacción de cicloadición 1,3-dipolar Huisgen<sup>27</sup>), catalizada por cobre<sup>28-29</sup> (CuAAC, del inglés *Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*). Las reacciones CuAAC comienzan con un alquino como bloque o base estructural, como heteroátomo se dispone de un nitrógeno proveniente de un grupo azida y, por otro lado, uno o varios átomos de cobre (originalmente Cu(I), d<sup>10</sup>), que ofrece el sitio catalíticamente activo que facilita la reacción con la cual se obtiene un 1,2,3-triazol 1,4 disustituido, según se puede apreciar en la figura 5.



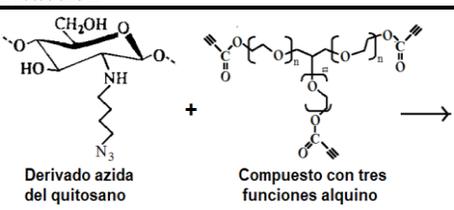
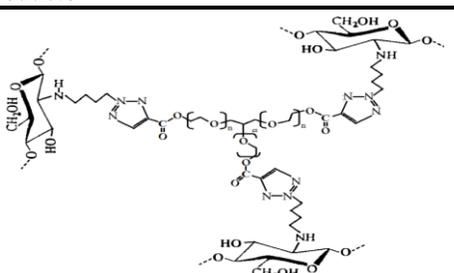
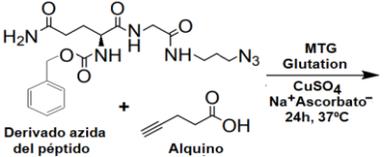
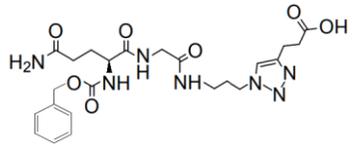
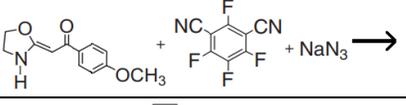
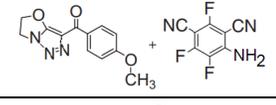
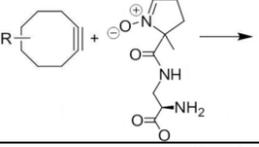
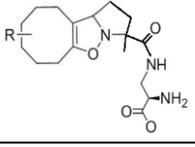
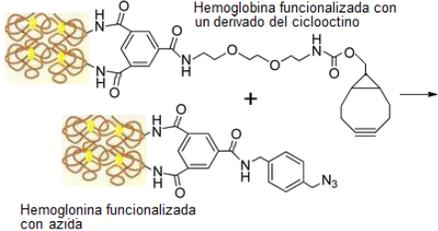
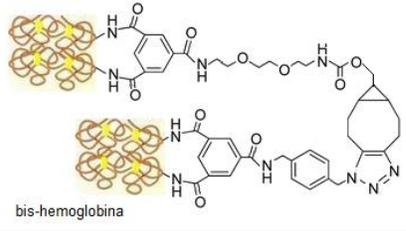
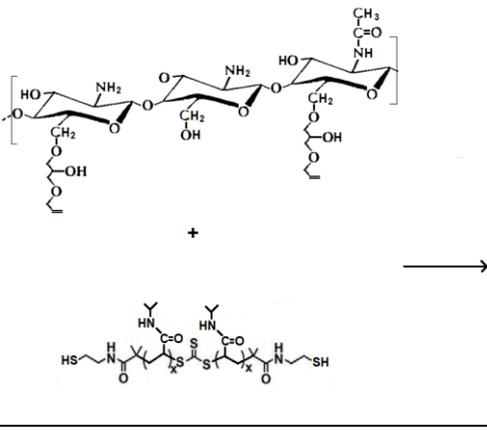
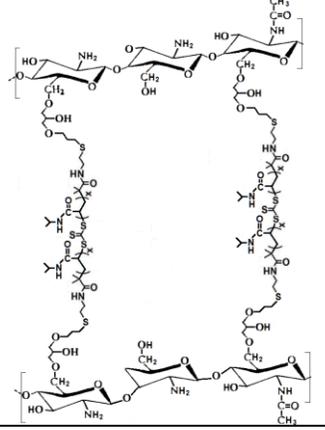
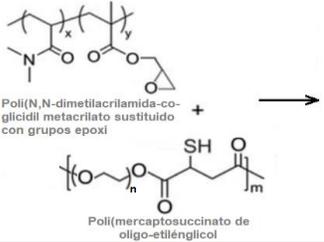
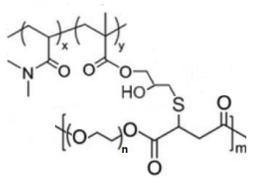
**Fig. 5:** Reacción de cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC) para obtener un 1,2,3-triazol 1,4 disustituido. Algunas de los compuestos de cobre utilizados son: ioduro y bromuro de cobre(I), sulfato y acetato de cobre (II). (b) Visión esquemática de la reacción CuAAC típica de la química clic. La figura 1b fue adaptada del original de ©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences (2022).

En el mecanismo<sup>29</sup> propuesto por Sharpless para la reacción CuAAC (figura 6), solo interviene un átomo de cobre(I), implicando la generación de un inusual intermediario tensionado de seis miembros que, además del enlace covalente coordinado N→Cu, posee un sistema de enlaces: -C=C=Cu, terminando este intermediario por aproximarse a una especie de pseudo metalabenceno<sup>30</sup>. Por su parte, Meldal hace una propuesta mecánica diferente, planteando la participación de complejos dimericos de cobre(I)<sup>31</sup>, lo cual evita la formación de intermediarios como los planteados por Sharpless.



**Fig. 6:** Mecanismo propuesto por Sharpless para la cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC) (figura adaptada de la referencia 29).

**Tabla 1.** Algunas reacciones específicas utilizadas para la preparación de materiales con potenciales aplicaciones en biomedicina utilizando los preceptos de la química clic.

Aplicación	Reacción	Producto
Encapsulación de células usando biopolímeros modificados para llevar un grupo azida <sup>13</sup> .	 <p>Derivado azida del quitosano + Compuesto con tres funciones alquino</p>	
Marcación de péptidos y proteínas <sup>19</sup>	 <p>Derivado azida del péptido + Alquino</p> <p>MTG Glutation CuSO<sub>4</sub> Na<sup>+</sup> Ascorbate<sup>-</sup> 24h, 37°C</p>	
Preparación de agentes anticáncer <sup>20</sup>	 <p>+ NaN<sub>3</sub></p>	
Marcación de bacterias con D-aminoácidos no naturales que portan una nitrona endocíclica <sup>21</sup>		
Obtención de transportadores de oxígeno libres de cobre basados en hemoglobina <sup>22</sup>	 <p>Hemoglobina funcionalizada con un derivado del ciclooctino</p> <p>Hemoglobina funcionalizada con azida</p>	 <p>bis-hemoglobina</p>
Preparación de materiales con respuestas a cambios en pH y temperaturas con potenciales aplicaciones en ingeniería de tejidos <sup>23</sup> .		
Preparación de hidrogeles inyectables bajo condiciones fisiológicas <sup>24</sup> .	 <p>Poli(N,N-dimetilacrilamida-co-glicidil metacrilato sustituido con grupos epoxi)</p> <p>Poli(mercaptosuccinato de oligo-etilénico)</p>	

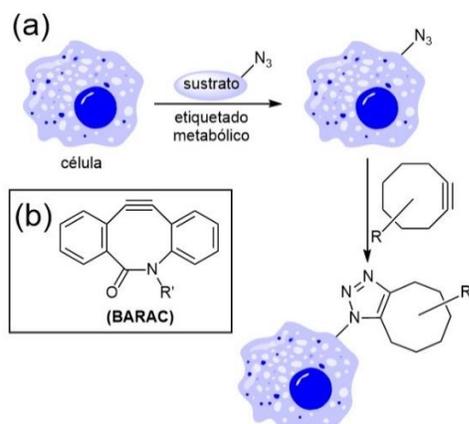
La química clic basada en catalizadores homogéneos constituye una poderosa herramienta de síntesis orgánica y se puede

utilizar como alternativa viable en varios procedimientos: 1) en adiciones a enlaces múltiples carbono-carbono, como en el

caso de la epoxidación, aziridinación o dihidroxilación de olefinas, y la reacción de Michael; 2) en reacciones sobre carbonilos no aldólicos, como en la síntesis de amidas e hidrazonas, heterociclos aromáticos, ureas o tioureas; 3) en la química de sustitución nucleofílica, como la reacción de apertura de anillos heterocíclicos, como sucede con los epóxidos, aziridinas y análogos; y, 4) en cicloadiciones de moléculas insaturadas, especialmente reacciones de cicloadición 1,3-dipolar y transformaciones de Diels-Alder.

Como se mencionó previamente, Carolyn Bertozzi, alrededor del año 2000, comenzó a utilizar la química clic en el estudio de reacciones de interés biológico, proponiendo su uso en reacciones bioortogonales<sup>32</sup>. Un sistema ortogonal es aquel que posee una geometría perpendicular, y en síntesis orgánica se asocia a una reacción donde, de todos los posibles grupos funcionales capaces de reaccionar en un sustrato, solo reacciona con un grupo específico, es decir, se trata de una reacción completamente dirigida o selectiva. En el caso de la bioortogonalidad, se estaría ante una reacción que ocurre sobre un único sitio químicamente activo asociado a un sistema biológico (biomolécula o célula) y, al final de la reacción, dicho sistema no se ve afectado en cuanto a su funcionalidad. En tal sentido, la cicloadición de azida-alquino, típica de la química clic, fue estudiada *in vitro* en condiciones bioortogonales<sup>33-34</sup>, es decir, en ausencia del catalizador de cobre, que debido a su citotoxicidad no puede ser utilizado en sistemas biológicos; no obstante, es necesario señalar que recientemente se ha venido estudiando el desarrollo de nanocatalizadores hidrosolubles a base de cúmulos de cobre(I) (Cu<sub>30</sub>) con tiolatos<sup>35</sup>, que tienen buena biocompatibilidad.

En la cicloadición de azida-alquino bioortogonal (figura 7a), el heteroátomo lo proporciona el sistema biológico, por ejemplo, una célula que ha sido tratada mediante 'etiquetado metabólico' para incorporar un grupo azido, que se hace reaccionar con el compuesto insaturado, en este caso un ciclooctino funcionalizado, a fin de promover la cicloadición azida-alquino (SPAAC, del inglés *strain-promoted [3 + 2] azide-alkyne cycloaddition*).



**Fig. 7:** Reacción bioortogonal de ciclooctino con biomoléculas marcadas con azida en sistemas celulares. (a) Las células, mediante etiquetado metabólico, se tratan con sustratos funcionalizados con un grupo azida. Luego, el grupo azida reacciona con diferentes tipos de

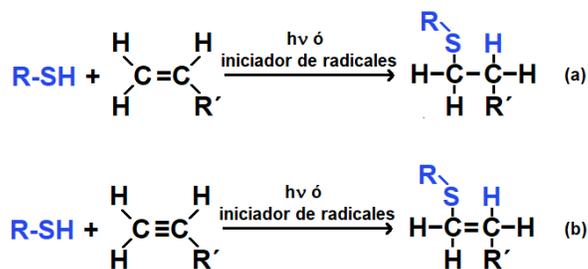
ciclooctinos. (b) El biarilazaciclooctinona (BARAC), un ciclooctino funcionalizado que ofrece la oportunidad de servir de sonda en la reacción SPAAC utilizada para obtener imágenes de células vivas y animales (figura adaptada de la referencia 34).

Una de las aplicaciones *in vivo* de este tipo de reacciones se encuentra en el uso de 'sondas de ciclooctino', a fin de obtener imágenes de células vivas y animales por fluorescencia, un procedimiento que se basa en el uso de la reacción SPAAC con una biarilazaciclooctinona (BARAC, figura 7b). Esta metodología tiene las ventajas que ofrece el BARAC, especialmente en cuanto sus propiedades cromofóricas, a los parámetros farmacocinéticos y las facilidades sintéticas. En resumen, las reacciones bioortogonales basadas en la química clic se pueden utilizar en la modificación selectiva de biomoléculas o la exploración de células vivas, sin que ello implique un daño fisiológico<sup>36-37</sup>, dando lugar a la posibilidad de rastrear procesos biológicos, explorar células, y estudiar la eficiencia de los agentes antineoplásicos, así como en otras aplicaciones biomédicas<sup>38</sup>.

### Reacciones basadas en tioles

#### - Reacciones adición vía radicales libre a alquenos y alquinos.

La gran reactividad de los tioles representa una desventaja para el uso de este tipo de reacciones en la química clic debido a la posible generación de diversas reacciones colaterales; sin embargo, una adecuada selección de los reactantes puede favorecer el uso de los tioles en las reacciones clic. Las reacciones de los tioles con alquenos, o hidrotiolación de alquenos (ver figura 8a), son conocidas también desde hace más de 100 años<sup>39</sup> y, por la experiencia de tantos años de uso, se sabe que son altamente selectivas hacia algunos grupos funcionales específicos, en condiciones controladas de reacción, con la ventaja adicional de tolerar la presencia de otros grupos funcionales en el medio de reacción<sup>40</sup>.

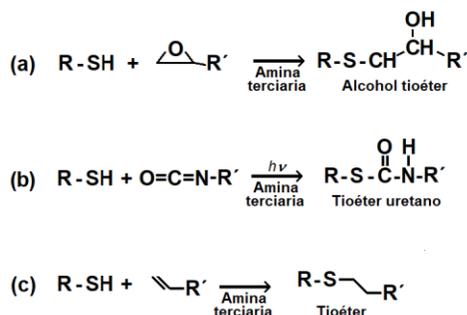


**Fig. 8:** Reacción general para la adición de un tiol sobre (a) un doble enlace C=C de un alqueno (que usualmente procede por un mecanismo de radicales libres en presencia de luz ultravioleta o un iniciador de radicales); (b) a un triple enlace carbono-carbono (cuyo producto puede seguir adicionando otro radical tiol).

Generalmente, la formación del enlace carbono-azufre resulta en el producto anti-Markovnikov<sup>41</sup>, debido a la formación del radical libre intermediario más estable. Similarmente, el triple enlace de los alquinos, especialmente los terminales, también puede experimentar la adición del radical tiol (figura 8b) y, adicionalmente, sufrir una posterior adición en el doble enlace resultante<sup>40</sup>. En la tabla 1 se muestra un ejemplo específico de este tipo de reacciones para la preparación de materiales que

pueden responder a cambios de pH y temperatura, los cuales tienen potencialidad para ser usados en ingeniería de tejidos<sup>23</sup>, entre otras aplicaciones.

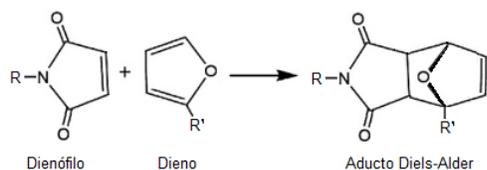
- **Reacciones de adición nucleofílica.** Entre las reacciones de este tipo que se han aprovechado en la química clic se pueden mencionar la adición de tioles a epóxidos (figura 9a) y a isocianatos (figura 9b), así como la adición de Michael usando tioles (figura 9c); en este último caso, implica el uso de un doble enlace C=C activado mediante la conjugación con grupos atractores de electrones (GAE). En la tabla 1 se muestra la reacción de entrecruzamiento químico de un copolímero de acrilamida y glicidilmetacrilato, sustituido con grupos tioles, con un ditiol; esta reacción permite la preparación de hidrogeles inyectables en condiciones fisiológicas, los cuales mostraron una baja toxicidad<sup>24</sup>.



**Fig. 9:** Reacciones generales para la adición nucleofílica de un tiol sobre (a) un epóxido, (b) un isocianato y (c) a un doble enlace C=C activado por conjugación con un GAE a través de una adición de Michael.

#### Otros tipos de reacciones

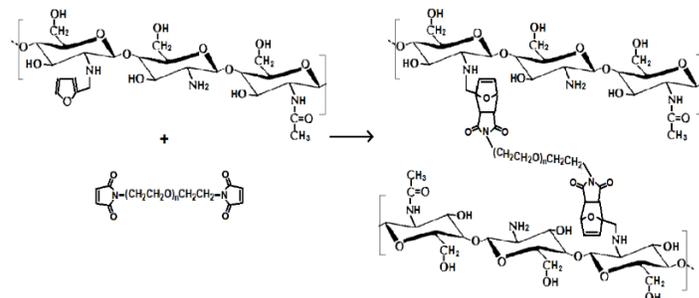
- **Reacciones Diels-Alder.** Las reacciones Diels-Alder fueron desarrolladas por los químicos Otto Diels y Kurt Alder, quienes recibieron por ello el premio Nobel de Química en 1950. Son reacciones de cicloadición entre un dieno conjugado (diene) y un doble enlace (dienófilo) que generan un ciclo de seis miembros que posee una insaturación. La figura 10 muestra un ejemplo de este tipo de reacciones, las cuales son favorecidas cuando el dienófilo porta grupos dadores de electrones mientras que el dieno lleva grupos atractores.



**Fig. 10:** Ejemplo de una reacción de Diels-Alder.

Este tipo de reacción ha sido usado para la modificación de poliésteres insaturados de anhídrido maleico con antraceno, lo que permite que los poliésteres modificados pasen de ser líquidos altamente viscosos y pegajosos a sólidos transparentes fácilmente moldeables<sup>42</sup>. Igualmente, el entrecruzamiento covalente de algunos biopolímeros modificados para portar dienos

como grupos colgantes, como el quitosano<sup>43</sup> y el ácido hialurónico<sup>44</sup>, usando moléculas que llevan dos grupos dienófilos, como por ejemplo el bis-maleimida-polietilenglicol, ha sido ensayado para la preparación de hidrogeles con baja citotoxicidad. La reacción de entrecruzamiento del quitosano portando un dieno y bis-maleimida-polietilenglicol se puede apreciar en la figura 11.



**Fig. 11:** Reacción Diels-Alder de entrecruzamiento para un quitosano modificado con grupos furánicos (diene) colgantes con el dienófilo bifuncional bis-maleimida-polietilenglicol.

#### Algunas consideraciones importantes

Se puede decir que el área de la química clic, impulsada por el Premio Nobel en Química 2022, toma un lugar de importancia estratégica dentro del concierto de las metodologías de síntesis de nuevos materiales<sup>45</sup>. Por ejemplo, en el campo de la síntesis de materiales nanoporosos tipo entramado metal-orgánico (MOF por sus siglas en inglés) con aplicaciones catalíticas<sup>46</sup>; también en el desarrollo de membranas de intercambio iónico<sup>47</sup> (AEM), que tienen potenciales aplicaciones en la construcción de celdas de combustible, baterías y otras tecnologías energéticas.

Por otro lado, el concepto de la química clic se ha extendido con éxito a las reacciones con ciclopentadieno<sup>48</sup>. El uso de ciclopentadieno monoalquilado como reactivo clic es complejo debido a la tendencia que estos compuestos tienen hacia la formación de dímeros e isómeros; no obstante, este obstáculo se supera al generar el compuesto *in situ*. De hecho, el uso de ciclopentadienos funcionalizados y dienófilos de diversa variedad estructural, abre todo un abanico de posibilidades para la química clic. Igualmente, las reacciones de oxidación-clic<sup>49</sup> bajo el esquema 'one-pot'<sup>50</sup> constituyen una herramienta verdaderamente útil en síntesis orgánica, como se puede apreciar en el caso de la formación de hidrogeles<sup>51</sup>, material de alto interés por sus aplicaciones en biomedicina y otros campos. De la misma manera, y siguiendo en el ámbito de la biomedicina, el desarrollo de inhibidores enzimáticos utilizando la química clic se ha convertido en un área de estudio interesante, especialmente porque a través de la química clic *in situ* el procedimiento se hace mucho más eficiente, como se ha observado en los estudios que involucran a la anhidrasa carbónica II<sup>52</sup>.

El campo de la química inorgánica y de coordinación no escapa a la intervención de la química clic, especialmente a la hora de sintetizar prolifandros nitrogenados tipo 1,2,3-triazol 1,4 disus-

tituidos, que puedan servir para la síntesis de complejos de metales de transición<sup>53</sup>. Por ejemplo, en el área de los triazoles, se ha explorado la posibilidad de hacer química clic pero con 1,2,3-triazol 1,5 disustituido<sup>54</sup>, lo que implica cambios en la disponibilidad de los grupos nitrogenados y, en consecuencia, en el reconocimiento molecular, un aspecto particularmente importante a la hora de probar la actividad biológica o la capacidad de coordinar metales de transición. Estas reacciones con selectividad hacia la disustitución 1,5 se han probado utilizando catalizadores de Ru(II) o Ni(II), en lugar del clásico catalizador a base de Cu(I). Finalmente, se ha reportado la síntesis de 1,2,3-triazoles con metodologías de la química clic que cumplen con los criterios de la química verde<sup>55</sup>. Estos pocos ejemplos, así como otros citados previamente, permiten tener una visión clara acerca de la importancia y los alcances de la química clic y sus perspectivas futuras<sup>56</sup>.

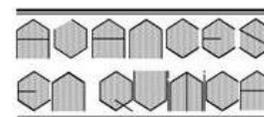
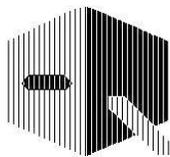
### Agradecimientos

Los autores agradecen la lectura crítica del material y las recomendaciones realizadas por los profesores Bernardo Fontal y Fernando Bellandi, del Departamento de Química de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

### Referencias

1. HC Kolb, MG Finn, KB Sharpless. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, **40(11)**, 2004–2021 (2001).
2. KB Sharpless. Searching for new reactivity (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, **41(12)**, 2024–2032 (2002).
3. A Pfenninger. Asymmetric epoxidation of allylic alcohols: the Sharpless epoxidation. **Synthesis**, **1986(02)**, 89–116. (1986).
4. WS Knowles. Asymmetric Hydrogenations (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, **41(12)**, 1998–2007 (2002).
5. R Noyori. Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, **41(12)**, 2008–2022 (2002).
6. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2022/press-release/> 5 de octubre de 2022. Consultado: 10/04/2023
7. CW Tornøe, C Christensen, M Meldal. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. **Journal of Organic Chemistry**, **67(9)**, 3057-3064 (2002).
8. DH Dube, CR Bertozzi. Metabolic oligosaccharide engineering as a tool for glycobiology. **Current Opinion in Chemical Biology**, **7(5)**, 616-625 (2003).
9. SH Lee, OK Park, J Kim, K Shin, CG Pack, K Kim *et al.* Deep tumor penetration of drug-loaded nanoparticles by click reaction-assisted immune cell targeting strategy. **Journal of the American Chemical Society**, **141(35)**, 13829-13840 (2019).
10. WH Binder, R Sachsenhofer. 'Click' chemistry in polymer and materials science. **Macromolecular Rapid Communications**, **28(1)**, 15-54 (2007).
11. Y Luo, J Cai, Y Huang, J Luo. Synthesis of Xylan-Click-Quaternized Chitosan via Click Chemistry and Its Application in the Preparation of Nanometal Materials. **Molecules**, **27(11)**, 3455, 16 páginas (2022).
12. Z Zhang, T Li, Y Sheng, L Liu, HC Wu. Enhanced sensitivity in nanopore sensing of cancer biomarkers in human blood via click chemistry. **Small**, **15(2)**, 1804078 (2019).
13. MR Rojas-Pirela, V Rojas, E Pérez-Pérez, C Lárez-Velásquez. Encapsulación de células usando quitosano: Aspectos químicos y aplicaciones. **Avances en Química**, **16(3)**, 89-103 (2021).
14. X Jiang, X Hao, L Jing, G Wu, D Kang, X Liu, P Zhan. Recent applications of click chemistry in drug discovery. **Expert Opinion on Drug Discovery**, **14(8)**, 779-789 (2019).
15. A Suárez. Reacciones de cicloadición 1, 3-dipolares a alquinos catalizadas por cobre. **Anales de la Real Sociedad Española de Química**, **108(4)**, 306-313 (2012).
16. MI Hossain, MIH Khan, SJ Kim, HV Le. Synthesis of 3, 4, 5-trisubstituted isoxazoles in water via a [3+ 2]-cycloaddition of nitrile oxides and 1, 3-diketones,  $\beta$ -ketoesters, or  $\beta$ -ketoamides. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, **18(1)**, 446-458 (2022).
17. AR Reddy, G Goverdhan, A Sampath, K Mukkanti, PP Reddy, R Bandichhor. Application of [3+2]-cycloaddition in the synthesis of valdecoxib. **Synthetic Communications**, **42(5)**, 639-649 (2012).
18. F Zhang, JE Moses. Benzyne Click Chemistry with *in situ* Generated Aromatic Azides. **Organic Letters**, **11(7)**, 1587–1590 (2009).
19. NM Rachel, JN Pelletier. One-pot peptide and protein conjugation: a combination of enzymatic transamidation and click chemistry. **Chemical Communications**, **52(12)**, 2541–2544 (2016).
20. SJ Yan, YJ Liu, YL Chen, L Liu, J Lin. An efficient one-pot synthesis of heterocycle-fused 1,2,3-triazole derivatives as anti-cancer agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, **20(17)**, 5225–5228 (2010).
21. DA MacKenzie, AR Sherratt, M Chigrinova, AJ Kell, JP Pezacki. Bioorthogonal labelling of living bacteria using unnatural amino acids containing nitrones and a nitron derivative of vancomycin. **Chem. Commun.**, **51**, 12501–12504 (2015).
22. S Singh, IS Dubinsky-Davidchik, R Kluger. Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition for protein-protein coupling in the formation of a bis-hemoglobin as a copper-free oxygen carrier. **Organic & Biomolecular Chemistry**, **14(42)**, 10011-10017 (2016).
23. H Ding, B Li, Z Liu, G Liu, S Pu, Y Feng *et al.* Decoupled pH- and thermo-responsive injectable chitosan/PNIPAM hydrogel via thiol-ene click chemistry for potential applications in tissue engineering. **Advanced Healthcare Materials**, **9(14)**, 2000454 (2020).
24. L Gao, X Li, Y Wang, W Zhu, Z Shen, X Li. Injectable thiol-epoxy "click" hydrogels. **Journal of Polymer Science Part A**, **54(17)**, 2651-2655 (2016).
25. WN Lipscomb, N Sträter. Recent advances in zinc enzymology. **Chemical Reviews**, **96(7)**, 2375–2433 (1996).

26. R Huisgen. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future. **Angewandte Chemie International Edition in English**, **2(10)**, 565–598 (1963).
27. VV Rostovtsev, LG Green, VV Fokin, KB Sharpless. A step-wise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. **Angewandte Chemie**, **114(14)**, 2708–2711 (2002).
28. E Haldón, MC Nicasio, PJ Pérez. Copper-catalysed azide–alkyne cycloadditions (CuAAC): an update. **Organic & Biomolecular Chemistry**, **13(37)**, 9528–9550 (2015).
29. KL Dávila, RR Contreras, B Fontal, FJ Torres, L Rincón. An alternative description of aromaticity in metallabenzenes. **Journal of the Mexican Chemical Society**, **61(2)**, 97–101 (2017).
30. M Meldal, CW Tornøe. Cu-catalyzed azide–alkyne Cycloaddition. **Chemical Reviews**, **108(8)**, 2952–3015 (2008).
31. EM Sletten, CR Bertozzi. Bioorthogonal chemistry: fishing for selectivity in a sea of functionality. **Angewandte Chemie International Edition**, **48(38)**, 6974–6998 (2009).
32. NJ Agard, JA Prescher, CR Bertozzi. A strain-promoted [3 + 2] azide–alkyne cycloaddition for covalent modification of biomolecules in living systems. **Journal of the American Chemical Society**, **126(46)**, 15046–15047 (2004).
33. JC Jewett, EM, Sletten, CR. Bertozzi. Rapid Cu-Free Click Chemistry with Readily Synthesized Biarylazacyclooctynones. **Journal of the American Chemical Society**, **132(11)**, 3688–3690 (2010).
34. G Yang, Y Xie, Y Wang, Y Tang, LL Chng, F Jiang, *et al.* Water-soluble Cu<sub>30</sub> nanoclusters as a click chemistry catalyst for living cell labeling via azide-alkyne cycloaddition. **Nano Research**, **16(1)**, 1748–1754 (2023).
35. SL Scinto, DA Bilodeau, R Hincapie, W Lee, SS Nguyen, M Xu, *et al.* Bioorthogonal chemistry. **Nature Reviews Methods Primers**, **1(1)**, 30. (2021).
36. D Wu, K Yang, Z Zhang, Y Feng, L Rao, X Chen, *et al.* Metal-free bioorthogonal click chemistry in cancer theranostics. **Chemical Society Reviews**, **51(4)**, 1336–1376 (2022).
37. A Battigelli, B Almeida, A Shukla. Recent advances in bioorthogonal click chemistry for biomedical applications. **Bioconjugate Chemistry**, **33(2)**, 263–271 (2022).
38. M Serafini, T Pirali, GC Tron. Click 1,2,3-triazoles in drug discovery and development: From the flask to the clinic? **Advances in Heterocyclic Chemistry**, **134**, 101–148 (2021).
39. T Posner. Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Aportaciones al conocimiento de los compuestos insaturados. II De la adición de mercaptanos a los hidrocarburos no saturados). **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, **38(1)**, 646–657 (1905).
40. R Ramapanicker y P Chauhan. Click chemistry: mechanistic and synthetic perspectives. En: *Click Reactions in Organic Synthesis*, Editor: S Chandrasekaran, Wiley-VCH, pags. 1–24 (2016).
41. AK Sinha, D Equbal. Thiol-Ene Reaction as a Sharpening Stone of Click Chemistry: Recent Advances in Synthetic Aspects and Mechanistic Studies of Anti-Markovnikov-selective Hydrothiolation of Olefins. **Asian Journal of Organic Chemistry**, **8**, 32–47 (2018).
42. C Lárez-Velásquez. Síntesis, caracterización y degradación térmica de poliuretanos basados en poliésteres insaturados modificados con antraceno. Tesis de Grado, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela (1987).
43. S Li, L Wang, X Yu, C Wang, Z Wang. Synthesis and characterization of a novel double cross-linked hydrogel based on Diels-Alder click reaction and coordination bonding. **Materials Science and Engineering: C**, **82**, 299–309 (2018).
44. SC Owen, SA Fisher, RY Tam, CM Nimmo, MS Shoichet. Hyaluronic acid click hydrogels emulate the extracellular matrix. **Langmuir**, **29**, 7393–7400 (2013).
45. A Badria. Click chemistry: a promising tool for building hierarchical structures. **Polymers**, **14(19)**, 4077 (2022).
46. R Singh, G Singh, N George, G Singh, S Gupta, H Singh, *et al.* Copper-based metal–organic frameworks (MOFs) as an emerging catalytic framework for click chemistry. **Catalysts**, **13(1)**, 130 (2023).
47. W Yang, J Chen, J Yan, S Liu, Y Yan, Q Zhang. Advance of click chemistry in anion exchange membranes for energy application. **Journal of Polymer Science**, **60(4)**, 627–649 (2022).
48. B J Levandowski, RT Raines. Click chemistry with cyclopentadiene. **Chemical Reviews**, **121(12)**, 6777–6801 (2021).
49. B Albada, JF Keijzer, H Zuilhof, F van Delft. Oxidation-induced “one-pot” click chemistry. **Chemical Reviews**, **121(12)**, 7032–7058 (2021).
50. Y Hayashi. Pot economy and one-pot synthesis. **Chemical science**, **7(2)**, 866–880 (2016).
51. AM Jonker, A Borrmann, ERH van Eck, FL van Delft, DWPM Löwik, JCM van Hest. A fast and activatable cross-linking strategy for hydrogel formation. **Advanced Materials**, **27(7)**, 1235–1240 (2014).
52. M Kugler, M Hadzima, R Dzijak, R Rampmaier, P Srb, L Vrzal, *et al.* Identification of specific carbonic anhydrase inhibitors via in situ click chemistry, phage-display and synthetic peptide libraries: comparison of the methods and structural study. **RSC Medicinal Chemistry**, **14**, 144–153 (2023).
53. DI Ugwu, J Conradie. Application of click chemistry in the synthesis of bidentate ligands and their metal complexes. **Polyhedron**, **235**, 116317 (2023).
54. Y Zhao, Z Chai, Q Zeng, WX Zhang. Overview of 1,5-selective click reaction of azides with alkynes or their synthetic equivalents. **Molecules**, **28(3)**, 1400 (2023).
55. A Garg, D Sarma. Click reaction in micellar media: A green and sustainable approach toward 1,2,3-triazoles synthesis. In: *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. JP Hayton (Ed.). Chapter 4, pp. 85–112. Amsterdam, Netherlands: Elsevier (2023).
56. MG Finn, HC Kolb, KB Sharpless. Click chemistry connections for functional discovery. **Nature Synthesis**, **1(1)**, 8–10 (2022).



## **Continuous feeding strategy in the anaerobic digestion of rice husk. Evaluation of biomethane production**

**Elicia Zavala-Murillo, Karolayne Solorzano-Párraga,  
Ricardo J. Baquerizo-Crespo, Yunet Gómez-Salcedo\***

Departamento de Procesos Químicos, Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica de Manabí. Avenida Urbina y Che Guevara, Portoviejo 130105, Ecuador.

(\* [yUNET.gomez@utm.edu.ec](mailto:yUNET.gomez@utm.edu.ec))

### **Resumen**

El presente trabajo evalúa el proceso de digestión anaerobia de cascarilla de arroz mediante alimentaciones consecutivas como alternativa a la operación continua. Se analizó el rendimiento de metano y la cinética del proceso, a una relación inoculum/sustrato (RIS) = 2 y 4, para el residual pretratado. El mayor rendimiento fue  $61,66 \pm 1,44$  NmLCH<sub>4</sub>/gSV, con una RIS = 4. A estas condiciones, posteriormente se realizaron alimentaciones consecutivas. Con esta estrategia el rendimiento aumentó progresivamente hasta 175,58 NmLCH<sub>4</sub>/gSV. Esta estrategia podría ser un paso intermedio entre el proceso discontinuo y continuo, evitando los desafíos de operación y estabilidad de los procesos continuos para este tipo de residuos.

**Palabras claves:** pretratamiento alcalino; bioresiduos; lignina; pretratamiento mecánico; residuos sólidos

### **Abstract**

The present work evaluates the process of anaerobic digestion of rice husks through consecutive feedings as an alternative to continuous operation. The methane yield and the kinetics of the process were analyzed, at a inoculum/substrate ratio (ISR) = 2 and 4, for the pretreated residual. The highest methane yield was 61.66 NmLCH<sub>4</sub>/gVS, with ISR = 4. Thus, consecutive feedings were developed under these conditions. With this approach, methane yield increased progressively until 175.58 NmLCH<sub>4</sub>/gVS. This strategy could be an intermediate step between the discontinuous and continuous process, avoiding the operation and stability challenges of the continuous ones for this type of waste.

**Keywords:** Alkaline pretreatment; Biowaste; Lignin; Mechanical pretreatment; Solid waste

### **Introduction**

Rice is a crop native to the wetter regions of tropical and subtropical Asia. Currently, worldwide rice production exceeds 7.4 million mt, being the second most important cereal in the world concerning its cultivated area, only surpassed by corn<sup>1,2</sup>. In 2020, Ecuadorian rice with shell reached a yield of 5.02 (t/ha), a production of 1546523 tm<sup>3</sup>, and 80.71% of the total rice production in Ecuador coming from the coastal region<sup>4</sup>, with more than 64 million mt of residues<sup>5</sup>. One of the most abundant residues is the husk, a lignocellulosic plant tissue that covers the rice grain<sup>6</sup>. Burning and landfills are the most common practices for the final disposal of rice residue<sup>7</sup>. Even though these practices are low costs for producers, these alternatives cause environmental problems and waste the nutrients in the residues.

The alternatives for the use of rice husk are diverse and include the production of energy and bio-silica<sup>8</sup> and the use as adsorbent material in processes of removal of contaminants<sup>9</sup>. Regarding energy production, anaerobic digestion (AD) is a simple treatment with biogas yields of 0.044 m<sup>3</sup> kg/Vs and

methane of 0.019 m<sup>3</sup> kg/Vs for rice husk in mesophilic conditions (37 °C)<sup>10</sup>. Methane yields are low because cellulose, hemicellulose, and lignin (more than 63.9%<sub>TS</sub>)<sup>11</sup>, compounds with complex molecular structures, which form a tight protective film that hinders the bioavailability of the residual nutrients and constitute a challenge for the implementation of anaerobic digestion of these in continuous operation<sup>12,13</sup>.

The implementation of technologies for AD requires the evaluation of operating conditions and regimes. Biochemical methane potential (BMP) assays are the first link to evaluate AD through the study of the anaerobic biodegradability of a substrate or mixture of co-substrates, methane yield, and analysis of the kinetics of the process<sup>14</sup>. The determination of the stability of the process and organic load rate achievable in a continuous operation system requires another type of experimentation characterized by long periods. Consecutive feeding is an alternative method to predict the expected performance of a process, with results like the operation of semicontinuous reactors<sup>15</sup>. The operation of reactors in consecutive feeds could constitute an intermediate step between

the batch process and continuous operation, avoiding the design, operational, and stability challenges of continuous processes<sup>16</sup>. Thus, the present work evaluates the process of anaerobic digestion of rice husk in the long term through consecutive feedings as an alternative mode of operation.

## Materials and Methods

### Substrate

The rice husk (RH) came from the Santa Mónica mill, Rocafuerte city, Manabí province. The characterization of RH was in terms of total solids (TS), volatile solids (VS)<sup>17</sup>, and elemental composition (carbon, hydrogen, sulfur, oxygen, and nitrogen)<sup>18</sup>. The average particle size used granulometric analysis by sieving the sample and determination of the size distribution. The calculation of the particle diameter considered a surface equal to the mean of the set of particles ( $D_{pm}$ ), estimated as (1)<sup>19</sup>:

$$D_{pm} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta X_i}{D_{p_i}}} \quad (1)$$

Where:  $\Delta X_i$  is the remaining mass fraction in the sieve corresponding to that size interval concerning the total amount of sieved RH, and  $D_{p_i}$  is the arithmetic mean particle diameter [mm] in each fraction, according to the minimum and maximum sizes of the sieve analyzed.

### Rice husk pretreatment

RH pretreatments were mechanical ( $RH_M$ ) and mechanical-alkaline ( $RH_{PT_M}$ ). The mechanical pretreatment used a 2800 W electric mill for 2 minutes to obtain ground RH with a particle size of 0.15 mm<sup>13</sup>. The alkaline pretreatment used a solution of sodium hydroxide 3% (on a dry basis) in contact with the biomass for 60 minutes and a temperature of 120 °C<sup>20</sup>. The  $RH_{PT_M}$  samples entered an oven at 120 °C for 6 hours to remove moisture. The evaluation of the pretreatments used the contents of lignin<sup>21</sup> and cellulose<sup>22</sup> in RH. Another required parameter was the hemicellulose content from the holocellulose<sup>23</sup> estimated as (2)-(3):

$$\% = \frac{\text{dry residue weight [g]}}{\text{original sample weight free of extracts [g]}} * 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ hemicellulose} = \text{holocellulose} - \text{cellulose} \quad (3)$$

### Inoculum

The inoculum was a mixture of bovine manure and water in equal parts, filtered to eliminate coarse solids that remained at room temperature, under anaerobic conditions, and degassed for 30 days. The characterization of the inoculum was in TS and VS<sup>17</sup>.

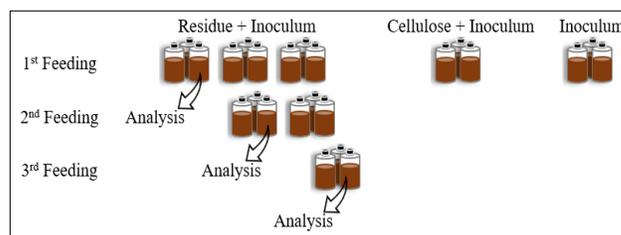
### Biochemical methane potential assays

The biomethanation tests (BPM) were performed in triplicates in 250 mL bottles, with a working volume of 150 mL at a temperature of 35±0.5 °C. The methane measurement method was

liquid displacement using a 15% NaOH solution<sup>24</sup>. The agitation of the reactors was manual before measuring the volume of methane produced<sup>25</sup>. The assay included positive control reactors (with cellulose as substrate) to evaluate the inoculum performance and blank reactors (only with inoculum) to neglect the endogenous methane production. The normalization of the methane yield used standard temperature and pressure (273 K and 1 atm)<sup>24</sup>. The preliminary study determined the influence of the inoculum/substrate ratio (ISR) (2:1 and 4:1) and particle size (RH and  $RH_M$ ) on the biomethanation potential of the residual. Additionally, the study included one trial with the best result of ISR and the combination of pretreatments ( $RH_{PT_M}$ ). The analysis of response variable results was by analysis with a confidence level of 95.0%.

### Consecutive feedings

The consecutive feed test used nine reactors (Figure 1) fed with the same ISR. In addition, there were blank and positive control reactors.



**Fig. 1:** Experimental design of the consecutive feedings assay.

The second and third feedings began when daily methane production was < 1% of cumulative volume for three consecutive days<sup>25</sup>. In addition, the ratio of volatile fatty acids [mg Ac. Acetic/L]/total inorganic carbonate [mg CaCO<sub>3</sub>/L] (FOS/TAC) was a monitored variable in the analyzed reactors<sup>26</sup>, as well as the solid content and pH.

### Kinetic assessment

Kinetic models show that dynamics of methane production are influenced by a) the growth rate of microorganisms, b) the relationship between microbial growth rate, and substrate utilization c) the effect of substrate on microorganisms. The modified Gompertz (Eq. 4) and Chapman models (Eq. 5) were used to estimate the methane production rate, the lag phase, and the methane production potential<sup>27</sup>.

$$B = B_o * \exp \left( -\exp \left[ \frac{u_m e}{B_o} (\lambda - t) + 1 \right] \right) \quad (4)$$

$$B = B_o [1 - \exp(-bt)]^c \quad (5)$$

Where: B is the cumulative methane production over time (m<sup>3</sup>/kg SV), B<sub>o</sub> is the maximum cumulative methane production (m<sup>3</sup>/kg SV), u<sub>m</sub> is the maximum methane production rate (m<sup>3</sup>/kg SV\*d), λ is the adaptation time of the inoculum to the substrate (d), t is the incubation time (d), and b and c are model parameters. The statistical criteria for model adjustment were the coefficient of determination (R<sup>2</sup>) and the root means square error (RMSE).

## Results

### Characterization of the inoculum, RH, RH<sub>M</sub>, and RH<sub>PT-M</sub>

Table 1 reports the characterization of the RH and the inoculum used in the first experimental run. The variety of rice influences the composition of the husk. However, results from other authors corroborate that the residual has a low nitrogen content (0.82 - 0.45%) compared to the high carbon content (34.05 - 31.95%)<sup>25</sup>.

**Table 1.** RH and inoculum characterization.

Parameter	RH	Inoculum
TS [%]	92.15 ± 0.06	2.94 ± 0.18
VS [%TS]	78.02 ± 0.14	66.62 ± 0.35
N [%TS]	0.32 ± 0.01	-
C [%TS]	36.30 ± 0.20	-
H [%TS]	6.18 ± 0.03	-
S [%TS]	0.16 ± 0.00	-
O [%TS]	34.26 ± 0.24	-
C/N ratio	113.43 ± 3.36	-
C/H ratio	5.87 ± 0.01	-

The results correspond to a residual with low humidity and high VS content and are consistent with the literature (TS= 89.41%; VS= 74.01%)<sup>26</sup>. Regarding the pretreatments (Table 2) RH<sub>M</sub> and RH<sub>PT-M</sub> affected the content of lignin, cellulose, and hemicellulose.

**Table 2.** Lignin, cellulose, and hemicellulose content of RH after pretreatments.

Pretreatment	Lignin [%TS]	Cellulose [%TS]	Hemicellulose [%TS]
RH	33.01 ± 3.83 <sup>b</sup>	66.25 ± 0.07 <sup>a</sup>	18.161 ± 0.40 <sup>b</sup>
RH <sub>M</sub>	26.91 ± 1.61 <sup>a</sup>	78.03 ± 2.23 <sup>c</sup>	5.04 ± 2.11 <sup>a</sup>
RH <sub>PT-M</sub>	21.27 ± 2.73 <sup>a</sup>	71.56 ± 2.28 <sup>b</sup>	3.706 ± 0.67 <sup>a</sup>

a, b, and c: denote significant differences between groups.

The lignin, cellulose, and hemicellulose content of RH differs from that reported in the literature, depending on the type of rice, harvest time, and production method, among other factors. The average particle size of RH was 0.21 mm, while RH<sub>M</sub> presented an average particle size of 0.17 mm. The pretreatments decreased the lignin content and increased the cellulose content due to the modification of the material structure and the increase in the surface area available for mass transfer. The efficiency of alkaline pretreatments is higher in lignin removal than in removing acetyl groups from hemicelluloses or cellulose solubilization<sup>28</sup>.

### Influence of ISR and particle size

Although the theoretical yield of the residual reaches 334 mLCH<sub>4</sub>/gVS<sup>29</sup> and the average reported in the literature is 50 mLCH<sub>4</sub>/gVS, the methane yield of the RH for both ISR was low (<35 mLCH<sub>4</sub>/gVS) (Table 3). The analysis of variance decomposed the variability of B<sub>0</sub> in contributions of the factors (pretreatment and ISR) with significant effects on methane yield (p-value<0.05).

**Table 3.** Kinetic models for cumulative methane production.

Kinetic model		ISR 2	ISR 2	ISR 4	ISR 4	ISR 4
		RH	RH <sub>M</sub>	RH	RH <sub>M</sub>	RH <sub>PT-M</sub>
Chapman	B <sub>0</sub>	22.21 ± 4.28	23.52 ± 0.10	34.94 ± 4.05	52.42 ± 4.08	69.03 ± 5.17
		0.15 ± 0.09	0.20 ± 0.09	0.12 ± 0.05	0.07 ± 0.05	0.06 ± 0.00
	20.09 ± 5.10	35.33 ± 4.34	13.53 ± 4.73	3.20 ± 1.39	1.24 ± 0.05	
	R <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.97	0.96	0.98
	RMSE	0.88	0.77	1.34	2.47	2.62
Modified Gompertz	B <sub>0</sub>	20.92 ± 2.51	23.35 ± 0.11	33.19 ± 1.93	58.64 ± 10.21	61.66 ± 1.44
		1.24 ± 0.47	1.84 ± 0.70	1.74 ± 0.37	2.19 ± 0.46	2.86 ± 0.02
	9.81 ± 2.87	8.66 ± 4.49	9.57 ± 5.38	7.12 ± 1.08	0.16 ± 0.01	
	R <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.97	0.96	0.98
	RMSE	0.87	0.74	1.36	2.44	2.78

The mechanical treatment decreased the lignin content and increased methane production by 50.02% in the assay with the highest ISR. Likewise, complementing the mechanical pretreatment with the alkaline pretreatment increased methane production by 97.56% due to the breakdown of the lignin protective layer around the hemicellulose and cellulose chains<sup>30</sup>.

The reduction in size releases cellular compounds and increases the available contact surface, increasing the bioavailability of the residual<sup>30</sup>. The application of mechanical pretreatment to rice straw residues (D<sub>p</sub> = 20 mm), to obtain particles with sizes between 0.15- and 0.075 mm, increases methane production by up to 80%<sup>13</sup>. Likewise, the literature reports the advantages of alkaline pretreatment with 71% increases in biogas production<sup>31</sup>.

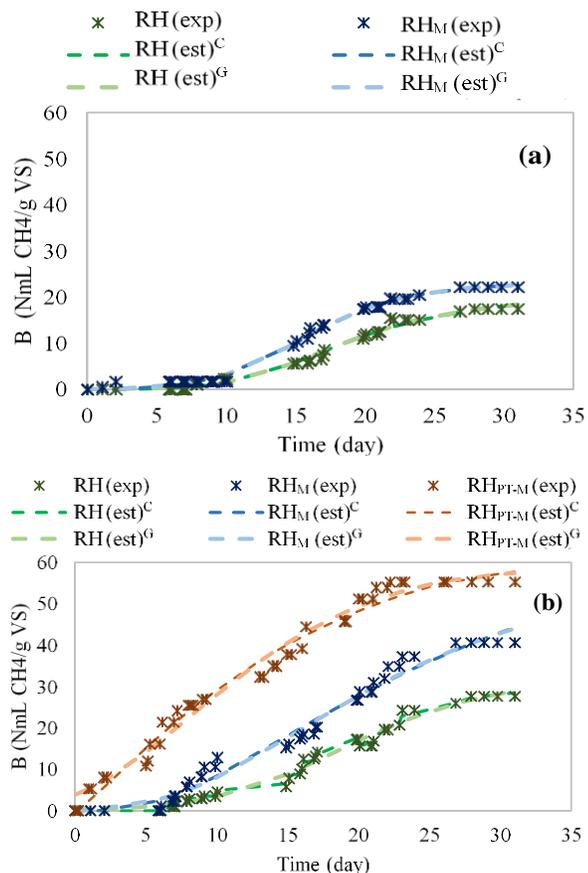
Regarding the ISR, this variable influences the kinetics of the process<sup>32</sup>. The ISR 4 increased the methane yield and the production speed, associated with an improvement in the biodegradability of the biomass (Figure 2). In addition, the anaerobic treatment of RH<sub>PT-M</sub> presented an inoculum adaptation time of 0.16 d, in contrast to the other variants, with times between 7.12 and 9.81 d.

### Consecutive feedings

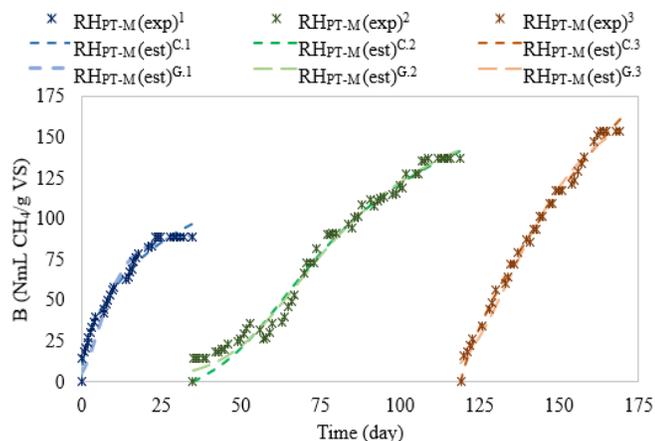
The possibility of treating a higher amount of matter in a smaller reactor is an advantage of the continuous mode of operation over the batch one. However, the methane yields observed in continuous digesters with rice crop residues are low and the recommended organic loading rates (OLR) are also low (up to 1 g<sub>VS</sub>/L day)<sup>33</sup>. Consecutive feeding is an approach between the batch and continuous operating modes. The consecutive feeding uses the feed for the batch mode set concerning ISR and is opposed to continuous feeding defined by the OLR, which indicates the flow of substrate fed per unit of reactor working volume.

The inoculum (VS=54.69 %TS, pH= 7.8) used in the assay was a blend of the inoculum used in the BMP (without AD) and the

liquid fraction obtained after the BMP. The results (Fig. 3) indicate a progressive increase in methane production. Each feeding considered the reset of the cumulative methane production curve.



**Fig. 2:** Cumulative methane production. (a)  $ISR=2$  y (b)  $ISR=4$ . (exp): experimental data (est)<sup>C</sup>: Chapman model; (est)<sup>G</sup>: Modified Gompertz model.



**Fig. 3:** Cumulative methane production in the consecutive feeding assay. (exp): experimental data; (est)<sup>C</sup>: Chapman model; (est)<sup>G</sup>: Modified Gompertz model; 1, 2 and 3 correspond to the first, second, and third feeding, respectively

The liquid fraction of the BMP digestate blended with fresh inoculum improved the degradation of  $RH_{PT-M}$  concerning the preliminary BMP assay, increasing 46.57 % the methane yield. The increase in methane production from the second

feed compared to the first was 78.41%, and the increase in the third feed compared to the second was lower (15.81%). The third feed increased methane production by 184% concerning BMP.

The Chapman and Gompertz models (Table 4) fit satisfactorily. The consecutive feeding test limited the stationary phase of methane production due to the decision criteria adopted to carry out each feeding, causing the Chapman model to overestimate the methane yield even though the fit was satisfactory ( $RMSE < 7.54$ ). The Chapman model requires an experimentation time that prolongs the stationary stage of methane production to improve the assessment of  $B_0$ . However, using both models was pertinent due to the reported kinetic parameters of interest.

**Table 4.** Methane production during the consecutive feeding assay.

Kinetic model	Time (d)			
	0 - 35	36 - 119	120 - 169	
Chapman	$B_0$	$140.15 \pm 4.56$	$167.22 \pm 8.71$	$248 \pm 5.53$
	B	$0.02 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$0.00 \pm 0.01$
	C	$0.58 \pm 1.73$	$3.80 \pm 2.42$	$0.80 \pm 0.01$
	$R^2$	0.97	0.97	0.99
	RMSE	3.94	7.54	4.05
Modified Gompertz	$B_0$	$90.38 \pm 11.54$	$161.25 \pm 10.92$	$175.58 \pm 10.58$
	$\mu_m$	$6.27 \pm 2.02$	$2.72 \pm 0.80$	$4.19 \pm 0.81$
	$\Lambda$	0.00	$8.48 \pm 6.72$	0.00
	$R^2$	0.92	0.98	0.98
	RMSE	7.10	6.48	5.14

The continuous regimen carries the risk of instability and inhibition due to the accumulation of intermediate compounds as volatile fatty acids (VFA) in the system. Monitoring control variables such as solids content and FOS/TAC allows for predicting issues in the stability of the process. Therefore, the assay considered the analysis of three reactors at the end of the processing time of each feeding (TS, VS, FOS/TAC, and pH) (Table 5).

**Table 5.** Physicochemical characterization of the reactor effluent.

Residual	TS (%)	VS (%TS)	pH	FOS/TAC
$RH_{PT-M}$ (1era)	$4.00 \pm 0.02$	$58.98 \pm 0.55$	8.34	0.15
$RH_{PT-M}$ (2da)	$4.07 \pm 0.03$	$58.63 \pm 0.09$	8.50	0.13
$RH_{PT-M}$ (3da)	$4.18 \pm 0.08$	$58.46 \pm 0.65$	8.39	0.21

The pH of the reactors was slightly above 8.0 (with an optimal range between 7.0 and 7.8<sup>34</sup> without this leading to a stress condition causing system failure. High pH refers to buffering capacity in the reactors and low FOS/TAC values. Even though the optimum ratio of FOS/TAC varies with the type of substrate and load of organic rate, the interval observed in the reactors (0.13-0.21) indicates that the system did not accumulate VFA that limit or inhibit the activity of methanogens. Likewise, the VS content did not present significant variations at the end of each feeding, confirming that there was no accumulation of solids in the system.

The analysis of these variables (pH, FOS/TAC, VS), the reduction of the latency time, and the increase in the value of the biogas production rate concerning the preliminary assay indicate that the strategy of consecutive feedings induced the adaptation microbial.

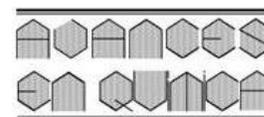
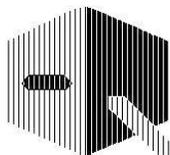
## Conclusions

The investigation demonstrated that the consecutive feeding strategy applies to RH treatment with progressive increases in methane yield and decreasing methane production time. The FOS/TAC, pH, and VS parameters established that the process was stable. Using pretreatments in schemes of anaerobic digestion of agricultural residuals implies an additional complexity. However, using mechanical and alkaline pretreatments for RH increases methane yield due to lignin solubilization. The results suggest that consecutive feeding is an alternative to consider in the projection of the application of anaerobic digestion of RH.

## References

- 1 À. Merino. Los países que más arroz producen - Mapas de El Orden Mundial – EOM. (2019). Retrieved from <https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/paises-mas-arroz-producen/> Feb. 10, 2022.
- 2 FAOSTAT. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2021). Retrieved from <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QC/visualize> Feb. 10, 2022.
- 3 Sistema de información pública agropecuaria (SIPA). Cifras Agroproductivas. (2020). Retrieved from <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/cifras-agroproductivas> Feb. 10, 2022.
- 4 Instituto nacional de estadística y censo (ENEC). Producción de arroz (en cáscara) por regiones del Ecuador. (2020). Retrieved <https://www.ecuadorencifras.gob.ec/gad-provinciales/> Feb. 10, 2022.
- 5 INP. Atlas bionergético del Ecuador, Primera Ed. Ecuador: ESIN CONSULTORA S.A. (2014).
- 6 A Valverde, B Sarria, JP Monteagudo. Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. **Scientia et technica**, **13(37)**, 255-260 (2007).
- 7 S Zhang, Y Su, Y Xiong, H Zhang. Physicochemical structure and reactivity of char from torrefied rice husk: Effects of inorganic species and torrefaction temperature. **Fuel**, **262**, 116667 (2020).
- 8 S Steven, E Restiawaty, Y Bindar. Routes for energy and bio-silica production from rice husk: A comprehensive review and emerging prospect. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **149**, 111329 (2021).
- 9 Y Rodríguez, L Salinas, C Rios, L Vargas. Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. **Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, **10(1)**, 146–156 (2012).
- 10 LM Contreras, H Schelle, CR Sebrango, I Pereda. Methane potential and biodegradability of rice straw, rice husk and rice residues from the drying process. **Water Science and Technology**, **65(6)**, 1142-1149 (2012).
- 11 D Torres-Jaramillo, SP Morales-Vélez, JC Quintero Díaz. Evaluación de pretratamientos químicos sobre materiales lignocelulósicos. **Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería**, **25(4)**, 733–743 (2017).
- 12 H Yang, R Deng, J Jin, Y Wu, X Jiang, J Shi. Hydrolytic performances of different organic compounds in different lignocellulosic biomass during anaerobic digestion. **Environmental Engineering Research**, **27(4)**, 210013 (2021).
- 13 X Dai, Y Hua, L Dai, C Cai. Particle size reduction of rice straw enhances methane production under anaerobic digestion. **Biore-sour. Technol.**, **293**, 122043 (2019).
- 14 K Koch, SD Hafner, S Weinrich, S Astals, C Holliger. Power and Limitations of Biochemical Methane Potential (BMP) Tests. **Front. Energy Res.**, **8**, (2020).
- 15 J Pagés-Díaz, I Pereda-Reyes, JL Sanz, M Lundin, MJ Taherzadeh, IS Horváth. A comparison of process performance during the anaerobic mono- and co-digestion of slaughterhouse waste through different operational modes. **Journal of Environmental Sciences**, **64**, 149–156 (2018).
- 16 R Nkuna, A Roopnarain, C Rashama, R Adeleke. Insights into organic loading rates of anaerobic digestion for biogas production: a review. **Crit. Rev. Biotechnol.**, **42(4)**, 487-507 (2021).
- 17 APHA. Standard methods for examination of water and wastewater, 22nd ed. American Public Health Association, (2012).
- 18 ISO 16948. Solid Biofuels—Determination of Total Content of Carbon, Hydrogen and Nitrogen; ISO: Geneva, Switzerland, (2015).
- 19 R Julio, V Matos. Hidrodinámica y separaciones mecánicas, 1era ed. Editorial Pueblo y Educación, pp. 14–22, Cuba (2006).
- 20 AD Olugbemide, L Lajide, A Adebayo, BJ Owolabi. Optimization and kinetic study of biogas production from rice husk through solid-state alkaline pretreatment method. *Invertis Journal of Renewable Energy*, **6(4)**, 175 (2016).
- 21 Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI). Acid-insoluble in wood and pulp. TAPPI Test Method T 222 Os-74 (1978). <https://www.tappi.org/content/sarg/t222.pdf>
- 22 G Rommel-Crespo, U Marcos-Torres, HL Valenzuela, W Hernán Poblete. Propiedades químicas, color y humectabilidad de partículas de *Laureliopsis philippiana* (TEPA) con y sin tratamiento térmico. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, **15(3)**, 337–348 (2013).
- 23 ASTM. Método de prueba para holocelulosa en madera (1978). Retrieved from <http://www.astm.org/Standards/D1104.htm> Feb. 2, 2023
- 24 Verein Deutscher Ingenieure (VDI) 4630. Fermentation of Organic Materials e Characterization of the Substrate, Sampling, Collection of Material Data, Fermentation Tests. The Association of German Engineers. pp. 92 (2006).
- 25 C Holliger, M Alves, D Andrade, I Angelidaki, S Astals, U Baier *et al.* Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**, **74(11)**, 2515–2522 (2016).

- 26 U Lossie, P Pütz. Targeted control of biogas plants with the help of FOS/TAC: Reliable assessment of the fermentation process. Practice report, Hach Lange, pp. 4 (2008). Retrieved from <http://www.nl.hach-lange.be>. Feb. 4, 2023.
- 27 S Meraj, R Liaquat, S Raza-Naqvi, Z Sheikh, A Zainab, AH Khoja, *et al.* Enhanced Methane Production from Anaerobic Co-Digestion of Wheat Straw Rice Straw and Sugarcane Bagasse: A Kinetic Analysis. **Applied Sciences**, **11(13)**, 6069 (2021).
- 28 A Ma'Ruf, B Pramudono, N Aryanti. Lignin isolation process from rice husk by alkaline hydrogen peroxide: Lignin and silica extracted. **AIP Conf. Proc.**, **1823(1)**, 020013 (2017).
- 29 S Baetge, M Kaltschmitt. Rice straw and rice husks as energy sources—comparison of direct combustion and biogas production. **Biomass Convers. Biorefin.**, **8(3)**, 719–737 (2018).
- 30 A Mshandete, L Björnsson, AK Kivaisi, MST Rubindamayugi, B Mattiasson. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. **Renew. Energy**, **31(14)**, 2385–2392 (2006).
- 31 R Sharma, S Singhal, S Agarwal, G Sanjaykumar, AK Tiwari. Effect of Pretreatment of Rice Husk for the Production of Biogas. **Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.**, **1(9)**, 38–42 (2014).
- 32 A González-Suárez, G Hernández-OAlfonso, I Pereda-Reyes. Pretratamiento alcalino de Bagazo de Caña para mejorar la producción de biometano. **Centro Azúcar**, **46(4)**, 79-88 (2019). Retrieved from <http://centroazucar.uclv.edu.cu> Feb. 16, 2023.
- 33 AM Zealand, AP Roskilly, DW Graham. Effect of feeding frequency and organic loading rate on biomethane production in the anaerobic digestion of rice straw. **Applied Energy**, **207**, 156–165 (2017).
- 34 F Raposo, V Fernández-Cegrí, MA De la Rubia, R Borja, F Béline, C Cavinato *et al.* Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, **86(8)**, 1088–1098 (2011).



# Optimal work of Brownian motion in a harmonic time-dependent stiffness potential. Effect of the initial position

Pedro J. Colmenares<sup>1\*</sup> y Oscar Paredes-Altuve<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> Universidad de Los Andes. Departamento de Química. Mérida 5101 - Venezuela

<sup>2)</sup> Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.  
Departamento de Física. Santiago - Chile.

(\*) [gochocol@gmail.com](mailto:gochocol@gmail.com); [paredes.oscar@gmail.com](mailto:paredes.oscar@gmail.com)

## Abstract

The system consists of a Brownian particle immersed in a heat bath trapped in optical tweezers with a time-dependent strength acting as an external protocol. In 2007 (reference 3), the optimal mean work in the overdamped regime was thoroughly calculated by assuming the work must be averaged over the distribution of the initial position of the particle. The present research assumes instead the solution of the Langevin equation for any given initial position and its average done over the noise distribution. Therefore, this proposal extends in a more general sense the results already published, including the appearance of Maxwell's demon for particular initial conditions which is analyzed in terms of entropy production rate and the mutual information obtained by measuring the particle position. The proposed research has the advantage of being able to be compared with data from numerical simulations. PACS numbers: 05.30.?d; 05.40.Jc9

**Keywords:** Brownian motion; Stochastic processes; Langevin equation

## Resumen

**Trabajo óptimo del movimiento browniano en un potencial de rigidez armónico dependiente del tiempo.** Efecto de la posición inicial El sistema consiste en una partícula browniana inmersa en un baño térmico y atrapada en una pinza óptica con una intensidad dependiente del tiempo actuando como un protocolo externo. En 2007 (referencia 3), se calculó minuciosamente el trabajo óptimo promedio en el régimen sobre amortiguado, asumiendo que el promedio debe ser ejecutado sobre la distribución de la posición inicial de la partícula. En su lugar, esta investigación asume que el promedio debe ser realizado sobre la distribución del ruido. Por lo tanto, este trabajo extiende de una manera más general los resultados ya publicados, incluyendo la aparición de un demonio de Maxwell para una condición inicial particular, el cual es analizado en términos de la tasa de producción de entropía y la información mutua obtenida al medir la posición de la partícula. El método propuesto posee la ventaja de ser comparado con datos de simulaciones numéricas. Números PACS: 05.30.?d; 05.40.Jc9

**Palabras claves:** movimiento browniano; procesos estocásticos; ecuación de Langevin

## Introduction

A Brownian particle immersed in a heat bath at a given temperature and interacting with a time-dependent harmonic potential is an iconic small system analyzed under the framework of stochastic energetics<sup>1,2</sup>. In particular, when the bath is at the temperature  $T$  and the external field is a time-dependent harmonic potential  $V(q, \tau) = q^2 \lambda(\tau)/2$  where  $q$  is the fixed position of the particle and the strength  $\lambda(\tau)$  is an external protocol, the mechanical work is a functional of the driving given by<sup>2,3</sup>,

$$\begin{aligned} W[\lambda(\tau)] &= \int_0^t d\tau \dot{\lambda}(\tau) \left\langle \frac{\partial}{\partial \lambda(\tau)} V(q(\tau), \lambda(\tau)) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{2} \int_0^t d\tau \dot{\lambda}(\tau) \langle q^2(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

assuming the system is at equilibrium when the protocol  $\lambda(t)$  is turned on at  $t = 0$ . The dot on a variable denotes its time derivative.

The particle position is a functional of the protocol, so to find the optimal mean work it must be optimized in terms of  $\lambda(\tau)$ . The latter is a smooth function of time that must be determined by variational methods such that in a finite time the work induced by the external field be minimal. This was thoroughly investigated by Schmiedl and Seifert<sup>3</sup> for the overdamped Langevin equation assuming the average in Eq. (1) over the noise distribution is also applicable for a general initial position drawn from its initial equilibrium distribution. Other lines of research aim toward a different objective, such as for instance, the determination of the work probability density function considering its results due to bath noise. This was addressed by Chvosta *et al.*<sup>4</sup> for piecewise constant protocols. Both investigations were based upon dynamics where the inertial effects of the particle are negligible.

Our central objective is to determine for an overdamped particle positioned in any initial position, the optimal protocol, and the mean work such that the average should be perfor-

med only over all possible outcomes of the thermal noise. For this, we will make use of a variational procedure to determine the optimal protocol originally designed<sup>3</sup>. We will show that the results obtained with the latter is a particular solution of our broader scheme that involves more general initial conditions. Furthermore, the results obtained could possibly be verified with simulation data.

The manuscript is organized as follows. First, we derive the expression for the optimal work in terms of the solution of the overdamped Langevin equation to get the required dependence on the initial position. There follows then an analysis of the consequences that an experimental position measurement has on the real position distribution. This is done with the purpose to determine the effect of the initial position on the amount of information obtained in the measurement. The results of the preceding sections are discussed next emphasizing the reproduction of previous findings and the explanation of the unexpected appearance of Maxwell's demon in terms of entropy production rate and mutual information. The article ends with a summary including the equivalence of the variational method with the so-called "shortcut of isothermality" of Li *et al*<sup>5</sup>.

## General equations

We suppose the dynamics follow the overdamped Langevin equation

$$\dot{q}(\tau) = -\gamma \lambda(\tau) q(\tau) + \sqrt{2k_B \gamma T} \xi(\tau), \quad (2)$$

where  $\gamma$  is the friction coefficient of the thermal bath and  $k_B$  is the Boltzmann constant. The noise  $\xi(\tau)$  is a zero-mean and delta correlated white noise  $\langle \xi(\tau) \xi(s) \rangle = \delta(\tau - s)$ . It will be assumed for simplicity that  $\{\gamma, k_B, T\}$  are set to one. The solution of the Langevin equation functionally depends on  $\lambda(\tau)$ . It reads as:

$$q(\tau) = \bar{q}(\tau) + \varphi(\tau), \quad (3)$$

$$\bar{q}(\tau) = q_0 e^{-h(\tau)}, \quad (4)$$

$$\varphi(\tau) = e^{-h(\tau)} \int_0^\tau dt e^{h(t)} \xi(t), \quad (5)$$

$$h(\tau) = \int_0^\tau dt \lambda(t), \quad (6)$$

where  $q$  is the initial position and the new noise  $\varphi(\tau)$  is a colored Gaussian zero-mean with a correlation function also depending on the driving and given by<sup>6</sup>

$$\langle \varphi(\tau) \varphi(s) \rangle = 2 e^{-h(\tau) - h(s)} \int_0^{\min\{\tau, s\}} dt e^{2h(t)}. \quad (7)$$

Let  $u(\tau) = \overline{q^2(\tau)}$  where the average is over the noise density. Then,

$$u(\tau) = q_0^2 e^{-2h(\tau)} + 2 e^{-2h(\tau)} \int_0^\tau dt e^{2h(t)}. \quad (8)$$

To complete the description, the probability density  $p(q, \tau | q_0)$

associated with Eq. (2) satisfies a Fokker-Planck equation which according to Ito's formula is<sup>6</sup>,

$$\frac{\partial p(q, \tau)}{\partial t} = \lambda(\tau) \frac{\partial}{\partial q} q p(q, \tau) + \frac{\partial^2 p(q, \tau)}{\partial q^2}. \quad (9)$$

The solution of this equation is a Gaussian corresponding to that of an Ornstein-Uhlenbeck process with mean  $\bar{q}(\tau)$  and standard deviation  $\sigma^2(\tau) = u(\tau) - \bar{q}^2(\tau)$ <sup>6,7</sup>. The stationary solution (ss) is respectively,  $p^{ss}(q, \tau) = \sqrt{\lambda(\tau)/\pi} \exp[-\lambda(\tau) q^2/2]$ . Likewise, the mean work in the whole-time interval is obtained from the integration of Eq. (1)<sup>3</sup>

$$W[\lambda(\tau)] = \frac{1}{2} \left[ \lambda(\tau) u(\tau) - \ln u(\tau) \right]_0^t + \frac{1}{4} \int_0^t d\tau \frac{\dot{u}(\tau)}{u(\tau)} \quad (10)$$

Because it depends non-locally on  $\lambda(\tau)$  through  $u(\tau)$ , its optimization leads to tangled equations whose solution requires demanding procedures, which are mostly numerical. Instead, we apply the method based on casting the functional as a simple equation depending locally on  $u(\tau)$ <sup>3</sup> and of its first time-derivatives, i.e.,

$$\dot{u}(\tau) + 2 \lambda(\tau) u(\tau) = 2, \quad (11)$$

leading to the Euler-Lagrange equation  $\dot{u}^2(\tau) - 2\dot{u}(\tau)u(\tau) = 0$  whose solution renders<sup>8</sup>

$$u(\tau) = C_3 \tau \left( 1 + \frac{C_3 \tau}{4 C_4} \right) + C_4 \quad (12)$$

The final result depends upon the identification of the constants. In a particular initial position, drawn at random from the equilibrium steady state of the system, was considered<sup>3</sup>. The steady value is  $u(0) = C_4 = 1/\lambda_i$  with  $\lambda_i$  being the pre-set initial protocol value. Rather, we want to analyze the explicit dependence of the dynamics in terms of arbitrary initial positions, which in turn, are relevant in a comparison with molecular dynamics simulation data. This approach then requires an initial  $u(0) = q_0^2$  as can be seen from Eq. (8). Thus, our results extend the aforementioned findings to any values of  $q$  generating new predictions on the outcomes of the functions to be determined, in particular, the show-up of Maxwell's demons. The replication of the results shown in reference 3 are included as it should be.

Accordingly, then  $C_4 = q_0^2$  and  $C_3$  is determined by minimizing Eq. (10) with respect to this constant. It reads

$$C_3 = \frac{-2 q_0^2 (1 + t \lambda_f) + 2 q_0 \sqrt{q_0^2 + t (2 + t \lambda_f)}}{t (2 + t \lambda_f)}, \quad (13)$$

where  $\lambda_f$  is the pre-fixed value of the driving at the end of its application.

The optimal protocol is found from Eq. (11). It reads,

$$\lambda(\tau) = \frac{2 (2 - C_3) q_0^2 - C_3^2 \tau}{(C_3 \tau + 2 q_0^2)^2}, \quad (14)$$

valid for  $0^+ < \tau < t^-$ . As will be seen below, the protocol also implies jumps at the beginning and also at the end. The

mean work in the whole-time interval is obtained from Eq. (10) giving

$$W(t) = \frac{1}{8q_0^2} \left[ C_3 t [4q_0^2 \lambda_r + C_3 (2 + \lambda_r t)] + 4q_0^2 [q_0^2 (\lambda_r - \lambda_i) - 2 \ln (2 (C_3 t + 2q_0^2))] \right] \quad (15)$$

In an experiment where the optical trap is turned on and off almost instantaneously, there is neither exchange of heat with the reservoir nor changes in the position and velocity of the particle. The instantaneous adiabatic work is that which is involved. It is obtained from the work equation<sup>3</sup> by making the integral term zero and subsequently evaluating the expression at  $t = 0$ . The result is

$$W_{\text{ins}} = \frac{1}{2} q_0^2 (\lambda_r - \lambda_i), \quad (16)$$

which will be used below.

Equations (14) and (15) will be evaluated in the third section.

### Mutual information

The theory should be confronted with experimental data in order to quantify the accuracy of its theoretical prediction. There has already been developed a procedure to determine the distribution of the position conditioned to its experimental measurement of an over-damped Brownian particle in a moving harmonic potential interacting with a heat bath<sup>9</sup>. We used this to determine if our equations depend rather on the initial position of the particle than on its average, corresponding to the center of the potential as in reference 9.

The distribution of the particle position is

$$p(q, \tau | q_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(\tau)}} \exp \left[ -\frac{[q - q_0 \Delta(\tau)]^2}{2\sigma^2(\tau)} \right], \quad (17)$$

With  $\Delta(\tau) = \exp[-h(\tau)]$ . Likewise, the initial distribution is a delta function centered at a given  $q = \alpha$ , that is,  $p(q_0) = \delta(q_0 - \alpha)$ .

The experimental setup is supposed should be designed such that the trajectory of the particle is measured. Moreover, we consider that each measurement  $q_m$  of the real position  $q$  with precision  $\epsilon$  is instantaneous. The distribution of  $q_m$  about around  $q$  is as in reference 3

$$p(q_m, \tau | q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon^2}} \exp \left[ -\frac{(q_m - q)^2}{2\epsilon^2} \right], \quad (18)$$

where  $q$  is the position  $q(\tau)$  at the time of the measurement.

The marginal distribution  $p(q, \tau)$  is obtained from Eqs. (17) and  $p(q_0)$  as

$$\begin{aligned} p(q, \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dq_0 p(q, \tau | q_0) p(q_0), \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(\tau)}} \exp \left[ -\frac{(q - \alpha \Delta(\tau))^2}{2\sigma^2(\tau)} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Likewise,  $p(q_m, \tau)$  is given by:

$$\begin{aligned} p(q_m, \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dq p(q_m, \tau | q) p(q, \tau), \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi(\epsilon^2 + \sigma^2(\tau))}} \exp \left[ \frac{(q_m - \alpha \Delta(\tau))^2}{2(\epsilon^2 + \sigma^2(\tau))} \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

According to Bayes's theorem

$$p(q, \tau | q_m) p(q_m) = p(q_m, \tau | q) p(q), \quad (21)$$

Therefore

$$\begin{aligned} p(q, \tau | q_m)_{q_0} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_m^2(\tau)}} \\ &\times \exp \left[ -\frac{(q - q_m \kappa_1(\tau) - \kappa_2(\tau))^2}{2\sigma_m^2(\tau)} \right], \end{aligned} \quad (22)$$

where the subindex  $q_0$  was added to take into account the implicit dependence on the particle's initial position since  $\sigma^2(\tau)$  is a functional of the optimal protocol which in turn depends on  $q_0$ . Furthermore,  $\kappa_1(\tau) = \sigma^2(\tau)/(\epsilon^2 + \sigma^2(\tau))$ ,  $\kappa_2(\tau) = \alpha \epsilon^2 \Delta(\tau)/(\epsilon^2 + \sigma^2(\tau))$  and  $\sigma^2(\tau) = \epsilon^2 \kappa_I(\tau)$ , respectively.

An important aspect of this result is the quantification of the distinguishability of the  $q$  and  $q_m$  distributions each time measurement of the particle position is done. It is given by the Kullback-Leibler distance<sup>10</sup>

$$\begin{aligned} I(q_m, \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dq p(q, \tau | q_m)_{q_0} \ln \left[ \frac{p(q, \tau | q_m)_{q_0}}{p(q, \tau)} \right] \\ &= \frac{\sigma^2(\tau)}{2(\epsilon^2 + \sigma^2(\tau))^2} ((q_m - \alpha \Delta(\tau))^2 - 1) \\ &\quad - \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\epsilon^2 \kappa_1(\tau)}{\sigma^2(\tau)} \right], \end{aligned} \quad (23)$$

equivalent to the information gained from the measurement. Its integration over  $p(q_m, \tau)$  is the so-called mutual information or relative entropy, i.e.,

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dq_m p(q_m, \tau) I(q_m, \tau), \\ &= \frac{1}{2} \ln \left[ 1 + \frac{\sigma^2(\tau)}{\epsilon^2} \right], \end{aligned} \quad (24)$$

measuring how distinct the two distributions are and being a useful relation between dissipation and irreversibility, as well<sup>2</sup>.

Surprisingly, this result has the same functional form as the one obtained in reference 9 for the moving harmonic potential, even though the derivations started from different probability densities. This allows us to conclude that no matter how the harmonic potential depends on time, the mutual information retains its functional form. It makes sense since the measurement is instantaneous in the two processes, the external agent will always perform it on a particular parabolic-kind potential acting in the background. The differences are reflected in the standard deviation of the distribution of the actual position of the particle.

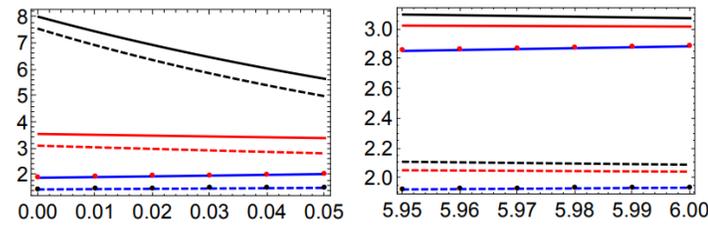
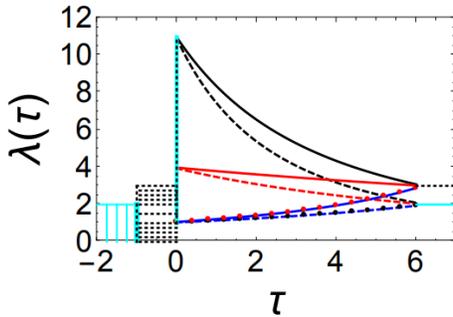
Using Eq. (17), the total entropy

$$\begin{aligned} S(t) &= - \int_{-\infty}^{\infty} dq p(q, \tau | q_0) \ln(p(q, \tau | q_0)), \\ &= \frac{1}{2} (1 + \ln(2\pi\sigma^2(\tau))), \end{aligned} \quad (25)$$

which differs from  $I(\tau)$  by a constant related to the precision of the measurement.

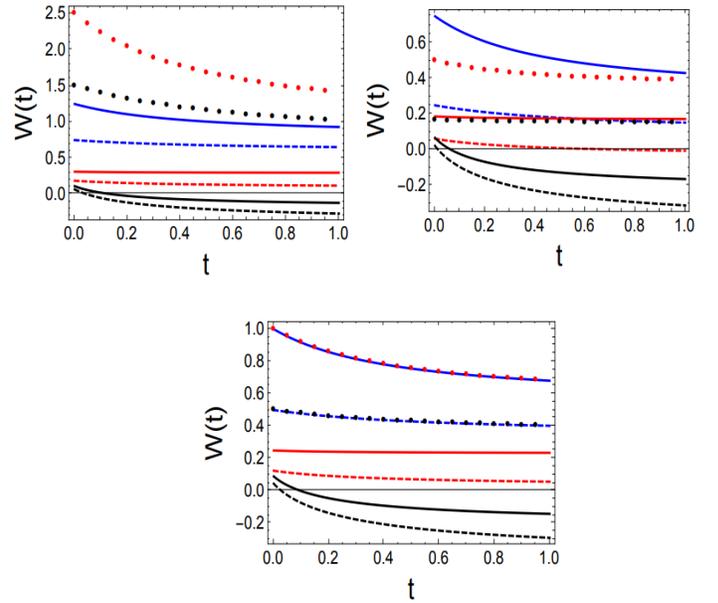
## Discussion of Results

We proceed to make the calculations considering that they depend on the initial position  $q_0$ . It will be assumed  $\lambda_f > \lambda_i$  to add the requirement that the potential is wider compared to the initial one. The calculation of the mean work is modulated by  $\lambda_i$ . This is not the case with the protocol because it is independent of it, so any value of it could be chosen. However, it is not admissible as its value is restricted by the aforementioned condition.



**Fig. 1:** Effect of  $q_0$  and  $\lambda_f$  on the optimal protocol  $\lambda(\tau)$  for  $q_0 = 0.3$  (black),  $q_0 = 0.5$  (red) and  $q_0 = 1$  (blue). Solid curves are for  $\lambda_f = 2$  and dashed ones for  $\lambda_f = 3$ . The bottom graphics expand the area right at the beginning and final protocol application time  $\tau$ ;  $\lambda_i = 1$ . The blue and red dots are the solutions of reference 3. The boxes at the left show the range of the allowed  $\lambda_i$ .

The optimal protocol is shown in Fig. 1. The curves were determined for  $q_0$  of 0.3 (black), 0.5 (red), 1 (blue), and  $\lambda_i = 1$ . Jumps at the beginning and at the end with different magnitudes are clearly observed. The jumps at the start are the same regardless of the chosen  $\lambda$  and are shown in the bottom for the area at the beginning and end of the protocol. The  $\lambda_i$  allowed by the condition  $\lambda_f > \lambda_i$  are represented by the two boxes at the left of the figure. The solid curves are for  $\lambda_f = 2$  and the dashed ones for  $\lambda_f = 3$ . The red and blue dot curves are the results obtained in reference 3 for  $\lambda_i = q_0 = 1$  and  $\lambda_f$  of 2 and 3, respectively. The concordance observed between our results and those of reference 3 is due to the fact that the former  $u(0) = 1$ .



**Fig. 2:** Effect of  $q_0$  and  $\lambda_f$  on the mean work  $W(t)$  for the same  $\{q_0, \lambda_f\}$  conditions of Fig. 1. The left top panel is for  $\lambda_i = 0.5$  and the right one for 1.5 while the bottom is for  $\lambda_i = 1.0$ . The red and blue dots are the solutions from reference 3.

It should be noted that this is one among many without invalidating the existence of the latter. As long as  $q_0 = 1/\lambda$  our results will agree with those of reference 3. In other words, their findings are particular results of this proposal. In this sense, the scheme presented here is valid for any  $q_0$ .

The initial  $\lambda_i$  has a bearing on the mean work. This is shown in the two panels of Fig. 2 for values of 0.5 (left top), 1.5 (right top), and 1.0 (bottom) and for the protocols depicted in Fig. 1. We observe in the three chosen conditions the particle doing average work against the external field with different intensities for sufficiently low values of  $q$  such as is the case for 0.3 (black curves). Later, the emergence of this attribute will be explained by other points of view. As expected, the bottom panel shows the agreement mentioned before.

To obtain the version equivalent to figure 1a of reference 3 it is necessary to write first Eq. (15) in the same reduced variable system. Defining  $x = \tau/t$ ,  $y = \lambda_f/\lambda_i$ ,  $z = \lambda_i t$  and the extra parameter  $w = q_0^2 \lambda$  we get a closed expression of  $\lambda(x, z)/\lambda_i$  parameterized by  $y$  and  $w$ , that is,

$$\frac{\lambda(x, z)}{\lambda_i} = \frac{w}{A_1(x, z)} [-w(x(y^2 z^2 + 2yz + 2) - y^2 z^2 - 3yz - 2) - \alpha_1(z)(2x(yz + 1) - yz - 2) + z(yz + 2)(x - yz - 2)], \quad (26)$$

$$A_1(x, z) = z(w(xyz + x - yz - 2) - \alpha_1 x)^2, \quad (27)$$

$$\alpha_1(z) = \sqrt{w(w + z(yz + 2))}, \quad (28)$$

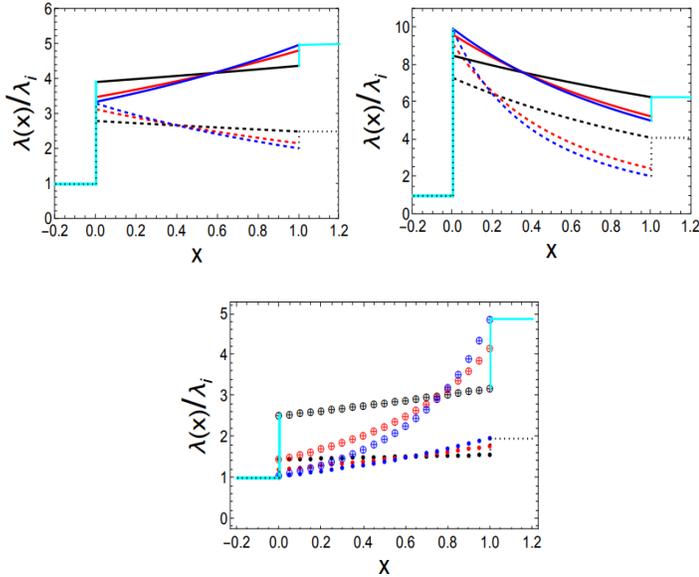
The figure analogous to 1b of reference 3 requires the derivation of the mean work, Eq. 15, in terms of  $z$  and to be parameterized by  $y$  and  $w$ , i.e.,

$$W(z) = -\frac{1}{A_2(z)} [w(2\alpha_2(z) + yz^2 - 2yz + 2z - 2) + 2z(yz + 2)\log(\alpha_3(z)) - z(yz + 2)], \quad (29)$$

$$A_2(z) = 2z(yz + 2), \quad (30)$$

$$\alpha_2(z) = \sqrt{\frac{w + z(yz + 2)}{w}}, \quad (31)$$

$$\alpha_3(z) = \frac{\alpha_2(z) + 1}{yz + 2}. \quad (32)$$



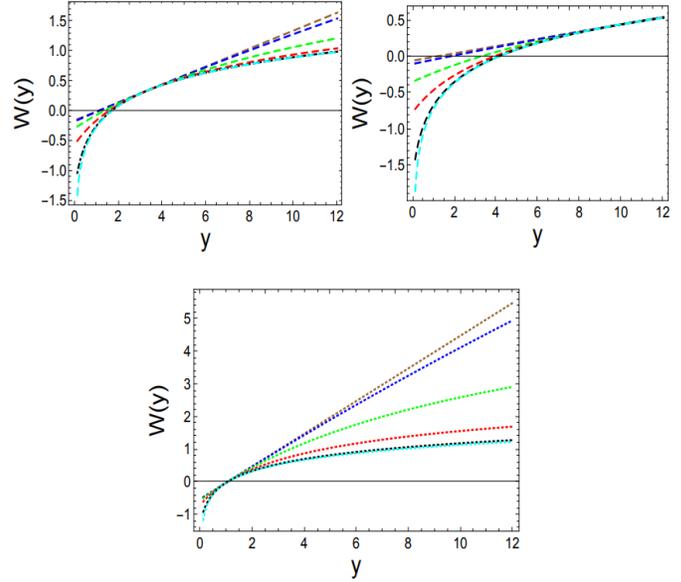
**Fig. 3:** Optimal protocol  $\lambda(x)/\lambda_i$  as a function of the scaled time  $x$  for the set of  $\{y, z\}$  of reference 3 and the extra parameter  $w$  of 0.3 (top left) and 0.1 (top right). The bottom plot shows the corresponding for  $w = 1$  as in reference 3. See text for more details.

This figure (analogous to figure 1b of reference 3) is presented as Fig. 4. The  $z$  values are those of the inset of reference figure 1b of reference 3, identified as 0 (brown), 0.02 (blue), 0.2 (green), 1 (red), 10 (black) and  $\infty$  (cyan), respectively. The curves were calculated for  $w = 0.3$  (top left) and  $w = 0.1$  at the right. For  $w = 1$ , the resulting plot is shown at the bottom and is just figure 1b of reference 3 but extended for  $y < 1$ . The appearance of negative work in this figure along the ones of Fig. 2, not shown in reference 3, forces us to carry out a more detailed search for other parameters of the system. It is noticed an increasing negative work for a decreasing  $w$  agrees with the results shown in Fig. 2. The initial ( $z \rightarrow 0$ ) and quasi-static ( $z \rightarrow \infty$ ) mean works are given by:

$$W(0) = \frac{w}{2}(y - 1), \quad (33)$$

$$W(\infty) = \frac{1}{2}(1 + \ln(wy) - w), \quad (34)$$

where they match those of reference 3 replacing  $w = 1$ .  $W(0)$  is also the adiabatic  $W_{ins}$  given by Eq. (16) in reduce variables.  $W(z)$  is plotted versus  $z$  in Fig. 5 to check any occurrence of  $W(z) < 0$ . The black and red dotted curves are the solutions

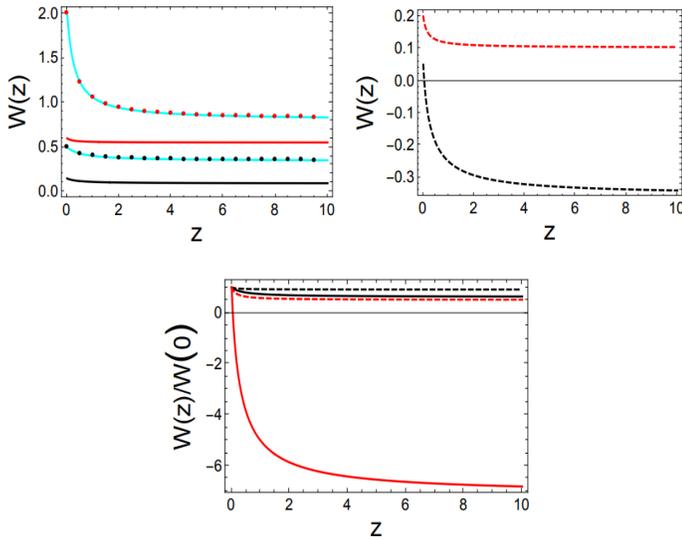


**Fig. 4:** Optimal mean work as function of  $y$  for the same set of  $z$  parameters of figure 1b of reference 3. The left graphic at the top is for  $w$  of 0.3 and the right for  $w = 0.1$ . The lower plot is for  $w = 1$  as in reference 3 but extended for  $y < 1$ . See text for the identification of the dashed and dotted curves.

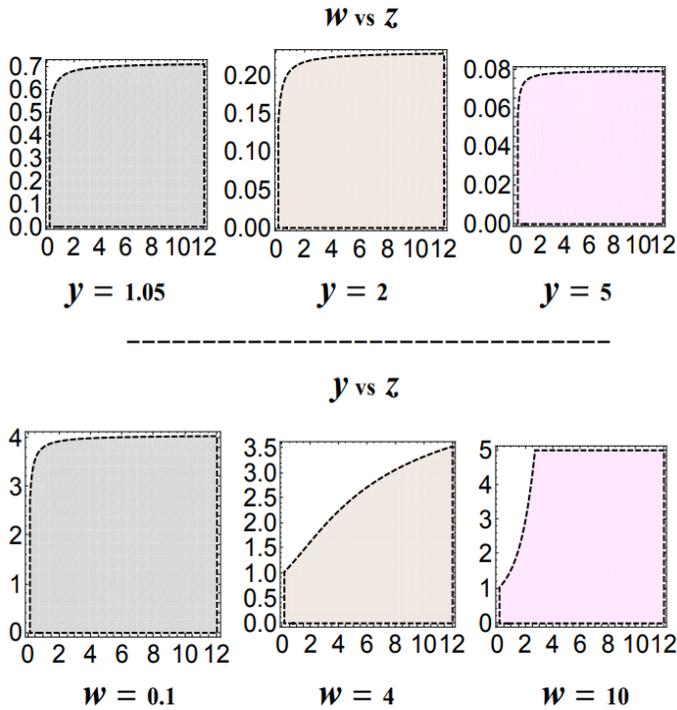
obtained from reference 3 for  $w = 1$ . They superimpose the cyan curves of this article. Solid curves are for  $w = 0.3$  and 0.1 for the dashed ones. Parameter  $y = 2$  is represented by black curves while  $y = 5$  by red. Here,  $W(z) < 0$  is obtained for low values of  $w$  and  $y$ . The ratio  $W(z)/W(0)$  is shown at the bottom. As before, negative work is observed for a low  $y$  value. In particular, the occurrence of negative work is mainly maintained throughout  $z$  being positive for a short  $z$  interval around zero.

It is a physical fact that the larger  $q_0$ , the wider the potential. Thus, when  $q_0$  is such that the particles do work, they are more tightly packed compared to when the work is done by the field. The action of the field tends to heat them and since the process is isothermal, they do work against the field as well as transfer heat to the bath to lower the temperature. For larger values of the initial position, the packing decreases, the field does the work, and excess heat is transferred to the reservoir. This phenomenon also has its strictly mathematical explanation through Landauer's erasure principle<sup>11</sup> applied to a particular Maxwell's demon (see below) that collects specific information about the state of the system which is later transformed into work. For a further revision of the erasure procedure and the role of information in quantum-information theory see the review by Maruyama *et al.*<sup>12</sup> and references therein. Recently, Parrondo *et al.*<sup>13</sup> discussed the thermodynamics of memory, feedback processes and information flows from the perspective of stochastic processes for a system in contact with a single thermal bath.

The generalization of the last two figures can be obtained by finding the set  $\{w, y, z\}$  which makes  $W < 0$ . This is shown in Fig. 6. The case  $w = 1$  (not shown) gives  $W < 0$  for  $y \in \{0, 1\}$ , which was not considered in reference 3, and is clearly seen in Fig. 4.



**Fig. 5:** Optimal mean work as function of  $z$  for  $w = 0.3$  (top left) and  $w = 0.1$  (top right). The values of  $y$  are 2 (black) and 5 (red). The bottom shows the combination of the top plots.



**Fig. 6:** Set of  $w$ ,  $y$ , and  $z$  which makes  $W < 0$ .

It can be inferred then that this new set of results could in principle be tested in molecular dynamics simulations where results depend upon the particle's initial position.

In a system in equilibrium, the correlation of the fluctuations for small external disturbances is given in terms of the response function. This is not the case in stationary systems out of equilibrium because the detailed balance relation is broken and therefore there is a continuous degradation of energy to the thermal reservoir<sup>14-16</sup>. Since we are interested in the production of work, the associated entropy production rate (EPR) can be determined from the time derivative of Gibbs entropy. Defining the probability flux of the FPE, Eq. (9), by  $J(q,t) =$

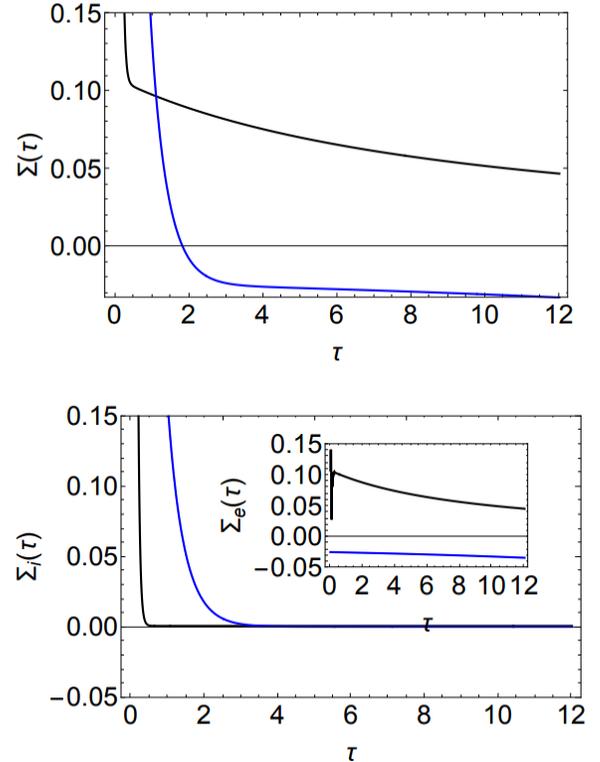
$-qp(q,t) - \partial p(q,t)/\partial q$  with  $p(q,t/q_0)$  given by the Gaussian Eq. (17), the corresponding total EPRs, namely, the total  $\Sigma(\tau)$ , the internal due to the constituting non-equilibrium process along the dynamics  $\Sigma_i(\tau)$  and the flow into the reservoir  $\Sigma_e(\tau)$  are<sup>15</sup>:

$$\begin{aligned} \Sigma(\tau) &= - \int_{-\infty}^{\infty} dq \dot{p}(q, \tau) \ln p(q, \tau), \\ &= \frac{1}{\sigma^2(\tau)} - \lambda(\tau), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_i(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{J^2(q, \tau)}{p(q, \tau)}, \\ &= \frac{1}{\sigma^2(\tau)} - 2\lambda(\tau) + \lambda^2(\tau) (\bar{q}^2(\tau) + \sigma^2(\tau)), \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_e(\tau) &= - \int_{-\infty}^{\infty} dq J(q, \tau) J_\lambda(q, \tau), \\ &= \lambda(\tau) - \lambda^2(\tau) (\bar{q}^2(\tau) + \sigma^2(\tau)), \end{aligned} \quad (37)$$

where  $J(q, \tau) = -q \lambda(t)$ . Choosing the black and blue curves of Fig. 2 as prototypes of negative and positive works with parameters  $\{q_0 \lambda_i, \lambda_f\}$  of  $\{0.3, 1, 2\}$  and  $\{1, 3, 3\}$ , respectively, the total EPR and its components are shown in Fig. 7. Notice the Second Law is preserved since  $\Sigma_i(\tau) > 0$ . Regardless of the work sign, there is always a degradation of field energy toward the reservoir. However, to preserve the total balance,

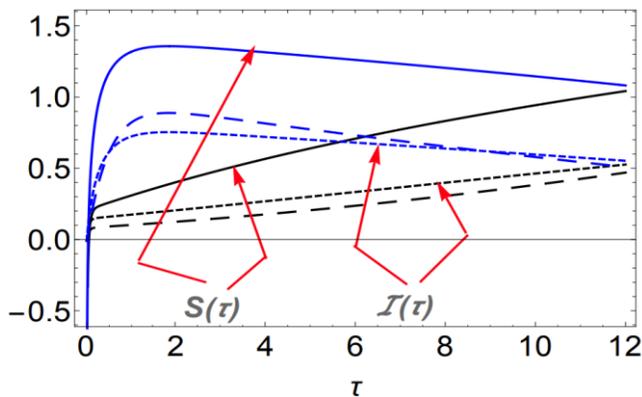


**Fig. 7:** EPR total  $\Sigma(\tau)$ , internal  $\Sigma_i(\tau)$  and flow to the reservoir  $\Sigma_e(\tau)$  for the black and blue solid curves of Fig. 2.

the transformation of the information into work acquired by the "Maxwell creature" does not produce any EPR at all, leaving as a contribution to the balance that part due to the heat transferred to the thermal bath. In the other case, the largest

contribution to the total EPR comes from the heat dissipated to the bath which in turn is greater than the contribution of  $\Sigma i(\tau)$ . As expected, the entropy production  $\Sigma i(\tau)$  is higher when the work is done by the field. The standard deviations used in the calculation are shown in Fig. 8 as the long-dashed curves.

Finally, the mutual information and statistical entropy are shown in Fig. 8. The first is modulated by  $\epsilon^2$  with the two functions exhibiting the same topology of the associated standard deviation shown as a long-dashed curve. The steady-state behavior of the mean work at large times is captured by both properties regardless of the initial position. As expected, the inequality  $I(\tau) \leq S(\tau)$  holds<sup>17</sup>. From the figure, it is found that whenever the work is done by the particle, the experimental measurement of the actual position leads to a decrease in both the total and relative entropy, compared to when the work is done by the external field.



**Fig. 8:** Mutual information and total entropy of the system corresponding to Fig. 7 with their associated standard deviations shown as long-dashed curves.

In the narrative of Maxwell's demons, the "creature" would be categorized as of the "smart" kind whose first function would be to measure the mean initial position of the entire system and select the associated position distribution that leads to work extraction. Once this is achieved, then operates like an ordinary demon by selecting the fast particles from the slow ones and placing them separately on each side of the virtual gate. Finally, it transfers heat from the "fast" side to the "slow" to generate work against the external agent. Regarding the previous thermodynamic analysis, the information collected in the process is the internal contribution to the total Shannon's entropy which after its erasure gives the expected negative work.

### Final remarks

It has been shown that new and important information about the thermodynamics of the system can be obtained by choosing the appropriate initial conditions of the dynamics. In particular, the occurrence of negative mean works depends upon these conditions. This leads us to consider that the obtained results could potentially be used in comparison with molecular simulation data.

The experiments by Kahn and Sood<sup>18</sup> on colloidal particles in equilibrium trapped in a high-intensity optical tweezers could be the starting point for designing a convenient experimental set-up that allows the irreversible work to be measured through the Jarzynski relation<sup>19</sup>.

There is a close connection between the variational procedure<sup>3</sup> used in this proposal to determine the optimal protocol and the so-called "shortcut to isothermality" approach of Li *et al.*<sup>5</sup> where the potential is modified in such a way that the dynamic remains isothermal, and equilibrium is preserved in the initial and final states. According to reference 5, the external potential must be modified to  $V(q, \tau) + \lambda_{\text{eff}}(\tau)q^2/2$  with  $\lambda_{\text{eff}}(\tau) = \gamma \dot{\lambda}(\tau)/\lambda(\tau)$  with the additional constraint that  $\lambda(\tau)$  and its derivative must vanish at the beginning and end of the protocol, respectively. The role of the additional term in the new potential is to allow a quick evolution into target states of otherwise slow isothermal dynamics preserving the volume of the phase space. The strategy is based on borrowing a similar idea originally developed for quantum and classical adiabatic systems and thoroughly analyzed by several authors as seen in the review by Guéry-Odelin *et al.*<sup>20</sup> In fact, if the optimal protocol derived above is used in  $\lambda_{\text{eff}}$ , the resulting effective driving overlaps the curves presented in Fig. 1. This demonstrates without any margin of doubt that the initial and final jumps implicit in the expression of  $\lambda(\tau)$  are a guarantee that the system will remain in the same equilibrium state at the beginning and end of the driving. In addition, the temperature will be constant throughout the dynamics.

The solution for systems out of the overdamped deserves to be investigated. It will allow the analysis of the behavior of the mean work for low friction coefficient values of the heat reservoir.

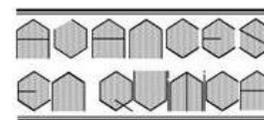
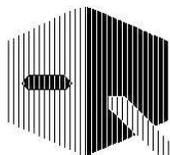
### Acknowledgment

The authors thank Prof. Roy Little and Cesare Olinto Colasante of Universidad de Los Andes for their useful suggestions.

### References

1. K Sekimoto. Stochastic Energetics. Lecture Notes in Physics 799. Springer, Heidelberg (2010).
2. U Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems, and molecular machines. **Rep. Prog. Phys.**, **75**, 126001 (2012).
3. T Schmiedl, U Seifert. Optimal finite-time processes in stochastic thermodynamics. **Phys. Rev. Letts.**, **98**, 108301 (2007).
4. P Chvosta, D Lips, V Holubec, A Ryabov, P Maass. Statistics of work performed by optical tweezers with general time-variation of their stiffness. **J. Phys. A: Math. Theor.**, **53**, 275001 (2020).
5. G Li, HT Quan, ZC Tu. Shortcuts to isothermality and nonequilibrium work relations. **Phys. Rev. E**, **96**, 012144 (2017).
6. CW Gardiner. Handbook of Stochastic for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Number 13. In: *Springer Series in Synergetics*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd. edition (1985).

7. H Risken. The Fokker-Planck Equation. Method of Solutions and Applications. Springer-Verlag, Berlin (1984).
8. Mathematica™ 13.1 computer package was used for the algebraic, numerical and graphics manipulations.
9. D. Abreu and U. Seifert. Extracting work from a single heat bath through feedback. **Europhys. Lett.**, **94**, 10001 (2011).
10. TM Cover, JA. Thomas. Elements of Information Theory. Wiley, New Jersey (2006).
11. R Landauer. Irreversibility and heat generation in the computing process. **IBM J. Res. Dev.**, **5**, 183 (1961).
12. K Maruyama, F Nori, V Vedral. Colloquium: The physics of Maxwell's demon and information. **Rev. Mod. Phys.**, **81**, 1 (2009).
13. JM Horowitz, JMR Parrondo, T Sagawa. Thermodynamics of information. **Nat. Phys.**, **11**, 131 (2015).
14. U Seifert. Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem. **Phys. Rev. Letts.**, **95**, 040602 (2005).
15. C Van den Broeck, M Esposito. Three faces of the second law. II. Fokker-Planck formulation. **Phys. Rev. E**, **82**, 011144 (2010).
16. JMR Parrondo E Roldán, IA Martínez, D Petrov. Universal features in the energetics of symmetry breaking. **Nat. Phys.**, **10**, 457 (2014).
17. T Sagawa, M Ueda. Role of mutual information in entropy production under information exchanges. **New J. Phys.**, **15**, 125012 (2013).
18. M Khan, AK Sood. Irreversibility to reversibility crossover in transient response of an optically trapped particle. **Europhys. Lett.**, **6**, 60003 (2011).
19. C Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. **Phys. Rev. Letts.**, **78**, 2690 (1997).
20. Guéry-Odelin, A Ruschhaupt, A Kiely, E Torrontegui, S Martínez-Garaot, JG Muga. Shortcuts to adiabaticity: Concepts, methods, and applications. **Rev. Mod. Phys.**, **91**, 045001 (2019).



## Obtención y caracterización de bioplásticos a partir de almidón acetilado de semillas de aguacate

Cristopher José Navarrete-Tumbaco<sup>1</sup>, Jesús Alexander Mezones-Santana<sup>1</sup>, Wilmer Ponce<sup>2</sup>, Beatriz Brito<sup>3</sup>, William Viera<sup>3</sup>, Alexandra Córdova Mosquera<sup>1</sup> & María Antonieta Riera<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>) Departamento de Procesos Químicos, Alimentos y Biotecnología. Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador

<sup>2</sup>) Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias. Estación Experimental Portoviejo, Portoviejo, Ecuador.

<sup>3</sup>) Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias, Estación Experimental Santa Catalina, Portoviejo, Ecuador.

(\*) [maria.riera@utm.edu.ec](mailto:maria.riera@utm.edu.ec)

Recibido: 04/11/2022

Revisado: 12/12/2022

Aceptado: 27/02/2023

### Resumen

La modificación química de los almidones es un procedimiento ampliamente utilizado. En este estudio se realizó la esterificación del almidón extraído de las semillas de aguacate (*Persea americana*), se caracterizó y se utilizó para obtener un bioplástico por el método de fundición. Para ello se utilizaron tres plastificantes: alcohol polivinílico, glicerol y sorbitol; además de agua y una solución de NaOH al 15% (m/v). Se realizaron 27 formulaciones preliminares para verificar la formación de bioplástico y a partir de allí, se tomó como unidad experimental 5 g de almidón, 4 mL de agua destilada, 4 mL de solución de NaOH y 2 g de plastificante. Al caracterizar el bioplástico, se determinó que los mejores resultados en cuanto a humedad y permeabilidad al vapor de agua se obtuvieron en el material donde se utilizó sorbitol, con 5% y 397,80 g/cm<sup>2</sup>.día respectivamente. Por su parte el bioplástico que se plastificó con glicerol, exhibió mejores propiedades mecánicas con relación al resto evaluado, con una tensión de 0,33 MPa, deformación del 25,40% y biodegradabilidad del 54,34% respecto al peso perdido.

**Palabras clave:** residuos agroindustriales; biopolímeros; plastificantes; almidón modificado

### Abstract

**Chemical modification of avocado seeds for the bioplastics production.** Chemical modification of starches is a widely used procedure. In this study, the esterification of starch extracted from avocado seeds (*Persea americana*) was carried out, characterized, and used to obtain a bioplastic by the casting method. Three plasticizers were used (polyvinyl alcohol, glycerol, and sorbitol), water, and a 15% (m/v) NaOH solution. A total of 27 preliminary formulations making to verify the formation of bioplastic, and from there, 5 g of starch, 4 mL of distilled water, 4 mL of NaOH solution, and 2 g of plasticizer were used as an experimental unit. The best results in terms of humidity and permeability to water vapor showed the material where sorbitol was used, with 5% and 397.80 g/cm<sup>2</sup>.day, respectively. The bioplastic that was plasticized with glycerol exhibited better mechanical properties than the rest evaluated, with 0.33 MPa of stress, deformation of 25.40%, and biodegradability of 54.34% concerning weight loss.

**Keywords:** Agro-industrial waste; Biopolymers; Plasticizers; Thermoplastic starch

### Introducción

El almidón es un recurso de bajo costo, biodegradable, presente en cereales, legumbres y tubérculos. Es un polímero de glucosa, conformado mayoritariamente por dos moléculas: la amilosa y la amilopectina. La amilosa posee una estructura lineal, conformada por numerosas cadenas cortas unidas con enlaces glucosídicos  $\alpha$ -(1-4), ocupando entre el 20 y 30% de su peso. Mientras que la amilopectina, constituye entre el 65 y 85% del gránulo y está compuesta por segmentos de glucosa unidos por enlaces  $\alpha$ -(1-4), a los cuales se conectan con ramificaciones de glucosa a través de enlaces  $\alpha$ -(1-6)<sup>1,2</sup>. Este polisacárido está organizado en gránulos cuya forma, tamaño, morfología, composición y estructura molecular, dependen de la fuente botánica de origen<sup>3</sup>.

En su estado nativo el almidón es un producto versátil, es utilizado como agente espesante, encapsulante, gelificante texturizante y en la formación de películas y/o empaques biodegradables, sin embargo este se encuentra restringido funcionalmente en aplicaciones, debido a su baja solubilidad, descomposición térmica, mayor tendencia a la retrogradación, baja estabilidad al congelamiento deshielo y su tendencia a sufrir sinéresis<sup>4,5</sup>. Por tal motivo, se emplean diversos tipos de modificaciones, con la finalidad de incrementar o diversificar sus aplicaciones<sup>6,7</sup>.

De acuerdo con Teixeira *et al* (2020), los almidones pueden modificarse a través de métodos físicos, químicos o enzimáticos<sup>6</sup>. Siendo la modificación química una de las técnicas más empleadas en la actualidad, debido a que su aplicación mejora

algunas propiedades del almidón, como estabilidad molecular, resistencia contra el cizallamiento, viscosidad y tasa de retrogradación<sup>8</sup>. Los procedimientos más comunes de este tipo son la hidrólisis ácida, la reticulación, el injerto de almidón, la modificación dual, la oxidación y la acetilación/esterificación<sup>9</sup>. Esta última, es una modificación química por esterificación, que consiste en sustituir los grupos hidroxilo de las cadenas principales del almidón con grupos acetilo, para así formar enlaces covalentes que enlaces de hidrógeno, lo que resulta en un aumento en la hidrofobicidad y una textura más dura que el almidón nativo<sup>10,11</sup>.

Las principales fuentes para la obtención del almidón son el maíz (*Zea mays* L.), papa (*Solanum tuberosum* L.), yuca (*Manihot esculenta* Crantz) y trigo (*Triticum aestivum* L), pero en los últimos años, se ha visto un interés creciente en la obtención de almidón de fuentes no convencionales, que presenten nuevas y mejores propiedades funcionales que las que ofrecen las fuentes convencionales<sup>12,13</sup>. Los residuos agroindustriales también representan otra fuente para la obtención de almidones, que en ocasiones no es aprovechada, como los son los residuos provenientes de frutos como el plátano (*Musa paradisiaca* L.), aguacate (*Persea americana*, Mill) y mango (*Mangifera indica* L.), de los cuales se puede utilizar la cáscara o las semillas respectivamente, para extraer el almidón y usarlo en su forma nativa o modificada<sup>14-17</sup>.

El aguacate (*P. americana*), es un fruto que se cultiva principalmente en los países de Latinoamérica y sus características en cuanto a forma y tamaño dependen de la variedad. De acuerdo con De Dios *et al.* (2022) el fruto de aguacate cultivar Hass tiene un peso promedio de 181 g cuyas proporciones son pulpa (66,71%), cáscara (13,48%) y semilla (18,29%)<sup>15</sup>. Estas últimas son descartadas como residuos agroindustriales durante el consumo o procesamiento de la pulpa. Sin embargo, esta contiene grandes contenidos de almidón, el cual tiene potenciales aplicaciones como agente espesante y gelificante, vehículo en fármacos o materia prima en polímeros biodegradables<sup>18,19</sup>.

El almidón nativo de semilla de aguacate ha sido objeto de investigación, para su utilización en la formulación de películas bioplásticas de quitosano empleando como plastificante etilenglicol y sorbitol; en las cuales se han evaluado la densidad del bioplástico, resistencia a la tracción, alargamiento a la ruptura, módulo de elasticidad, temperatura de gelatinización y biodegradabilidad<sup>20,21</sup>. Por otra parte, esta fuente de almidón también se ha empleado como matriz en combinación con celulosa microcristalina de fibras de palma de azúcar, comprobando que dicha mezcla mejora las propiedades mecánicas de los bioplásticos obtenidos<sup>22</sup>. Sin embargo, el uso de almidones modificados por esterificación para la obtención de películas biodegradables mejorará en mayor medida las propiedades mecánicas, con gran potencial para ser utilizados en aplicaciones médicas<sup>23</sup>.

El uso de almidones acetilados en la formulación de películas biodegradables proporciona mejores propiedades mecánicas

para resistencia a la tracción y alargamiento y una estructura más homogénea en el material<sup>24</sup>. De acuerdo con Mina *et al.*<sup>25</sup>, el almidón de yuca acetilado permite la obtención de bioplásticos con una menor temperatura de transición vítrea y mejoras en cuanto a la resistencia a la tracción y porcentaje de absorción de humedad, en comparación al producido con almidón nativo. Además, se ha estudiado el efecto que ejerce el almidón de yuca acetilado, en las características morfológicas y propiedades de mezclas fundidas de ácido poliláctico (PLA) y almidón termoplástico (TPS), cuyos resultados indican que el almidón acetilado, en comparación con su contraparte nativo, mejora las propiedades de resistencia y barrera, aumenta el alargamiento a la rotura, brinda mayor estabilidad térmica y mejora la temperatura de transición vítrea<sup>26</sup>. El almidón acetilado con un grado de sustitución de 2,5 mejora la procesabilidad y compatibilidad con el PLA, respecto a su estado puro, haciéndolo un material atractivo para aplicaciones de implantes médicos. Igualmente mezclas de PLA con almidón acetilado con un grado de sustitución de 3, son atractivas para aplicaciones de envasado, dada su microestructura continua y características de transparencia<sup>23</sup>.

Dado que la modificación química es una metodología que ha demostrado mejorar las propiedades funcionales del almidón y a su vez las características de los bioplásticos, se plantea desarrollar esta investigación con el propósito de extraer el almidón presente en la semilla del aguacate, para su utilización en la obtención de bioplásticos. Este trabajo, además de contribuir con el desarrollo de una economía basada en materiales ambientalmente sustentables, se presenta como una posible solución a la problemática de contaminación ambiental ocasionada por el uso indiscriminado de los plásticos de origen fósil.

## Materiales y métodos

### Recolección de residuos

Se utilizaron semillas de aguacate de la variedad *Hass*, que se recolectaron de los desperdicios generados en un mercado local de la provincia de Manabí, Ecuador. Se seleccionaron aquellas que tenían buena apariencia física, libres de deterioro o magulladuras. Inicialmente las semillas del aguacate se llevaron a un proceso limpieza con agua para retirar la suciedad y luego se secaron al aire libre.

### Extracción y modificación del almidón nativo

La extracción del almidón se realizó siguiendo la metodología de Builders *et al.*<sup>27</sup> con modificaciones. Se cortó finamente la semilla fue sumergida durante 24 horas en una solución al 0,2% (p/v) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Posteriormente las semillas hidratadas fueron molidas a baja velocidad en una licuadora doméstica marca Oster y la mezcla resultante se separó por filtración en un embudo Büchner a través de un papel filtro Whatman cualitativo F1002. La suspensión se dejó en reposo durante 24 horas para la sedimentación de los gránulos de almidón y se eliminó el sobrenadante por filtración en un embudo Büchner usando papel filtro Whatman cualitativo F1002. El almidón sedimentado se lavó repetidas veces con agua destilada, para formar una nueva

suspensión. Finalmente, la torta de almidón se secó en una estufa durante 6 horas a 70 °C, luego se pulverizó y tamizó en una malla de 125 µm.

La modificación química se llevó a cabo por acetilación, según el procedimiento descrito por Salcedo-Mendoza *et al.*<sup>11</sup> y Rosida *et al.*<sup>28</sup>, ligeramente modificados. Se dispersaron 40 g de almidón nativo de aguacate en 100 mL de agua destilada, con agitación mecánica a una velocidad entre 400 y 600 RPM durante 30 minutos. Posteriormente se añadieron 3,50 mL de ácido acético al 5% (v/v) gota a gota, manteniendo el pH entre 8 y 8,5 con la adición de NaOH al 0,1 N. después del tiempo de reacción, se ajustó el pH a la neutralidad con 1 mL de HCl al 1 N. La mezcla obtenida se lavó tres veces con agua destilada, se llevó a la estufa a una temperatura de 35 °C durante 8 horas, donde se almacenó hasta su uso.

### Caracterización del almidón modificado

El almidón modificado se caracterizó en cuanto a humedad por el método gravimétrico de la AOAC 32.1.03<sup>29</sup>. La temperatura de gelatinización se determinó calentando una solución de 10 g almidón en 100 mL de agua, hasta alcanzar el hinchamiento de los gránulos<sup>30</sup>. El índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento (PH), se determinó provocando el hinchamiento de los gránulos de almidón durante el calentamiento de una suspensión acuosa. Para ello, se tomó una muestra de 1,25 g de almidón en base seca (BS), se colocó en tubos de centrifuga con 30 mL de agua destilada a 60 °C y se agitó. Los tubos se colocaron en un baño termostático a 60 °C durante 30 minutos, manteniendo agitación. La suspensión se centrifugó a 4900 rpm y se decantó. Del sobrenadante se tomaron 10 mL y se llevaron a la estufa durante 14 horas a 70 °C. Finalmente, se registró el peso de los tubos de la centrifuga y con el gel y del sobrenadante que se secó con los insolubles. Los valores de IAA, ISA y PH, se obtuvieron con las ecuaciones 1, 2 y 3 respectivamente<sup>30</sup>.

$$IAA = \frac{Pesodelgel}{PesodelamuestraBS} \quad (1)$$

$$ISA = \frac{Pesosolubles * V * 10}{PesodelamuestraBS} \quad (2)$$

$$PH = \frac{Pesodelgel}{PesodelamuestraBS - Pesosolubles} \quad (3)$$

La claridad de la pasta se determinó a partir de la transmitancia del almidón. Se preparó una solución con 200 mg de almidón en 20 mL de agua destilada. Se colocó en un baño termostático a ebulición durante 30 min, manteniendo agitación. La suspensión formada se llevó al espectrofotómetro UV-VIS con una longitud de onda de 650 nm y se realizó la lectura. El contenido de amilosa se midió por espectrofotometría UV-VIS con una longitud de onda de 620 nm, a partir de la formación de complejos yodo-amilosa de la muestra de almidón modificado, realizando la lectura sobre la curva estándar amilosa-amilopectina<sup>30</sup>. El contenido de amilopectina se determinó por diferencia usando la ecuación 4.

$$\%Amilopectina = 100 - \%Amilosa \quad (4)$$

La cantidad de almidón se determinó espectrofotometría UV-VIS con una longitud de onda de 560 nm, usando una dispersión del almidón en un medio acuoso, que se sometió a hidrólisis enzimática parcial con  $\alpha$ -amilasa termoestable y por último una hidrólisis con amiloglucosidasa para obtener glucosa<sup>30</sup>. El rendimiento de almidón se obtuvo mediante la ecuación 5. que considera la relación que existe entre la cantidad de almidón extraído ( $M_{almidón}$ ), respecto a la cantidad de semillas utilizadas ( $M_{semilla}$ ).

$$\%Rend. Almidón = \frac{M_{almidón}}{M_{semilla}} \times 100\% \quad (5)$$

El grado de sustitución del almidón (DS), se determinó por saponificación heterogénea y valoración por retroceso con HCl, a través de las ecuaciones 6 y 7. La misma consistió en tomar una muestra de 1 g del almidón modificado y se colocó en un erlenmeyer. Se añadieron 50 mL de etanol al 75% (v/v) y se agitó. Se sometió a calentamiento a 50 °C durante 30 minutos y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadió 40 mL de KOH 0,5 N manteniendo la agitación durante 72 horas. El almidón presente se saponifica y el exceso del álcali se tituló con HCl 0,5 N usando fenolftaleína como indicador. Se registraron los volúmenes para determinar el porcentaje de acetilación y el DS, usando para tal fin las ecuaciones 6 y 7. Este procedimiento se realizó tanto para el almidón nativo (blanco), como para el modificado<sup>18,31,32</sup>. La caracterización del almidón nativo utilizado como control en esta investigación, se describe en un trabajo previo<sup>33</sup>.

$$\%acetil = \frac{(V_{blanco} - V_{muestra}) * 0,043 * 100 * N_{ácido}}{pesodelamuestra(g)} \quad (6)$$

$$DS = \frac{162 * \%acetil}{(4300) - [(42) * \%acetil]} \quad (7)$$

donde  $V_{blanco}$  y  $V_{muestra}$  es el volumen gastado (mL) en la titulación del blanco y la muestra, respectivamente;  $N_{ácido}$  es la normalidad del HCl (mol/L); 162 es la masa molar (g/mol) de las unidades glucosa en el almidón; los valores 0,043; 4300 y 42 se relacionan con la masa molar del grupo acetilo.

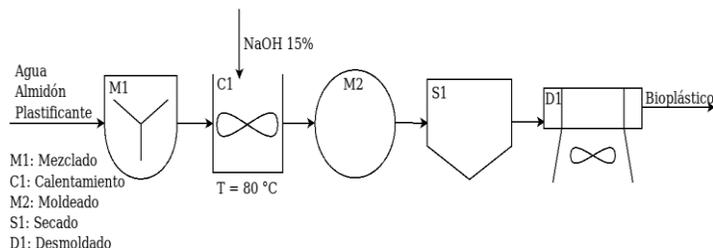
### Elaboración de películas

Para establecer las formulaciones se hicieron 27 ensayos previos de formación de película, donde se varió la cantidad de almidón, agua destilada y el tipo de plastificante (glicerol, alcohol polivinílico, sorbitol), para una cantidad fija de 4 mL de NaOH al 15% (m/v). A partir de los resultados obtenidos se seleccionó una de las formulaciones (tabla 1), teniendo en cuenta las características visibles del material obtenido en cuanto a elasticidad y durabilidad. La formulación seleccionada se repitió variando el plastificante: sorbitol, glicerol y alcohol polivinílico (PVOH).

**Tabla 1:** Formulación para la elaboración de películas

Material	Unidad	Cantidad
Almidón	g	5
Agua destilada	mL	4
Solución de NaOH 15% (m/v)	mL	4
Plastificante	g	2

La mezcla termoplástica se preparó mezclando en un vaso de precipitado, el almidón modificado de la semilla de aguacate con agua destilada y plastificante. La mezcla formada se llevó a un baño termostático a 80 °C, se añadió NaOH al 15% (p/v) y se mantuvo la agitación hasta que se formó una consistencia viscosa. Luego se obtuvo el bioplástico por el método de vaciado en placa “casting”, para posteriormente llevarlas al secado en estufa a 65°C durante 18 horas, para finalmente desmoldar<sup>33</sup> (figura 1).



**Fig. 1:** Etapas del proceso de obtención de películas.

El procedimiento para la obtención de una biopelícula a partir de almidón nativo de semilla de aguacate, que se plastificó con PVOH y se utilizó como control en esta investigación, se describe en un trabajo previo<sup>33</sup>.

#### Caracterización de películas

A las películas obtenidas se le determinó el contenido humedad, densidad, espesor, absorción de agua, permeabilidad al vapor de agua, elongación y biodegradabilidad. La humedad se determinó por gravimetría<sup>34</sup>. La densidad se calculó mediante la relación entre la masa y el volumen del material basado en el estándar ASTM D792<sup>35</sup>. La solubilidad del bioplástico en agua se encontró usando el método descrito en la Norma Técnica NTE-INEN 2048<sup>36</sup>, para lo cual se utilizaron probetas de 50 mm ± 1 mm que se secaron a 50°C por 24 horas. Se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, se pesaron y posteriormente se colocaron en un vaso de precipitado de 400 mL con agua. Pasadas 24 horas se retiraron, se secaron hasta peso constante y pesaron. El porcentaje de solubilidad en agua se calculó mediante la ecuación 8.

$$\% \text{Solubilidad en agua} = \frac{\text{Peso final} - \text{Peso inicial}}{\text{Peso inicial}} * 100\% \quad (8)$$

El espesor de la película y la permeabilidad de vapor de agua, se determinaron en un equipo PERMATRAN-W 101 MOCOCN, de acuerdo con los métodos de prueba estándar para la transmisión de vapor de agua de materiales (E96M-16/ASTM E96)<sup>37</sup>. Se tomaron muestras rectangulares de 5 cm<sup>2</sup> y se valoraron en condiciones de 20 °C y 60% de humedad relativa, con una réplica de cada muestra. Se verificó la cantidad de gas N<sub>2</sub>, caudal y temperatura, para luego hacer el montaje de la muestra en las celdas para vapor de agua. La permeabilidad de vapor de agua (P) en las condiciones previamente establecidas, se calculó según la ecuación 10.

$$WVTR = C(ES - EO) \quad (9)$$

$$P = \frac{WVTR}{P_w} = \frac{g}{5 \text{ cm}^2 \text{ por}} \text{ día por mmHg} \quad (10)$$

donde WVTR (ecuación 9): tasa de transmisión de vapor de agua (g/h.m<sup>2</sup>); C: factor de calibración que expresa la tasa en función del voltaje (o mV); EO: voltaje de nivel cero del sistema de permeación; ES: voltaje de equilibrio obtenido con la muestra; Pw: gradiente de presión parcial de vapor de agua a través de la muestra de prueba (mmHg).

Para realizar el ensayo mecánico se cortaron muestras de películas rectangulares de 10 cmx2,5 cm, siguiendo el procedimiento de prueba estándar para propiedades de tracción de láminas de plástico delgadas (ASTMD882)<sup>38</sup>. Después de calcular el espesor promedio de las muestras, se montaron sobre las pinzas de un texturómetro marca Zwick/Roell Z010 a una distancia de 7 cm, para ser sujetadas y luego estiradas a 50 mm a una velocidad de 0,10 mm/seg hasta la ruptura. A través de la prueba de elongación se determinaron dos propiedades: fuerza de tensión y deformación del material. La prueba de biodegradabilidad se llevó a cabo mediante ensayo en campo, por enterramiento de muestras en un ambiente natural. Para ello se tomaron muestras de 5 cmx5 cm por cada formulación y se colocaron en el suelo a una profundidad de 10 cm en condiciones anaerobias durante 45 días, según lo descrito por López *et al.*<sup>39</sup>. El porcentaje de biodegradabilidad expresado en porcentaje en función de la pérdida de peso se determinó usando la ecuación 11.

$$\% \text{Pérdida de peso} = \frac{(\text{Peso inicial}) - (\text{Peso final})}{\text{Peso inicial}} * 100\% \quad (11)$$

Las variables aquí descritas, también se determinaron en la película obtenida a partir de almidón nativo de semillas de aguacate, las cuales se describen en un trabajo previo<sup>33</sup>.

#### Análisis estadístico

Todas las pruebas se realizaron por triplicado. A partir de los valores obtenidos, se calculó el valor promedio de cada variable con su respectiva desviación estándar la cual se reporta en los resultados.

## Resultados

#### Almidón modificado

Los resultados obtenidos para la caracterización del almidón acetilado de semilla de aguacate se muestran en la tabla 2. También se presenta la caracterización del almidón nativo usado como referencia en esta investigación<sup>33</sup>.

#### Caracterización de películas

Después de evaluar 27 posibles formulaciones para la obtención de películas biodegradables, se determinó que las proporciones más adecuadas fueron: 5 g de almidón acetilado + 4 mL de agua destilada + 4 mL de solución de NaOH 15% + 2 g de plastificante (glicerol, alcohol polivinílico, sorbitol). En la tabla 3, se muestran los resultados de la caracterización de películas con sus respectivas variantes. Debido a la poca uniformidad que poseía la película elaborada con el plastificante PVOH, no fue posible determinar el espesor, la permeabilidad de vapor al agua, la tensión y la deformación mecánica del material. Se in-

**Tabla 2.** Caracterización del almidón de semillas de aguacate variedad Hass.

Variable	Almidón acetilado ( $\bar{X} \pm \sigma$ )	Almidón nativo ( $\bar{X} \pm \sigma$ ) <sup>33</sup>
Humedad, %	11,50 ± 0,50	11 ± 1
Temperatura de gelatinización, °C	66,5 ± 0,71	66,67 ± 1,53
Claridad de la pasta, %	22,23 ± 0,99	43 ± 1,73
IAA, g gel/g muestra	2,93 ± 0,15	5,45 ± 0,32
ISA, %	5,59 ± 0,75	21,21 ± 0,05
PH, g H <sub>2</sub> O/g almidón	3,15 ± 0,22	0,17 ± 0,01
Amilosa, %	29,85 ± 0,04	22,34 ± 0,04
Amilopectina, %	70,15 ± 0,04	77,66 ± 0,04
Almidón, %	52,72 ± 5,65	55,67 ± 3,62
Rendimiento, %	4,37 ± 0,31	5,01 ± 0,05
Grado de sustitución, %	0,018 ± 0,004	-

**Tabla 3.** Caracterización de las películas a base de almidón acetilado de semilla de aguacate.

Variable	Unidad	Plastificante			Película con almidón nativo <sup>33</sup>
		PVOH	Sorbitol	Glicerol	
Humedad	%	8,00	5,00	10,00	23,45 ± 1,25
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1,03	1,09	1,28	1,52 ± 0,06
Espesor	Mm	-	0,55	0,60	0,58 ± 0,04
Solubilidad en agua	%	33,08	49,03	35,71	39,39 ± 8,75
Tensión	MPa	-	0,87	0,33	1,53 ± 0,06
Deformación	%	-	30,42	25,40	21,25 ± 1,95
Permeabilidad de vapor de agua	g/cm.día.Pa	-	3,98 x 10 <sup>-4</sup>	7,69 x 10 <sup>-4</sup>	-
Biodegradabilidad	%	21,37	14,70	54,34	21,03 ± 7,28

cluyen además, los resultados de la caracterización para una película obtenida a partir de almidón nativo de aguacate, plastificada con PVOH que se utilizó como control<sup>33</sup>.

## Discusión

El contenido de humedad del almidón acetilado de semilla de aguacate fue similar al obtenido para el almidón nativo. Pero se encuentra dentro de rango con lo reportado por Cornelia y Christuany<sup>38</sup> para almidones nativos y modificados con tripolifosfato de sodio (STPP) (11,33 y 11,67, respectivamente). El contenido de humedad del almidón puede influir en el crecimiento de microorganismos que degradan el almidón, trayendo implicaciones para el almacenamiento y la vida útil de los productos que se obtengan a partir de estos, sin embargo, el valor obtenido se encuentra por debajo del máximo recomendado de 14%<sup>40</sup>.

La temperatura de gelatinización fue de 66,5 °C, siendo ligeramente inferior al reportado para el almidón nativo. Cornelia y Christuany<sup>41</sup> reporta valores superiores para almidones de semilla de aguacate nativo y modificado por reticulación con STPP, presentando temperaturas pico de gelatinización de 83,25 °C y 80,90 °C respectivamente. Investigaciones donde se trabajó con almidones de maíz, plátano (*Musa paradisiaca*), arroz (*Oryza sativa*), yuca (*Manihot esculenta*), ñame (*Dioscorea alata*) y cebada (*Hordeum vulgare*), demostraron que la esterificación con anhídrido acético produce una disminución en la temperatura de gelatinización<sup>42</sup>. Así mismo Rincón et al.<sup>43</sup>, acetilaron y oxidaron el almidón de semillas de Fruto de pan

(*Artocarpus altilis*) y en ambos casos, se notó una reducción en la temperatura de gelatinización en comparación con su estado nativo. La disminución de la temperatura de gelatinización después de la acetilación se debe a una desorganización de la doble hélice de la amilopectina y una menor estabilidad del almidón<sup>44</sup>.

Se obtuvo 22,23% para la claridad de la pasta, estando por debajo del valor obtenido para el almidón nativo, siendo similar al reportado para el maíz y camote (22,6 y 24,64 %, respectivamente), pero superior al makal (*Xanthosoma sagittifolium*) 10,94%, sagú (*Maranta arundinacea*) 13,57% y plátano criollo 11,2%, e inferior a la yuca 51,76%<sup>45</sup>. Esta variable está relacionada con la capacidad que tienen las pastas para transmitir luz cuando son sometidas al paso de un haz radiante. Pastas con valores mayores a 40% se consideran claras o transparentes y menores a este valor, turbias u opacas<sup>30</sup>. En este caso el almidón modificado de semillas de aguacate es turbia, atribuible a la presencia de compuestos fenólicos, como la 3,4 dihidroxifenilalanina en la semilla que provoca una reacción enzimática de pardeamiento por oxidación<sup>46</sup>. La claridad de la pasta es una propiedad que influirá posteriormente sobre las propiedades de brillantez y opacidad del color del bioplástico a fabricar<sup>47</sup>.

El IAA, ISA y PH del almidón acetilado de semilla de aguacate fue de 2,93g gel/g muestra; 5,59% y 3,15 g H<sub>2</sub>O/g almidón respectivamente, evaluados a 60 °C. Tanto el IAA como el ISA presentaron una disminución respecto al almidón nativo, a diferencia del PH el cual presentó un aumento. Al respecto, Frei-

tas *et al.*<sup>48</sup> reportaron un PH de 1,6 y 7,68 g H<sub>2</sub>O/g y una solubilidad de 0,1 y 2,17% al evaluarlo a 60 °C y 90°C, respectivamente. Estas propiedades aumentan en función con los aumentos de temperatura; sus patrones de absorción de agua indicaron que los gránulos del almidón no se hinchan a temperaturas inferiores 70°C. En general, los resultados obtenidos en la presente investigación son inferiores a los reportados en la literatura para almidones nativos de semilla de aguacate, sin embargo, este comportamiento después de la modificación por acetilación de los gránulos de almidón concuerda con lo reportado por Alves *et al.*<sup>18</sup>, evidenciando una reducción en el índice de solubilidad en almidón de semillas de aguacate acetilado, respecto a su estado nativo. Respecto al aumento del PH en el almidón acetilado, puede atribuirse a la presencia de los grupos acetilo formados durante la acetilación, que causa ruptura de los enlaces de hidrógeno, modificando la estructura química del almidón<sup>44</sup>.

Por otra parte, el porcentaje de solubilidad del almidón de semilla de aguacate acetilado a una concentración de 5% (v/v) de ácido acético fue superior al reportado en la literatura para almidón nativo y modificado<sup>17</sup>. Cedeño-Sares *et al.* registraron incrementos en el ISA al aumentar la concentración del reactivo usado en la acetilación y el tiempo de reacción<sup>49</sup>, razón por la cual es una variable que depende del tiempo de acetilación. El aumento en el ISA se realiza a temperaturas más bajas, lo que es una propiedad deseable para almidones modificados, porque esto aumenta las posibilidades de aplicación en sistemas alimentarios, particularmente como agentes espesantes, estabilizantes o gelificantes<sup>18</sup>.

El almidón está constituido principalmente por amilosa y amilopectina, y su proporción varía de una fuente botánica a otra, incluso entre cultivares de una misma especie<sup>42</sup>. El contenido de amilosa del almidón acetilado de semilla de aguacate variedad Hass fue de 29,85% (tabla 3), estando por debajo del valor obtenido al caracterizar el almidón nativo, pero encontrándose dentro del rango de lo reportado en la literatura para almidones de semilla de aguacate de diferentes variedades como Hass, Criollo, Mantequilla, Daisy (14-42%)<sup>15,19,27,49</sup>. El contenido de amilosa es responsable de factores que afectan el poder de hinchamiento, solubilidad y gelificación del almidón<sup>48</sup>.

Según lo expuesto por Singh *et al.*<sup>51</sup> el contenido de amilosa del almidón acetilado de sorgo con anhídrido acético (6,25% p/p) fue de 19.5%, siendo superior al encontrado en su contraparte nativa (18.7%), siendo un comportamiento ampliamente discutido en la literatura para otras fuentes como bejuco, maíz y patata<sup>51-53</sup>. En general, la modificación química mediante acetilación del almidón, tiende a aumentar el contenido de amilosa, lo cual favorece las propiedades del bioplástico debido a que un aumento contenido de amilosa mejora el comportamiento mecánico (mayor módulo de Young o elasticidad, resistencia a la tracción y resistencia al impacto) de la estructura del almidón, pero afecta la transparencia ocasionando que este se vuelva más opaco y rígido debido a la iteración de la amilosa lineal con los puentes de hidrógeno<sup>54</sup>.

El contenido de almidón total de la fuente evaluada fue de 52,72%, siendo inferior a la cantidad presente en el almidón nativo y al reportado por Orhevba y Jinadu, para contenido total de almidón en semilla de aguacate variedad Fuerte (74%). El bajo contenido de almidón total después de la acetilación con respecto a los resultados obtenidos en la literatura, pueden atribuirse a que después de la modificación se produce un reemplazamiento de los grupos hidroxilo con grupos acetilo, lo que conlleva a un cambio estructural reduciendo las interacciones entre las cadenas externas de la amilosa y amilopectina<sup>55</sup>. Este comportamiento, ha sido observado también en almidones nativos y reticulados de semilla de aguacate<sup>41</sup>. En cuanto al rendimiento de almidón acetilado obtenido en el presente estudio, es relativamente bajo (4,37%), similar al encontrado para el almidón nativo de referencia. Este valor es cercano al reportado por Salburan *et al.*<sup>56</sup> para almidón acetilado de millo (*Pennisetum glaucum*), quienes obtuvieron un rendimiento de 10,3% y atribuyeron su resultado a el método de extracción del almidón modificado. El contenido de amilosa puede influir en el rendimiento de almidón después de la extracción, debido a que los gránulos del almidón absorben mayor cantidad de agua, dificultando la separación de las proteínas adheridas y provocando a su vez una mayor pérdida de almidón liberado junto con las proteínas del almidón<sup>57</sup>. Sin embargo, el método utilizado en la extracción define en gran medida el rendimiento del almidón; incluso una combinación de métodos es capaz de producir almidón con alto rendimiento y en poco tiempo<sup>58</sup>. El uso de métodos diferentes al utilizado en esta investigación para la extracción de almidón de la semilla del aguacate podría aumentar el rendimiento del proceso, a fin de que este se considere una fuente potencial de materia prima para la producción de bioplásticos.

El grado de sustitución (DS) es la forma principal de caracterizar los almidones acetilados, y esta se refiere al grado de sustitución de los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa por grupos acetilo<sup>23</sup>. Los valores de DS alcanzados en un almidón, son directamente proporcionales a la cantidad de reactivo utilizado<sup>42</sup>. El DS obtenido en almidón acetilado de semilla de aguacate con una solución de ácido acético al 5% (v/v) fue de 0,018. Estos resultados son inferiores a los reportado para la misma fuente (DS=0.07) por Alves *et al.*<sup>18</sup> al acetilar con 10,2 g de anhídrido acético por una hora. Sin embargo, en ambas investigaciones el DS es bajo (DS < 0,1) y estos se usan comúnmente en la industria alimentaria para conferir consistencia, textura y estabilidad al producto; sin embargo, estos presentan un mayor índice de solubilidad, menor descomposición, sinergia durante la congelación y una mayor absorción de aceite, en comparación con la forma nativa<sup>18,44</sup>. En un estudio más reciente, Sulburán *et al.*<sup>56</sup> exponen que un mayor DS se obtiene de una mayor exposición al anhídrido acético, este comportamiento de acuerdo con lo observado en almidones acetilados con 5, 10 y 15 mL de la solución de millo (0,07-0,20) y maíz (0,69-0,82).

La modificación química de esterificación mediante acetilación

de almidones es un procedimiento de gran aplicación en la industria, que permiten obtener productos con un mayor valor agregado; debido a que proporciona a las moléculas de almidón termo plasticidad, hidrofobicidad y la hace compatibles con otros aditivos. Además, de que su bajo grado de sustitución disminuye su temperatura de gelatinización, pero aumenta la solubilidad, mejora su perfil de viscosidad y capacidad emulsificante<sup>42</sup>.

El bioplástico obtenido con los plastificante de glicerol, PVOH y sorbitol presentaron una humedad de 5%, 8 % y 10 % respectivamente, siendo valores mucho menores que la humedad reportada para la película elaborada con almidón nativo. Sodanry *et al.*<sup>59</sup> observaron que la humedad de biopelículas obtenidas con almidón de sagú era menor al trabajar con almidón modificado, con relación a su estado nativo, independientemente del método de modificación utilizado (acetilación, oxidación, entrecruzamiento, precipitación). El contenido de agua está influenciado por la hidrofobicidad de la biopelícula y se recomienda que en una formulación basada en la mezcla almidones con uno o más polímeros termoplásticos, este valor se encuentre preferiblemente en un rango de 5 al 8% (p/p), ya que contenidos mayores a estos no producen una película continua ni uniforme<sup>59,60</sup>.

La densidad fue de 1,28 g/cm<sup>3</sup>; 1,03 g/cm<sup>3</sup> y 1,09 g/cm<sup>3</sup> para el material elaborado con glicerol, PVOH y sorbitol, estando por debajo de la densidad registrada para la película obtenida con almidón nativo. Los bioplásticos con valores bajos de densidad, son una característica deseada, debido a que al emplear menor cantidad de material se pueden disminuir los costos de fabricación<sup>61</sup>. El espesor de las películas evaluadas con sorbitol y glicerol fueron de 0,55 y 0,60 mm, respectivamente. El tipo de plastificante y su concentración influencia el espesor de la película<sup>62</sup>. En una investigación donde se empleó glicerol y sorbitol para elaborar una mezcla termoplástica, se determinó que independientemente de la concentración del plastificante, los menores espesores se alcanzaron cuando se trabajó con sorbitol<sup>63</sup>.

La solubilidad en agua de las películas biodegradables fue de 33,08; 49,38 y 35,71 %; para el PVOH, sorbitol y glicerol respectivamente. La película plastificada tanto con PVOH como con glicerol, presentaron una solubilidad al agua inferior a la obtenida con almidón nativo. Abel *et al.*<sup>64</sup> reportaron valores del 36,23 al 17,21 % para películas biodegradables elaboradas con almidón de yuca acetilado con anhídrido acético; destacando que el aumento en la concentración del anhídrido acético ocasionó una reducción en la solubilidad en agua del material. Esta reducción observada en la solubilidad en agua de las películas elaboradas con almidón modificado podría deberse a la sustitución del OH-grupos en la molécula de almidón por grupos acetilo<sup>65</sup>. La aplicación de glicerol como plastificante, disminuye la tasa de transmisión de vapor y la solubilidad del agua<sup>66</sup>. La solubilidad en agua es un factor que determina la biodegradabilidad del material. Un valor bajo de esta propiedad es deseable para películas destinadas al almacenamiento de alimentos<sup>67</sup>.

En cuanto a la permeabilidad de vapor de agua, se determinó que el bioplástico donde se utilizó glicerol fue de  $7,69 \times 10^{-4}$  g/cm.día.Pa, mientras que al usar sorbitol fue de  $3,98 \times 10^{-4}$  g/cm.día.Pa, siendo este último donde se evidenció menor paso al vapor de agua. Colussi *et al.*<sup>68</sup> obtuvieron valores de permeabilidad de vapor de agua de 5,33 a 10,33 g.mm/m<sup>2</sup>.día.kPa para películas de almidón acetilado de arroz, plastificadas con glicerol. Mientras más bajos son los valores para esta variable, mejores serían los resultados al utilizarse como material de recubrimientos de alimentos, ya que se favorecería la conservación de las características originales por más tiempo<sup>67</sup>. La permeabilidad de vapor de agua aumenta con la intensidad de acetilación química, siendo esta una forma de resolver los problemas de higroscopicidad de los almidones, para producir materiales impermeables<sup>68</sup>.

Las diferencias existentes en la humedad, densidad y espesor para las tres películas obtenidas con el almidón modificado, puede deberse al tipo de plastificante utilizado ya que se demostró en trabajos previos, que el tipo y concentración del plastificante, afectan el espesor de la película, la densidad, el contenido de humedad, la solubilidad y la absorción de agua<sup>69</sup>.

Las fuerzas de tensión determinadas en esta investigación fueron de 0,87 y 0,33 MPa utilizando sorbitol y glicerol como plastificante, respectivamente. Estos valores son mayores a los obtenidos en las pruebas mecánicas realizadas a la película obtenida con semillas de almidón nativo, usada como referencia. Sondari *et al.*<sup>59</sup> observaron un aumento en la fuerza de tensión, al evaluar películas obtenidas con almidón de sagú acetilado (16,35 MPa) y compararlas con su estado nativo (9,04 MPa). Resultados similares se evidenciaron con la elongación del material. Por otra parte, los resultados de deformación obtenida en esta investigación, supera los valores reportados para bioplásticos basados en almidón nativo de semilla de aguacate con glicerol (13,09%) y sin plastificante (3,07%). Sin embargo, los valores aquí reportados son superiores a los reportado por Alarcón y Arroyo<sup>70</sup>, quienes evaluaron porcentaje de elongación de bioplásticos obtenidos a partir de almidón de papa acetilado a una concentración de 5, 10, y 15% de ácido acético utilizando glicerol, los cuales obtuvieron valores de elongación máxima de 13,97; 8,45 y 14,38 %, respectivamente. En este sentido, los resultados obtenidos en la presente investigación demuestran que la adición de plastificantes en películas de almidón acetilado, modifican positivamente las propiedades mecánicas de la biopelícula en términos de elongación.

La biodegradabilidad evaluada en condiciones anaerobias durante 45 días fue de 21,37%; 14,70% y 54,34% para el PVOH, sorbitol y glicerol respectivamente, siendo este último quien brinda mejores resultados en cuanto a biodegradabilidad se refiere. Al comparar estos valores con la película obtenida a partir del almidón nativo de semilla de aguacate, se evidencia un ligero incremento al trabajar con PVOH y una notable mejora de la biodegradabilidad al usar glicerol. Yahia *et al.*<sup>71</sup> obtuvieron entre 92 % y 96 % de pérdida de peso como medida de biodegradabilidad.

gradabilidad, en películas obtenidas a partir de almidón de maíz ceroso modificado, mezclado con PVA y sorbitol. En las diferentes formulaciones realizadas para dicha investigación, se encontraron porcentajes superiores al reportado por la película elaborada con el almidón nativo<sup>71</sup>. Por otra parte, en esta investigación se encontró una disminución en el porcentaje de biodegradabilidad (14,70 %), al usar glicerol como plastificante. Una situación similar se presentó al evaluar películas de harina de tapioca acetilada con una solución de ácido acético al 16 % y plastificadas con sorbitol; donde para un periodo de experimentación de 7 días, disminuyó el porcentaje de pérdida de peso como una medida de biodegradabilidad desde 55,68 % hasta 42,75 % al variar la cantidad de almidón modificado utilizado en la formulación<sup>72</sup>. Lo anterior permite indicar que la acetilación favorece la biodegradabilidad del material, en dependencia del plastificante que se utilice en la mezcla termo-plástica.

### Conclusiones

Los resultados indican que es posible utilizar residuos de semilla de aguacate Hass para la extracción y modificación química de almidón y producir biopelículas para darle un valor agregado. La modificación química aumentó el contenido de la amilosa, lo cual afectó positivamente las características del almidón termoplástico. Además, se determinó que el tipo de plastificante, influencia en algunas propiedades de las películas obtenidas de almidón acetilado de semilla de aguacate, como el contenido de humedad, espesor, densidad, solubilidad y permeabilidad al vapor de agua. Las mejores propiedades del bioplástico en cuanto a humedad, índice de absorción de agua y deformación, se obtuvieron al trabajar con sorbitol, representando una oportunidad de uso en el desarrollo de materiales de empaque donde se requiere que estos no sean higroscópicos, por lo que puede ser utilizado para recubrimientos alimentarios de baja humedad. A partir de los resultados reportados en esta investigación, se pueden indicar que el uso de almidones acetilados podría convertirse en una herramienta para mejorar sus características, así como las de los bioplásticos que se produzcan a partir de este.

### Agradecimientos

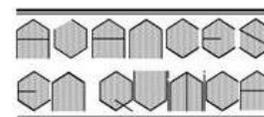
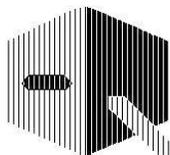
Agradecemos la financiación dada por FONTAGRO en el marco del proyecto "Productividad y Competitividad Frutícola Andina" y a la empresa Sigmplast, por la colaboración brindada en la experimentación.

### References

1. E Bertof. Fine Structure of Amylopectin, in *Starch: Metabolism and Structure*. Eds. Y. Nakamura, Tokyo (pp 3–4). Springer (2015).
2. I Hanashiro. Fine Structure of Amylopectin, in *Starch: Metabolism and Structure*. Eds. Y. Nakamura (Ed.), Tokyo (pp 41–60). Springer (2015).
3. A Bertolini. Starches: Characterization, Properties, and Applications, Florida (pp. 288). Taylor & Francis Group (2009).
4. J Guan, M Hanna. Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch. **Biomacromolecules**, **5(6)**, 2329–2339 (2004).
5. AR Ceron. El problema de la hidrofiliidad en materiales plásticos derivados de almidón. **Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, **11(1)**, 41–48 (2019).
6. M Teixeira, C Garcia, A Faraco. Pharmaceutical and biomedical applications of native and modified starch: A review. **Starch - Stärke**, **72(7-8)**, 1900270 (2020).
7. S Punia. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review. *International Journal Biological*. **Macromolecules**, **144**, 578–585 (2020).
8. S Xie, Q Liu, S Cui. Starch modification and applications, in *Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications*. Eds. S. Cui, Florida (pp 1). Taylor & Francis Group (2005).
9. F Haq, H Yu, L Wang, L Teng, M Haroon, R Ullah, S Mehmood, B Ul-Amin, R Summe, A Khan, A Nazir. Advances in chemical modifications of starches and their applications. **Carbohydrate Research**, **476**, 12–35 (2019).
10. O Peñaranda-Contreras, J Perilla-Perilla, N Algecira-Enciso. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. **Revista Ingeniería e Investigación**, **28(3)**, 47–52 (2008).
11. J Salcedo-Mendoza, M Rodríguez-Lora, J Figueroa-Flórez. Efecto de la acetilación en las propiedades estructurales y funcionales de almidones de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) y ñame (*Dioscorea alata cv. Diamante 22*). **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, **15(3)**, 787–796 (2016).
12. F Zhu. Underutilized and unconventional starches: Why should we care?, **Trends in Food Science & Technology**, **100**, 363–373 (2020).
13. D Schwartz, R Whistler. History and Future of Starch. En: *Starch (3th ed)*. Eds. J. BeMiller & R. Whistler, San Diego (pp 1-10). Academic Press (2009).
14. M Riera, R Palma. Multicriteria Analysis in the Selection of Agro-Industrial Waste for the Production of Biopolymers. En: *Advances in the Domain of Environmental Biotechnology: Microbiological Developments in Industries, Wastewater Treatment and Agriculture*. Eds. N. R. Maddela, L. C. García-Cruzatty & S. Chakraborty, Singapore, (pp. 335–356). Springer (2021).
15. N De Dios-Avila, JM Tirado-Gallegos, C Rios-Velasco, G Luna-Esquivel, N Isiordia-Aquino, PB Zamudio-Flores, MO Estrada-Virgen, OJ Cambero-Campos. Physicochemical, Structural, Thermal and Rheological Properties of Flour and Starch Isolated from Avocado Seeds of Landrace and Hass Cultivars. **Molecules**, **27(3)**, 910 (2022).
16. JCA de Souza, JFF Macena, IHP Andrade, GP Camilloto, RS Cruz. Functional characterization of mango seed starch (*Mangifera indica l.*). **Research, Society and Development**, **10(3)**, e30310310118 (2021).
17. DV Melo-Sabogal, Y Torres-Grisales, JA Serna-Jiménez, LS Torres-Valenzuela. Leveraging of pulp and peel of banana (*Musa paradisiaca spp.*) for the obtention of maltodextrin. **Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, **13(2)**, 76-85 (2015).

18. I Alves-Silva, M Magnani, F Medeiros de Albuquerque, K Sabino-Batista, J de Souza-Aquino, V Queiroga-Neto. Characterization of the chemical and structural properties of native and acetylated starches from avocado (*Persea americana* Mill.) seeds. **Int. Journal of Food Properties**, **20(1)**, S279–S289 (2017).
19. L Chel-Guerrero, E Barbosa-Martín, A Martínez-Antonio, E González-Mondragón, D Betancur-Ancona. Some physicochemical and rheological properties of starch isolated from avocado seeds. **Int. J. Biological Macromol.**, **86**, 302–308 (2016).
20. M Ginting, R Hasibuan, M Lubis, F Alanjani, F Winoto, R Siregar. Utilization of avocado seeds as bioplastic films filler chitosan and ethylene glycol Plasticizer. **Asian Journal of Chemistry**, **30(7)**, 1569–1573 (2018).
21. V Fathurohman, D Alisaputra, E Sedyadi. The Effect of Addition of Avocado Fruit Seeds On Bioplastic Biodegradation. **Proc. Int. Conference on Science and Engineering**, **3(0)**, 137–145 (2020).
22. M Sartika, M Lubis, M Harahap, E Afrida, M Ginting. Production of bioplastic from avocado seed starch as matrix and microcrystalline cellulose from sugar palm fibers with schweizer's reagent as solvent. **Asian J. Chemistry**, **30(5)**, 1051–1056 (2018).
23. R Nasser, R Ngunjiri, C Moresoli, A Yu, Z Yuan, C Xu. Poly(lactic acid)/acetylated starch blends: Effect of starch acetylation on the material properties. **Carb. Polymers**, **229**, 115453 (2020).
24. T Panrong, T Karbowski, N Harnkarnsujarit. Effects of acetylated and octenyl-succinated starch on properties and release of green tea compounded starch/LLDPE blend films. **Journal of Food Engineering**, **284**, 110057 (2020).
25. J Mina, A Valadaez-González, P Herrera-Franco, F Zuluaga, S Delvasto. Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava starch. **DYNA**, **78(166)**, 166–173 (2011).
26. N Noivoil, R Yoksan. Compatibility improvement of poly(lactic acid)/thermoplastic starch blown films using acetylated starch. **J. Applied Polymer Science**, **138(2)**, 49675 (2021).
27. PF Builders, A Nnurun, C Mbah, AA Attama, R Manek. The physicochemical and binder properties of starch from *Persea americana* Miller (*Lauraceae*). **Starch – Staerke**, **62**, 309–320 (2010).
28. DF Rosida, R Yuliani, S Djajati. Modification of *Colocasia esculenta* Starch with Acetylation Process. 4th International Seminar of Research Month. **NST Proceedings**. 369 378 (2019).
29. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Norma 32.1.03. Solids (total) and Moisture in Flour – Air Oven Methods. Maryland: USA (2006).
30. J Aristizábal, T Sánchez. Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca, Roma (pp 153). FAO (2007).
31. P Bhandari. Studies on the optimisation of preparation of succinate derivatives from corn and amaranth starches. **Carb. Polymers**, **47(3)**, 277–283 (2002).
32. M Tupa. Modificación organocatalítica de almidón para la obtención sostenible de derivados de alto valor agregado. Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina (2019).
33. H Sánchez, W Ponce, B Brito, W Viera, R Baquerizo, MA Riera. Biofilms Production from Avocado Waste. **Ingeniería y Universidad**, **25**, (2021). DOI: 10.11144/Javeriana.iedad25.bpaw
34. FA Sernaqué-Auccahuasi, LC Huamán-Mogollón, H Pecho-Chipa, ME Chacón-Chacón. Biodegradabilidad de los bioplásticos elaborados a partir de cáscaras de *Mangifera indica* y *Musa paradisiaca*. **Centro Agrícola**, **47(4)**, 22–31 (2020).
35. American Society for Testing and Materials (ASTM). Norma D792-20. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. West Conshohocken: USA .ASTM International (2020).
36. Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). Norma 2048. Plásticos. Determinación de la absorción de agua. Quito: Ecuador (2006).
37. American Society for Testing and Materials (ASTM). Norma E96M-16/ASTM E96. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken: USA. ASTM International (2016).
38. American Society for Testing and Materials (ASTM). Norma D882-18. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken: USA. ASTM International (2018).
39. A López, J Rivas, M Loaiza, M Sabino. Degradación de películas plastificadas de quitosano obtenidas a partir de conchas de camarón (*L.vannamei*). **Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela**, **25(2)**, 133-143 (2010).
40. T Tesfaye, M Gibril, B Sithole, D Ramjugernath, R Chavan, V Chunilall, N Gounden. Valorisation of avocado seeds: extraction and characterisation of starch for textile applications. **Clean Technology and Environmental Policy**, **20**, 2135–2154 (2018).
41. M Cornelia, A Christianti. Utilization of modified starch from avocado (*Persea americana* Mill) seed in cream soup production. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, **102**, 012074 (2018).
42. G León-Méndez, D León-Méndez, MR Monroy-Arellano, S De La Espriella-Angarita, A Herrera-Barros. Modificación química de almidones mediante reacciones de esterificación y su potencial uso en la industria cosmética. **Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica**, **39(5)**, 620–626 (2020).
43. AM Rincón, L Lizet Bou Rached, FP Aragoza. Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpus altilis*). **Archivos Latino-americanos de Nutrición**, **57(3)**, 287-294 (2007).
44. P Martínez, F Peña, Y Gómez, G Vargas, C Velezmoro. Propiedades fisicoquímicas, funcionales y estructurales de almidones nativos y acetilados obtenidos a partir de la papa (*Solanum tuberosum*) var. 'única'. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, **85(3)**, 338-351 (2019).
45. M Hernández-Medina, JG Torruco-Uco, L Chel-Guerrero, D Betancur-Ancona. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. **Ciencia e Tecnología de Alimentos**, **28(3)**, 718 – 726 (2008).

46. M Lubis, M Harahap, GM Hendra, M Sartika, H Azmi. Production of bioplastic from avocado seed starch reinforced with microcrystalline cellulose from sugar palm fibers. **J. Eng. Sci. Technol**, 13, 381–393 (2018).
47. N Correa-Meaño, AT Ciarfella-Pérez, AM Dorta-Villegas. Evaluación de las propiedades químicas y funcionales del almidón nativo de ñame congo (*Dioscorea bulbifera L.*) para predecir sus posibles usos tecnológicos. **Saber**, 26(2), 182–187 (2014).
48. J Freitas, J Arruda de Souza, G Peruch, R Souza. Physicochemical, morphological and technological properties of the avocado (*Persea americana Mill. cv. Hass*) seed starch. **Ciência e Agrotecnología**, 44, e001420 (2020).
49. LA Cedeño Sares, R Díaz-Torres, A Casariego-Año, D Arias-Toro, M Yáñez-Romero. Efecto de la acetilación sobre propiedades físicas del almidón de Banano (*M. Sapientum L.*) variedad Cavendish. **Cumbres**, 7(1), 9-20 (2020).
50. G Barraza-Jáuregui, R Siche. Almidón de semilla de palta: Optimización del índice de blancura durante el proceso de extracción. **Agroindustrial science**, 11(1), 81-85 (2021).
51. H Singh, N Singh Sodhi, N Singh. Structure and Functional Properties of Acetylated Sorghum Starch, **Int. Journal of Food Properties**, 15(2), 312-325 (2012).
52. N Singh, D Chawla, J Singh, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch, **Food Chemistry**, 86 (4), 601–608 (2004).
53. AD Betancur, GL Chel, CE Hernandez. Acetylation and characterization of Canavalia ensiformis starch. **J. Agricult. Food Chemistry**, 45 (2), 378–382 (1997).
54. CR Bernal-Bustos, JPP Guarnizo-Sánchez, A Guevara, D Suárez, N Lozano, S Castillo. Propiedades, modificaciones y usos de los almidones, con miras a la obtención de películas biodegradables. Artículo de revisión. **Revista de Investigación**, 10(2), 135–152 (2017).
55. BA Orhevba, AO Jinadu. Determination of Physico-chemical Properties and Nutritional Contents of Avocado Pear (*Persea americana M.*). **Academic Research International**, 1(3), 374–380 (2011).
56. A Sulbarán, GE Matiz, Y Baena. Acetilación del almidón de millo (*Pennisetum glaucum*) y evaluación de su aplicación como posible excipiente. **Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas**, 47(2), 255-276 (2018).
57. ER Zavareze, SLM Halal, JM Pereira, AL Radünz, MC Elias, ARG Dias. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. **Brazilian J. Food Technology II SSA**, 24-30 (2009).
58. SLM El Halal, DH Kringel, ER Zavareze, ARG Dias. Methods for Extracting Cereal Starches from Different Sources: A Review. **Starch - Stärke**, 71, 1900128 (2019).
59. D Sondari, F Falah, R Suryaningrum, FP Sari, AA Septefani, WK Restu, Y Sampora. Biofilm based on modified sago starch: preparation and characterization. **Reaktor**, 19(3), 125-130 (2019).
60. M Enríquez, R Velasco, V Ortíz. Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. **Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, 10(1), 182 -191 (2012).
61. DP Navia, A Ayala, HS Villada. Biocompuestos de harina de yuca obtenidos por termo-compresión. **Efecto de las condiciones de proceso. Información Tecnológica**, 26(5), 55–62 (2015).
62. RA Oropeza-González, AI Montes-Hernández, CA Padrón-Pereira. Películas biodegradables a base de almidón: propiedades mecánicas, funcionales y biodegradación. **Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, 7(1), 065–093 (2016).
63. CD Poeloengasih, Y Pranoto, S Nur-Hayati, B Hernawan, V Rosyida, D Prasetyo, T Jatmiko, W Apriyana, A Suwanto. A physicochemical study of sugar palm (*Arenga Pinnata*) starch films plasticized by glycerol and sorbitol, **AIP Conference Proceedings**, 1711, 080003 (2016).
64. OM Abel, EG Ifeanyi, AS Chinelo, GK Agbajor, JE Imanah. Surface Hydrophobicity of Starch Acetate for Enhanced Bioplastic Properties. **J. Mater. Environ. Sci**, 12, 497-510 (2021).
65. MC Sweedman, MJ Tizzotti, C Schäfer, RG Gilbert. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Carb. Polymers**, 92(1), 905–920 (2013).
66. ND Permatasari, JE Witoyo, E Ni'maturohmah, M Masruri, SS Yuwono, SB Widjanarko. Potential of durian seed (*Durio zibenthinus Murr.*) flour as the source of eco-friendly plastics materials: a mini-review. **Int. Conference On Agriculture and Applied Science (IcoAAS)**, 55–62 (2021).
67. K Anchundia, S Santacruz, J Coloma. Caracterización física de películas comestibles a base de cáscara de plátano (*Musa paradisiaca*). **Revista Chilena de Nutrición**, 43(4), 394–399 (2016).
68. R Colussi, VZ Pinto, SLM El Halal, B Biduski, L Prietto, DD Castilhos, ER Zavareze, ARG Dias. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, 221, 1614–1620 (2017).
69. EE Perez Sira, D Dufour. Native and modified starches as matrix for edible films and covers. **Nutrition and Food Science International Journal**, 3 (3), 555615, 15 p (2017).
70. HA Alarcón-Cavero, E Arroyo-Benites. Evaluación de las propiedades químicas y mecánicas de biopolímeros a partir del almidón modificado de la papa. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, 82(3), 315 – 323 (2016).
71. R Yahia, ME Owda, RE Abou-Zeid, F Abdelhai, HY El-Gamil, A M Abdo, AA Ali. Biodegradable, UV absorber and thermal stable bioplastic films from waxy corn starch/polyvinyl alcohol blends. **Biomass Conversion and Biorefinery** (2023). DOI: 10.1007/s13399-022-03683-8
72. TA Triani, MA Alamsjah, DY Pujiastuti. Application of modified starch on glass bioplastic based on carrageenan from *Eucheuma cottonii* on mechanic and biodegradation properties. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 1036, 012012 (2022).



## **Estudio y caracterización de una laterita estándar de referencia (VL2), natural y tratada, mediante las técnicas de XPS, DTA y TGA**

**A. Rodríguez<sup>1\*</sup>, F. Rueda<sup>1</sup>, Nataly Herrera<sup>1</sup>, R. Casanova<sup>1</sup>, J. Mendialdua<sup>1</sup>,  
Ela Michelangeli<sup>1</sup>, A. Lobo<sup>1</sup>, I. Taebi<sup>2</sup>, L. Jalowiecki<sup>2</sup>.**

<sup>1)</sup> Laboratorio de Física de Superficies, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>2)</sup> Laboratoire de Catalyse Hétérogène, U.R.A.C.N.R.S. No 402, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

(\*) [alro2005@gmail.com](mailto:alro2005@gmail.com)

Recibido: 02/11/2022

Revisado: 26/12/2022

Aceptado: 20/03/2023

### **Resumen**

Estudios de la superficie y del volumen, con fotoemisión de rayos-X, DTA y TGA, fueron realizados a una muestra laterítica natural (VL2, geológicamente certificada), tratada térmicamente e impregnada con potasio (K). Los resultados de XPS de la superficie de la muestra indican la presencia de especies de aluminosilicatos, tendiendo a estructuras del tipo de caolinita, muy distinta a la composición de óxidos reportados para el volumen. Se proponen formulas del tipo  $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_7$  para la muestra natural,  $\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  para la calcinada a 900 °C y  $\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  la impregnada con K. Los resultados de DTA de la muestra natural realizados en atmósfera de aire, en el rango de ambiente hasta 900 °C, indican tres reacciones endotérmicas a 50 °C, 300 °C y 500 °C, correspondientes a pérdida de agua, deshidroxilación de la gibbsita y la transición de la boehmita a alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados de TGA de la muestra natural igualmente reflejan tres pérdidas de masa. A 50 °C relativas a la pérdida de agua, otra a 300 °C asociadas a dos reacciones; la primera relativa a la deshidroxilación de la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y la formación de boehmita  $\text{AlOOH}$ , y la segunda a la deshidratación de  $\text{FeOOH}$  y la formación de hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Finalmente, otra pérdida a 500 °C, de agua estructural y la formación de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Palabras claves:** XPS; DTA; TGA; lateritas; caolinitas

### **Abstract**

**Study and characterization of a standard reference laterite (VL2), natural and treated, using XPS, DTA and TGA techniques.** XPS, DTA and TGA were used to study the surface, as well as the bulk, of a geologically certified natural laterite sample (VL2), when subjected to a thermal treatment and potassium(K) impregnation. XPS results, concerning the surface of the sample, indicated the presence of aluminosilicates and their tendency to form Kaolinite based structures, in total disagreement with the oxides composition of the bulk reported previously.  $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_7$  type structures are proposed for natural sample  $\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  when calcinated at 900 °C and  $\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  after K impregnation. DTA results corresponding to the natural sample, carried out at normal air condition, in the 900 °C range, indicated three endothermic reactions at 50 °C, 300 °C and 500 °C, adjudicated to water loss, the gibbsite dehydroxylation and boehmite to alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) transition. In accordance with DTA observation, TGA shows three mass losses, the first at 50 °C related to the water loss, followed by a second loss at 300 °C, adjudicated to two reactions; the first one related to the gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dehydroxylation and the boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) formation and the second adjudicated to the dehydration of  $\text{FeOOH}$  and hematite formation. Finally, a mass loss, at 500 °C, related to structural water and alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formation.

**Keywords:** XPS; DTA; TGA; Laterite; Kaolinite

### **Introducción**

Las preocupantes manifestaciones del cambio climático en los últimos años y las medidas de regulación de contaminantes ambientales ( $\text{S}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , entre otros)<sup>1-3</sup>, son las normas que rigen los requerimientos de energía proveniente de materiales fósiles. Venezuela, uno de los países del planeta con las mayores reservas de petróleo pesado y extrapesado del mundo<sup>4</sup>, debe participar activamente en el desarrollo de tecnologías que permitan cumplir con lo establecido y así poder ofertar al mercado mundial sus derivados de petróleo.

Las lateritas certificadas de referencia estándar<sup>5</sup> han sido parte del esfuerzo de investigación del Laboratorio de Física de Superficies, en las últimas décadas, dada su importancia como potenciales catalizadores en la industria petrolera<sup>6</sup> y en la industria metalúrgica del aluminio. En varios trabajos se han reportado resultados de investigación relacionados con el tema<sup>7,8</sup>, fundamentalmente su caracterización y aplicación en catálisis. Se ha encontrado una diversidad de óxidos en la composición química de estos materiales, bien sea en diferentes formas cristalógraficas o en fases amorfas. El hierro en las estructuras de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y goetita ( $\text{FeOOH}$ ), aluminio en gibbsita y/o

bohemita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>,  $\alpha$ -AlO(OH)), diáspora ( $\beta$ -AlO(OH)) y silicio son los más abundantes en estos materiales naturales<sup>9</sup>. Por su potencial aplicación en reacciones catalíticas se han reportado resultados de investigaciones en hidrocraqueo e hidrodismetización<sup>10</sup> con excelentes resultados, así como en la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y H<sub>2</sub> en reacciones de Fischer-Tropsch<sup>11</sup>. En el presente trabajo, como parte de la línea de investigación, se muestran resultados de la caracterización de la superficie con fotoemisión de rayos X y se determina el tipo de óxidos en el volumen de la laterita VL2, con las técnicas DTA y TGA.

## Metodología

### *Preparación de las muestras.*

Dado su potencial aplicación en catálisis<sup>12</sup>, se estudió la laterita certificada VL2 natural, la cual tiene una composición volumétrica de: 27,03% (p/p) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 32,28% (p/p) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,24% (p/p) de SiO<sub>2</sub>, 3,00% (p/p) de TiO<sub>2</sub> y 16,26% (p/p) (pérdida por ignición, LOI por sus siglas en inglés). Este material laterítico proviene de la serranía Los Guaicas, Estado Bolívar, Venezuela. Se prepararon y estudiaron tres muestras: una en estado natural, denominada VL2-N; otra que se calcinó a 550 °C (VL2-C) y una tercera que se impregnó con K y posteriormente se calcinó a igual temperatura (VL2-CK).

Las preparaciones de las muestras para los estudios de XPS, DTA y TGA se hicieron según el siguiente protocolo:

a) VL2-N. Se toma una muestra de la laterita natural y se tritura en un mortero de ágata, limpio de impurezas, hasta lograr obtener un polvo lo suficientemente fino. Luego se soporta sobre una capa de In que se coloca en el porta-muestra de la barra transportadora del equipo de XPS, para su análisis.

b) VL2-C. Se toma una muestra de la laterita, previamente pulverizada y se somete a tratamiento térmico en el reactor externo que dispone el equipo, en flujo de aire seco a 550 °C durante 4 horas, luego se monta en el porta-muestra para su análisis respectivo.

c) VL2-CK. La impregnación con potasio se realiza preparando en un matraz una solución de KOH en agua destilada, concentración de 3,1% en peso, luego se le coloca en la solución una cantidad de laterita y se somete a agitación continua a una temperatura entre 50 y 60 °C, hasta lograr obtener un gel. Seguidamente, se seca durante 7 horas a 120 °C, se pulveriza en un mortero de ágata y nuevamente se calcina en aire a 550 °C. Finalmente se monta en el porta-muestra para su análisis.

### *Técnicas*

Los experimentos de XPS, DTA Y TGA fueron realizados en la Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, en la Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia.

Se utilizó como técnica de análisis de superficies la fotoemisión de rayos-X (XPS). Los experimentos se realizaron en un ESCALAB 220I-XL, de VG Instruments. El equipo cuenta con

barra de transferencia desde el ambiente, pasando por la cámara de tratamiento que tiene condiciones de vacío de 10<sup>-7</sup> mbar, hasta la cámara de análisis con vacío de 10<sup>-9</sup> mbar. La cámara de tratamiento permite calentar la muestra hasta 900 °C. La fuente de rayos-X es un cañón que posee doble ánodo de Al y Mg que permiten haces de energías de 1486,6 y 1253,6 eV, respectivamente, a 300W de potencia fija. Cuenta con un analizador de energía semiesférico de 160 mm de radio, con rendija de entrada de 150 micrones, con el cual se trabaja en el modo FAT, Eo = 40 eV, y función trabajo de 4,4 eV. El equipo dispone de la facilidad para hacer tratamientos térmicos en un reactor externo al espectrómetro, acondicionado con línea de admisión de gases. Las muestras VL2-N, VL2-C y VL2-CK, descrita su preparación anteriormente, fueron analizadas con XPS en el orden respectivo.

Los datos de DTA y TGA se tomaron en el equipo SDT-2960 construido por la empresa TA Instruments, la cual tiene la facilidad para trabajar con las dos técnicas. Este equipo dispone de un horno que trabaja en el rango de ambiente a 1500 °C y con un rango de ratas de temperatura entre 0,1 a 100 °C/min., con termocupla tipo R, una por porta muestra. La microbalanza tiene capacidad de medida entre 0,1 a 200 µg, máximo. Dispone de una línea de admisión de gases que se trabaja con flujos hasta 1 l/min. Para los estudios volumétricos con DTA y TGA de la laterita natural (VL2-N) se coloca una porción de muestra (mg) en la taza de alúmina porta-muestra del equipo. Cuando se realiza el experimento de DTA, en el otro plato de alúmina de la microbalanza se coloca el material de referencia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por el contrario, cuando se realiza los experimentos de TGA, el otro plato de alúmina de la microbalanza se deja vacío.

El estudio volumétrico de la muestra VL2-N se realizó con DTA y TGA, cuyo objetivo fundamental fue determinar las diferentes fases en su evolución térmica, los posibles óxidos que se forman en el volumen y contrastar con los resultados de la superficie. Los registros de DTA y TGA de la muestra VL2 natural se realizaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una rata de 5 °C/min, en atmosfera de aire, con una muestra de 26,2 mg aproximadamente.

## Resultados y discusiones

### *XPS*

El procesamiento de los datos de XPS para su respectivo análisis (eliminación de la línea satélite de rayos X K<sub>alfa 3,4</sub>, filtrado por transformada de Fourier y sustracción de la señal de fondo usando el método de Shirley) fueron realizados con software desarrollado por J.M. Marchal de la Universidad de Lile-Francia. Para la descomposición espectral se usó como parámetros la posición, ancho a media altura y altura del respectivo pico procesado, optimizándose con el respectivo software.

En la figura 1, se muestra un espectro amplio de XPS, de la muestra VL2-CK donde se indican los elementos presentes en la superficie; Al, Fe, Si, Ti, O, K e In, éste último es el soporte de la muestra.

Como referencia se usó el nivel 1s del carbono de contaminación a 285,0 eV. Sin embargo, cuando la intensidad del pico del carbono se hace muy baja se usó la energía de enlace del nivel Al2p a 74,8 eV como referencia interna, la cual es confiable dado que la diferencia de energía entre el nivel Al2p y el O1s, ( $E_k(\text{Al}2p) - E_k(\text{O}1s)$ ), se mantiene constante, es decir independiente del efecto de carga. Ver en la tabla 1

los valores de las diferencias para cada muestra.

Para fines de comparación, discusión e interpretación de los resultados se anexa la tabla 2 donde se reproducen datos de los compuestos patrón:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ , ya estudiadas y reportadas anteriormente<sup>7</sup>.

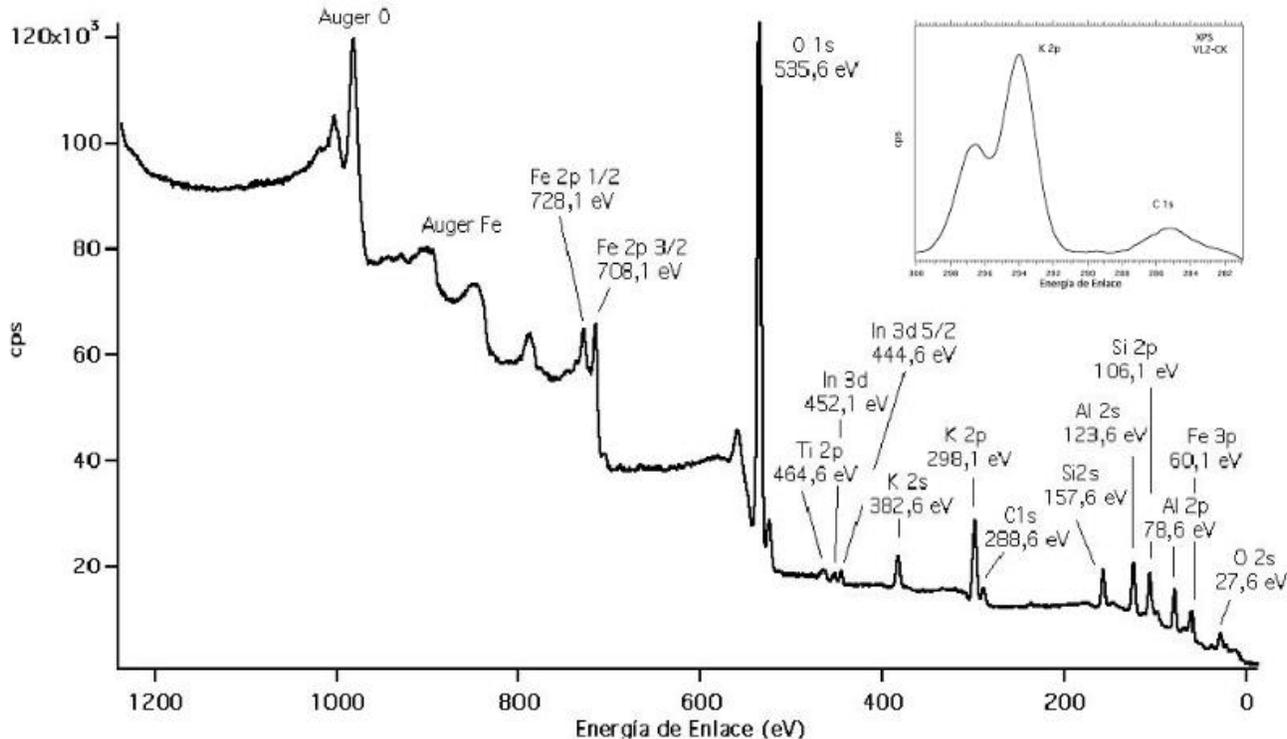
### Espectros del Fe2p

Los espectros de alta resolución del Fe2p de la muestra de laterita natural y con los respectivos tratamientos se muestran en la figura 2, donde se indican con las letras A para la muestra na-

tural, B la calcinada y C la impregnada con K, respectivamente.

A los picos del nivel 2p del Fe no se les hizo una descomposición espectral, en vista de la alta complejidad, producto de las contribuciones de los fotoelectrones  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  y satélites Shake Up superpuestos en el espectro, tal como se indica en dicha figura.

La energía del nivel Fe $2p_{3/2}$  de la muestra natural (curva A) es de 711,5 eV. y se observa que el pico del nivel Fe $2p_{3/2}$ , con energía de 711,4 eV no cambia por efecto de la calcinación (curva B), con lo cual se infiere que el hierro, tanto en la muestra natural como calcinada, mantiene el mismo estado de oxidación +3. (corrimiento dentro del error experimental de  $\pm 0,2$  eV.). Igualmente, se observa (curva C), un corrimiento de 0,3 eV hacia mayores energías de enlace, pero aún muy pequeño para la muestra impregnada con K, lo cual indica el mismo estado de oxidación para el hierro, pero influenciado por el nuevo entorno químico.



**Fig. 1:** Espectro amplio XPS de la muestra VL2-CK, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV. Se identifican la mayoría de los picos. En la parte superior puede observarse el espectro de alta resolución del nivel 2p del potasio y el 1s del carbono.

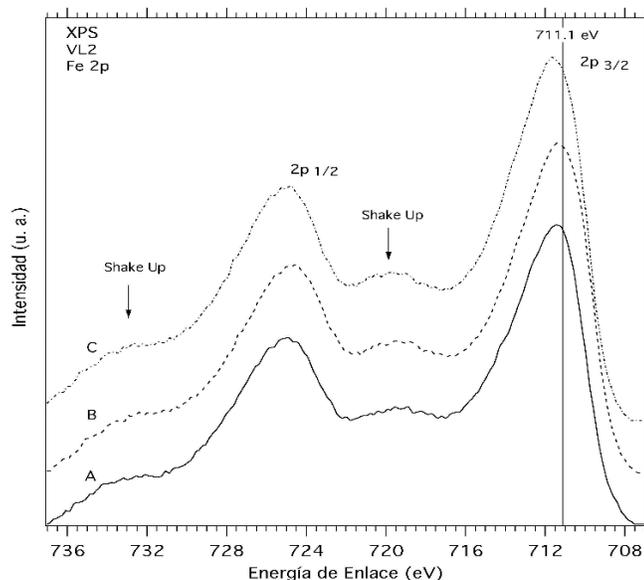
**Tabla 1.** Valores de las diferencias de energía cinética en eV de los picos:  $E_k(\text{Al}2p) - E_k(\text{O}1s)$ ,  $E_k(\text{Si}2p) - E_k(\text{O}1s)$  y  $E_k(\text{O}1s) - E_k(\text{Fe}2p_{3/2})$  para la muestra VL2.

Muestra	$E_k(\text{Al}2p) - E_k(\text{O}1s)$ eV $\pm 0,2$ eV	$E_k(\text{Si}2p) - E_k(\text{O}1s)$ eV $\pm 0,2$ eV	$E_k(\text{O}1s) - E_k(\text{Fe}2p_{3/2})$ eV $\pm 0,2$ eV
V L2-N	457,3	428,9	179,5
V L2-C	457,3	429,3	179,3
V L2-CK	457,4	429,3	179,4

**Tabla 2.** Energía de enlace en eV ( $\pm 0,2$  eV), de diferentes niveles fotoeléctricos en muestras patrón:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>7,13</sup>.

Muestra	Condición	O1s	Fe2p <sub>3/2</sub>	Al2p	Al2s	Si2p	Si2s
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	AR <sup>o</sup>	530,3	771,4				
	C	530,3	771,1				
	Bomb.	530,3	771,1				
	Re H <sub>2</sub>	530,3	771,1				
$\text{Al}(\text{OH})_3$	AR	532,1	119,3	74,5			
	C	531,4	119,3	74,6			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	C	531,3	119,4	74,6			
	Re H <sub>2</sub>	531,1	119,3	74,6			
$\text{SiO}_2$	C	532,7				103,8	154,7
	Re H <sub>2</sub>	533,0				103,8	154,7
	Bomb.	532,8				103,8	154,8
$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	AR.	531,9	74,7			102,9	

Notación: AR: como se recibe; C: calcinado; Bomb: Bombardeo iónico ( $\text{Ar}^+$ ); Re H<sub>2</sub>: reducción en H<sub>2</sub>.



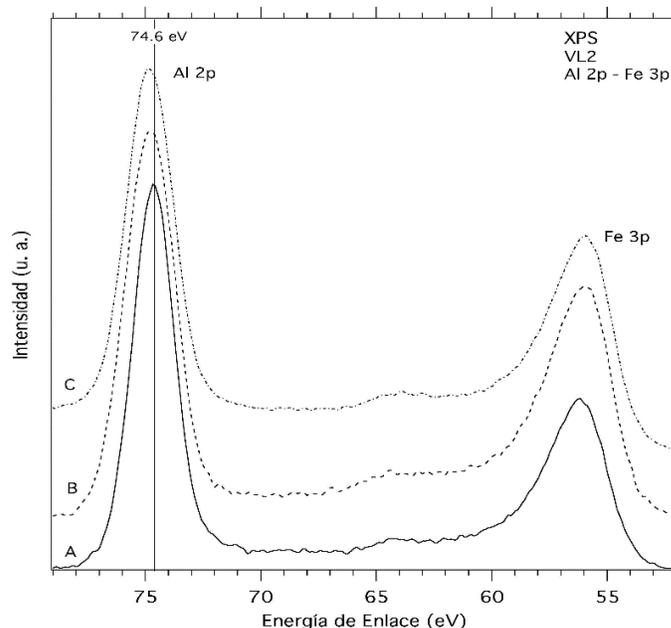
**Fig. 2:** Espectros XPS de alta resolución de la zona Fe2p, obtenidos con  $h\nu = 1486,6$  eV. La curva **A** corresponde a la muestra VL2-N, la **B** a VL2-C calcinada a 550 °C y la **C** a la VL2-K. La barra a 711,1 eV corresponde a la energía de enlace de este nivel para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ver tabla 2).

La presencia de satélites Shake Up, bien definidos en los espectros A, B y C inducen a suponer la formación de óxidos y/o hidróxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{FeOOH}$ ), en la superficie de la muestra.

#### Espectros del Al2p y Fe3p

Los espectros de XPS de alta resolución para los niveles 2p del aluminio y 3p del hierro se muestran en la figura 3, para la VL2-N (curva A), VL2-C (curva B) y VL2-CK (curva C).

La energía de enlace para la muestra natural (Curva A), del ni



**Fig. 3:** Espectros XPS de alta resolución de la región Al2p y Fe3p de la muestra laterítica en estado natural (curva A), calcinada (curva B) e impregnada con potasio (K) y calcinada nuevamente (curva C). La barra a 74,6 eV corresponde a la energía de enlace para el nivel Al2p en el óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver tabla 2, columna cinco).

vel Al2p es de 74,6 eV, y de acuerdo con estudios realizados en otras muestras corresponde al aluminio ligados a grupos OH en la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o al aluminio ligado a caolinitas (Ver tabla 2). El nivel Fe3p se encuentra con energía de enlace de 56,2 eV al calcar la muestra (Curva B), el nivel Al2p se desplaza a 74,8 eV, valor que se mantiene al hacer el tratamiento de impregnación con K (Curva C). De igual forma, el nivel Fe3p se mantiene sin cambio apreciable en energía de enlace,

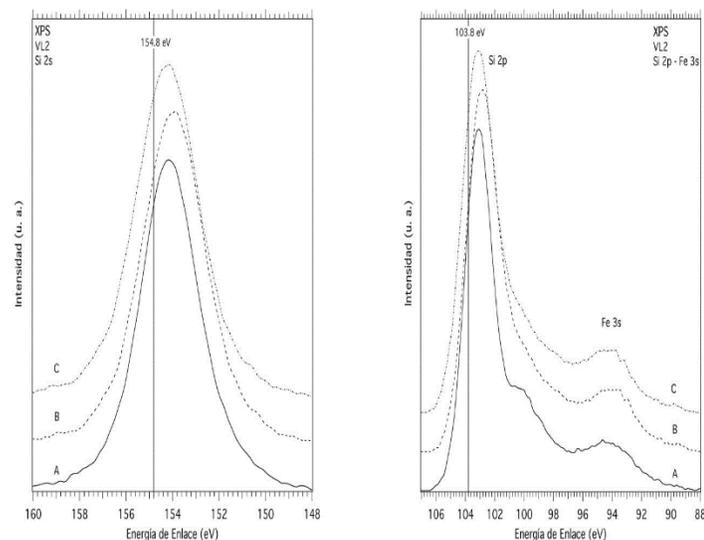
después de los respectivos tratamientos de calcinación e impregnación. No obstante, la calcinación produce un incremento en el ensanchamiento del pico Al2p de 0,4 eV. y para el pico Fe3p de 0,2 eV.

#### *Espectros del Si2p y Si2s.*

Los espectros de XPS de alta resolución para nivel 2s y 2p del silicio se muestran en la figura 4. La energía del nivel Si2s de la muestra en estado natural (curva A), es de 154,2 eV (figura 4, lado izquierdo), lo cual no concuerda con valores obtenidos para la fase SiO<sub>2</sub> en estudios antes reportados (ver Tabla 2). El desplazamiento del pico hacia más bajas energías, 0,7eV respecto a la barra posicionada a 154,8 eV, nos indica que el silicio se encuentra en otro tipo de estructura que no se corresponde con la muestra patrón. Después de calcar e impregnar con potasio la muestra natural (curvas B y C), se observan pequeñas variaciones de la posición de los picos, consideradas dentro del error experimental.

El pico correspondiente al nivel Si2p se muestra en la figura 4, lado derecho, y viene acompañado del nivel Fe3s del hierro. La separación entre estos dos picos es de 8,7 eV.

El comportamiento del pico del nivel Si2p, en las muestras natural (curva A), tiene un desplazamiento hacia menores ener-



**Fig. 4:** Espectro XPS del nivel 2s del Si (panel izquierdo) y espectros de XPS del nivel 2p del Si y 3s del Fe (panel derecho). Los espectros corresponden a la muestra en estado natural A, calcinada B e impregnada con potasio y calcinada nuevamente C. Las barras a 154,8 eV y 103,8 eV corresponden a los valores de cada nivel para la fase SiO<sub>2</sub>.

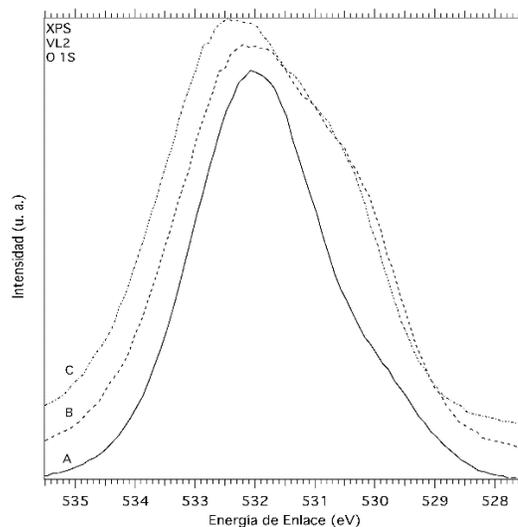
gías, respecto a la barra que corresponde a la energía del nivel Si2p de la fase SiO<sub>2</sub> de energía 103,8 eV, reafirmando lo antes señalado sobre el nivel Si2s. De otra parte, se observa en el pico un hombro en su lado derecho, alrededor de 100 eV, lo cual permite inferir la presencia de dos especies de Si en la muestra laterítica. Por las razones antes señaladas, se descompuso espectralmente esta curva en tres picos lo cual produjo un pico con 103,1 eV de energía para una especie de Si2p, otro con 99,8 eV para la segunda especie de Si2p y finalmente el tercer pico

a 94,3 eV, correspondiente al Fe3s. Los resultados de la descomposición espectral refuerzan la tesis de que el silicio no está en la fase SiO<sub>2</sub> y concuerdan con estudios realizados sobre lateritas con altos contenidos de Si, ya reportados<sup>11</sup>. El pico de 103,1 eV de energía de enlace concuerda, dentro del error experimental, con el valor reportado por Barr y colaboradores<sup>14</sup>, para la especie de silicio en la caolinita (ver Tabla 2, al final en la columna seis).

En las curvas B y C, correspondientes a la muestra calcinada e impregnada con K, del nivel Si2p se observa la disminución apreciable del hombro a 100 eV, aun cuando se mantiene la asimetría de los picos con un aumento del ensanchamiento de 0,5 eV, en consecuencia, se hizo una descomposición en dos picos para cada una de las curvas B y C, obteniéndose la segunda especie del Si un pico a 99,4 eV y otro a 99,6 eV, respectivamente.

#### *Espectros del O1s*

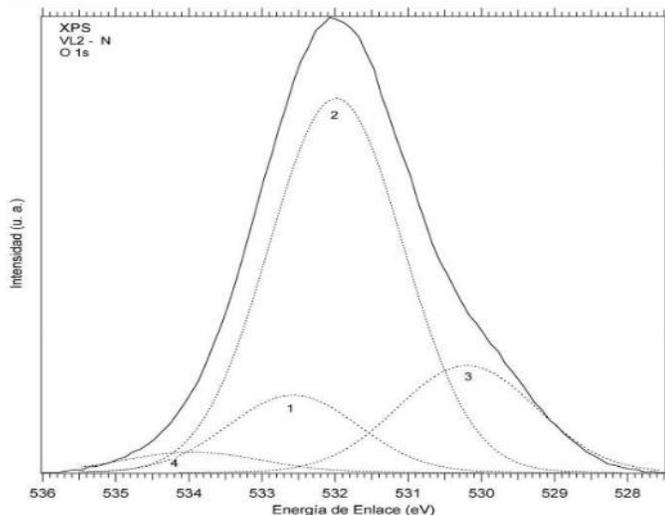
Los espectros de XPS del nivel 1s del oxígeno se presentan en la figura 5, donde se han superpuesto los resultados de las tres muestras (VL2-N, VL2-C y VL2-CK). Para la muestra natural, (curva A), el pico se ubica a 532,0 eV y un ancho a media altura de 2,6 eV. Al calcar (curva B), el ancho se incrementa en un electronvoltio, aproximadamente, persistiendo en la muestra impregnada con K. Los picos de las muestras VL2-C y VL2-CK, toman una forma muy similar y cambia respecto a la que exhibe la curva de la muestra VL2-N.



**Fig. 5:** Espectro XPS del nivel 1s del oxígeno de la muestra VL2-N, (curva A), calcinada (curva B) e impregnada con potasio (curva C).

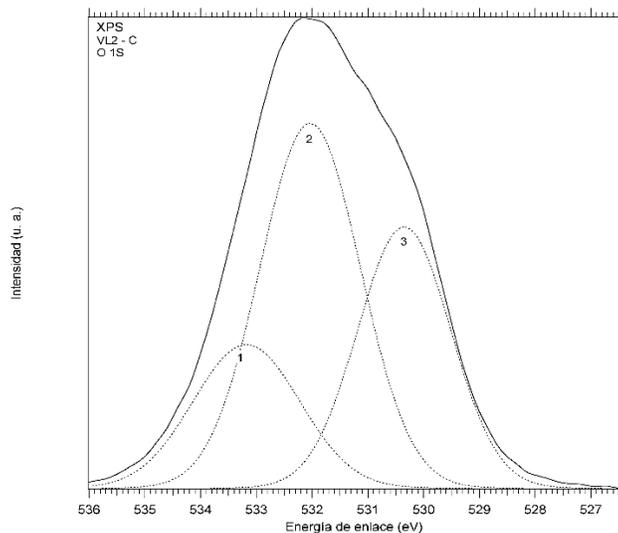
En el espectro de la muestra natural (VL2-N), se observa un hombro alrededor de 530 eV hacia bajas energías y un ancho relativamente importante con lo cual se le descompuso espectralmente en cuatro picos gaussianos (ver figura 6). Estos picos representan las contribuciones del oxígeno de los diferentes compuestos presentes en la muestra VL2. El pico indicado con el número 1, con un ancho a media altura de 2,2 eV y energía a  $532,6 \pm 0,2$  eV, se asignó al O ligado a Si. El número 2, con 2,1 eV de ancho a media altura y energía a  $532,0 \pm 0,2$  eV se asignó

al oxígeno del grupo OH<sup>-</sup> ligados al Al(OH)<sub>3</sub> y, posiblemente, a FeOOH, resultados que coinciden, dentro del error experimental aceptado, con el valor de energía de ligadura del oxígeno de la muestra patrón Al(OH)<sub>3</sub> a 531,8 eV. El tercer pico, número 3, con 2,2 eV de ancho a media altura y energía a 532,2 ± 0,2 eV se asignó a oxígeno del hierro. Finalmente, el pico número 4, con 2,1 eV de ancho a media altura y energía a 534,0 ± 0,2 eV es atribuido a oxígeno del agua fisisorbida en la muestra, que es altamente higroscópica.



**Fig. 6:** Espectro XPS de alta resolución de la zona O1s, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV para la muestra VL2-N. La descomposición del espectro se ha hecho en cuatro picos gaussianos: 1 con FWHM = 2,2 eV a 532,6 ± 0,2 eV; 2 con FWHM = 2,1 eV a 532,0 ± 0,2 eV; 3 con FWHM = 2,2 eV a 530,2 ± 0,2 eV; y 4 con FWHM = 2,1 eV a 534,0 ± 0,2 eV.

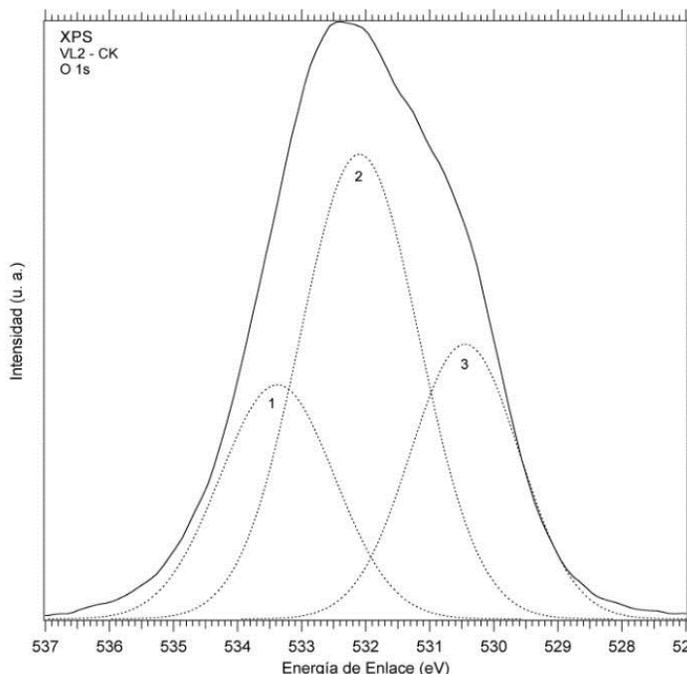
Al espectro de la muestra calcinada a 550°C (VL2-C), se descompuso espectralmente en tres curvas gaussianas, dado que el agua fisisorbida ha sido removida por el tratamiento térmico (ver figura 7). El pico 1 con ancho a media altura de 2,2 eV y



**Fig. 7:** Espectro XPS de alta resolución de la zona O1s, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV para la muestra VL2-C. Descomposición espectral: 1 con FWHM = 2,2 eV a 533,1 ± 0,2 eV; 2 con FWHM = 2,1 eV a 532,0 ± 0,2 eV y 3 con FWHM = 2,0 eV a 532,3 ± 0,2 eV.

posición de energía de 533,1 ± 0,2 eV se atribuyó al oxígeno ligado al silicio, y se desplazó 0,5 eV respecto al pico número 1 del oxígeno 1s de la muestra natural (VL2-N). El pico 2 con ancho de 2,1 eV y posición 532,0 ± 0,2 eV, corresponde a la contribución del oxígeno de los grupos OH<sup>-</sup>, disminuye su intensidad y conserva su posición. Finalmente, el pico 3, con 2,0 eV de ancho y 532,3 ± 0,2 eV, corresponde al oxígeno enlazado con el hierro y experimentó un corrimiento de 0,3 eV. Es notorio el incremento de las intensidades de los picos 1 y 3 de la muestra calcinada respecto a la muestra natural, lo cual conduce a pensar que por efecto de la calcinación elementos del volumen migran incrementado la formación de los compuestos de la superficie.

Al espectro de la muestra impregnada con K y calcinada a 550°C, se le realizó igual descomposición espectral (ver figura 8). Se observan los picos 1 y 3 asociados al oxígeno ligados al Si y al Fe, respectivamente, experimentando un corrimiento de 0,2 eV hacia mayores energías de enlace con respecto a la muestra VL2-C.



**Fig. 8:** Espectro XPS de alta resolución de la zona O1s, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV para la muestra VL2-CK. Descomposición espectral: 1 con FWHM = 2,1 eV a 533,4 ± 0,2 eV; 2 con FWHM = 2,0 eV a 532,1 ± 0,2 eV y 3 con FWHM = 2,1 eV a 530,5 ± 0,2 eV.

En la tabla 3, se muestra un resumen para las tres muestras (VL2-N, VL2-C y VL2-CK), de los elementos encontrados en la superficie.

#### Resultados cuantitativos de XPS

Una vez realizada la cuantificación de las concentraciones atómicas relativas para los elementos Fe, Al y Si, junto con las relaciones estequiométricas en la superficie, para cada una de las muestras estudiadas, se encontraron los resultados que se muestran en la Tabla 4. Igualmente se indican las relaciones atómicas para el volumen, reportadas<sup>13</sup>.

**Tabla 3.** Energía de enlace ( $\pm 0,2$  eV) de los niveles O1s, F e2p<sub>3/2</sub>, Al2p, Al2s, F e3p, F e3s, Si2p y Si2s luego de cada tratamiento para la muestra VL2; entre paréntesis se presenta el ancho a media altura (FWHW).

Elementos	O1s	F e2p <sub>3/2</sub>	Al2p	Al2s	F e3s	F e3p	Si2p	Si2s
Muestra								
VL2-N	532,0 (2,6)	711,5 (4,5)	74,7 (2,1)	119,5 (2,6)	94,4 (4,7)	56,2 (3,1)	103,1 (2,4)	154,2 (2,9)
							99,8 (3,3)	
VL2-C	532,1 (3,7)	711,4 (4,7)	74,8 (2,5)	119,6 (3,1)	94,2 (4,2)	56,0 (3,2)	102,8 (2,9)	154,0 (3,1)
							99,4 (3,5)	
VL2-CK	532,3 (3,6)	711,7 (4,7)	74,8 (2,4)	119,8 (2,9)	94,2 (4,3)	56,0 (3,2)	103,0 (2,7)	154,2 (3,1)
							99,6 (3,5)	

**Tabla 4.** Reporte de las concentraciones relativas en la superficie de los diferentes elementos presente en la muestra VL2-N, natural y posterior a cada tratamiento, junto con las relaciones estequiométricas. También se presentan las relaciones atómicas en volumen.

	nFe/nAl	nFe/nSi	nSi/nAl	nO/nAl*	Superficie
VL2 – Volumen	1,58	2,34	0,67		
VL2-N	0,25	0,27	0,94	5,93	Fe <sub>0,24</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>0,93</sub> O <sub>5,93</sub>
VL2-C	0,31	0,35	0,81	3,44	Fe <sub>0,29</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>0,81</sub> O <sub>3,44</sub>
VL2-CK	0,34	0,43	0,80	3,38	Fe <sub>0,35</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>0,80</sub> O <sub>3,38</sub>

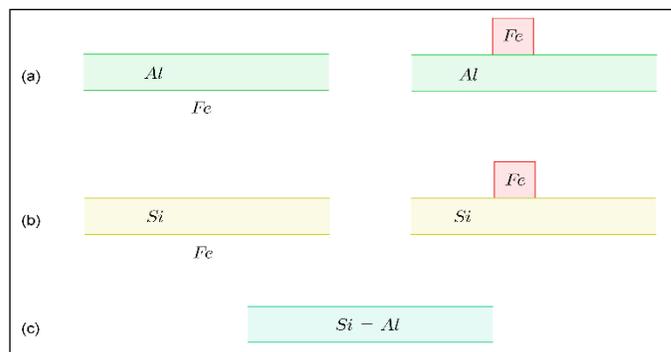
\*Relación de concentración respecto al oxígeno total.

Para el oxígeno asociado con cada especie presente en la superficie, los resultados de la cuantificación se muestran en la tabla 5. De los resultados cuantitativos obtenidos y mostrados en la tabla 5, al observar los valores relativos que se reportan para los diferentes elementos en el volumen, suponiendo que son óxidos, y los de la muestra VL2 natural y tratada, se infiere que las especies que se forman en la superficie no se corresponden con las que se reportan para el volumen.

A título de ejemplo, para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el volumen la relación nO/nAl su valor debe ser 1,5 mientras que en este trabajo se encuentran para la superficie 2,94, 1,27 y 1,38 en la muestra natural y tratada. Es decir, las especies en las superficies no están en la forma de óxidos como se reporta para el volumen. Visto lo anterior, se proponen tres modelos para la estructura morfológica de la muestra en la superficie en función de las relaciones obtenidas en la tabla 4, ver figura 9.

**Tabla 5.** Concentraciones relativas respecto al oxígeno asociado a cada especie presente en las muestras VL2.

Muestras	O1s/Al	O1s/F e	O1s/Si
VL2-N	2,94	4,93	1,28
VL2-C	1,27	3,48	0,90
VL2-CK	1,38	3,46	0,67

**Fig. 9:** Modelos estequiométricos propuestos, basados en la comparación de las relaciones atómicas en el volumen y en la superficie de la muestra en estado natural. En (a) representa el modelo para la concentración nFe/nAl, (b) nFe/nSi y (c) nSi/nAl.

Para la muestra VL2-N, modelo (a), los átomos de Al migran a la superficie y forman una estructura de capas o el hierro se encuentra en bloques soportado por el Al pero sin cubrirlo. En el modelo (b), similar al anterior, el Fe puede encontrarse en bloques sobre el Si sin cubrirlo o se organizan en capas donde la capa de Si es más externa que la del Fe. Y, finalmente, para la concentración relativa nSi/nAl, en el modelo (c), se supone una distribución homogénea en la superficie dado que la relación es 1:1, aproximadamente.

Luego del tratamiento de la muestra natural (tabla 4), de los valores del  $n\text{Fe}/n\text{Al}$  y  $n\text{Fe}/n\text{Si}$  se observa un aumento marcado del hierro en la superficie; sin embargo, la proporción  $n\text{Si}/n\text{Al}$  no presenta modificaciones apreciables y, podemos observar, que las relaciones de concentración de los elementos Al, Fe y Si, respecto del oxígeno no se corresponden con óxidos reportados para el volumen. En consecuencia, se pueden plantear algunas hipótesis sobre los compuestos que se pueden formar en la superficie. La estequiometría para la muestra natural se reescribió, al multiplicar por dos, aproximadamente, de la siguiente forma:



o



De la fórmula 2, podemos inferir la posibilidad de la formación de caolinita (ver figura 10), que es un aluminosilicato, lo cual es factible dada la alta ocurrencia de la unión del catión  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  y el anión  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ .

Para la muestra calcinada, VL2-C, se propone la siguiente fórmula:



y para la tratada con potasio, VL2-CK,



De las fórmulas 3 y 4, podemos notar una disminución del grupo OH respecto a la muestra natural y un incremento de la presencia de hierro en la superficie producto del tratamiento.

#### Resultados de DTA

La laterita de referencia estándar, de acuerdo con lo reportado por LaBrecque y colaboradores<sup>9</sup>, está constituida a nivel del volumen por gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , goetita  $\text{FeOOH}$  y sílice  $\text{SiO}_2$ , es decir por óxidos. Resultados de DTA para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  reportados para estos compuestos fueron realizados por Rueda<sup>13</sup> y se muestran en la figura 11, para fines de comparación.

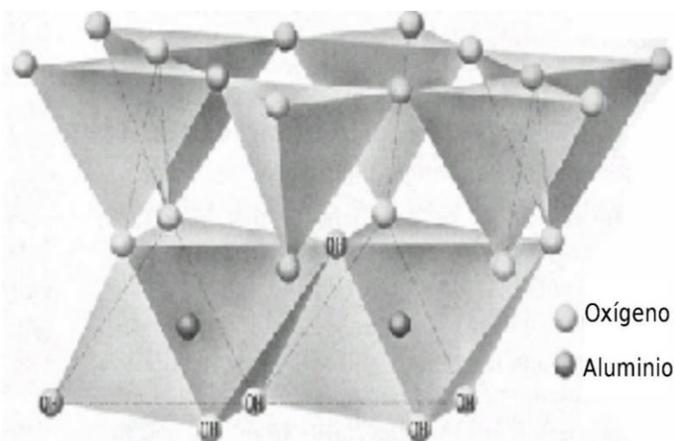


Fig. 10: Estructura en el volumen de la caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ <sup>15</sup>.

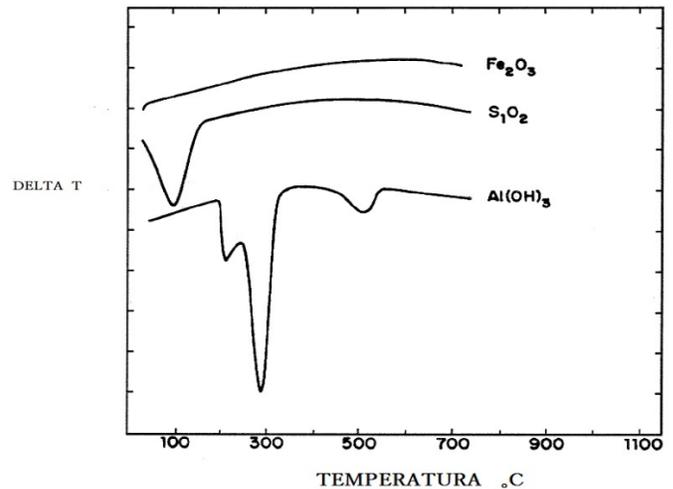


Fig. 11: Análisis térmico diferencial para las muestras  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (gel) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>13</sup>.

Los resultados del termograma para la laterita VL2-N, realizada en atmósfera de aire para el intervalo de temperatura de ambiente a 900 °C, se muestran en la figura 12. En este gráfico, se observan tres reacciones endotérmicas: la primera a 53,7 °C, la cual se atribuye a pérdidas de agua adsorbida a la muestra, luego a 291,7 °C hay un pico más pronunciado y se asocia a la deshidroxilación de la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y formación de la boehmita  $\text{AlOOH}$ , y, finalmente, a 485,8 °C, correspondiente a la transición boehmita a alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se puede considerar en el segundo pico contribuciones debidas a la goetita ( $\text{FeOOH}$ ). Estas conclusiones están soportadas por los reportes, para muestras patrón y laterita venezolanas no estandarizadas, dados por Rueda y colaboradores y por los diagramas de transiciones térmicas para el Al<sup>16</sup>.

#### Resultados de termogravimetría

Los resultados de TGA, se muestran en la figura 13, donde, para fines de análisis, se han superpuesto los resultados de DTA. Claramente se observa que, en el rango de temperatura

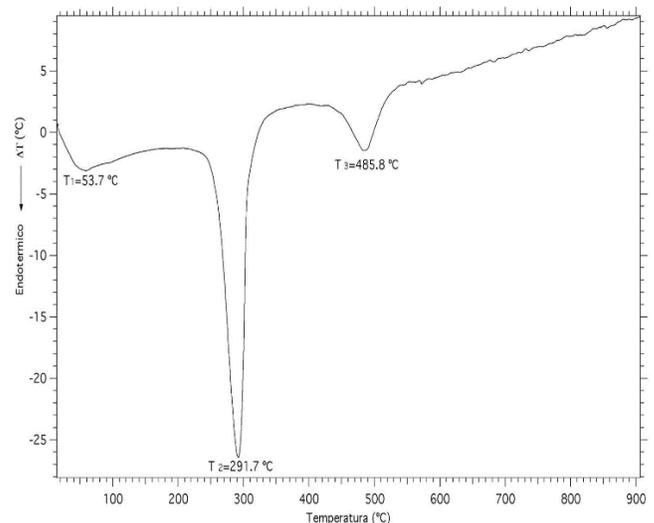
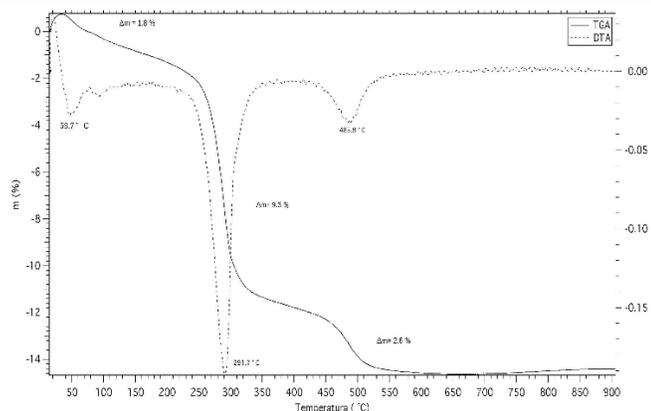


Fig. 12: Análisis térmico diferencial de la muestra VL2-N en atmósfera de aire.



**Fig. 13:** Curvas TGA obtenidas para la muestra laterítica VL2 en estado natural, en aire. El rango de temperatura del experimento fue desde ambiente a 900 °C. Se Superpone curva de DTA para fines de análisis.

ambiente a 900 °C, la muestra VL2-N experimenta tres pérdidas de masa: la primera alrededor de 50 °C, corresponde a pérdida de agua de hidratación; la segunda alrededor de 300 °C, la cual se asocia a dos reacciones ya indicadas anteriormente (deshidroxilación de  $\text{Al}(\text{OOH})_3 \rightarrow \text{AlOOH}$  y deshidroxilación de  $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); y, la tercera, alrededor de 500 °C pérdida de agua y la formación de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Suponiendo que todo el aluminio presente en la muestra, inicialmente, se encuentra en la forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y que en la primera etapa (alrededor de 300°C), de la descomposición se transforma completamente en  $\text{AlOOH}$ , y luego en la segunda etapa, alrededor de 500 °C, correspondiente al cambio de fase de  $\text{AlOOH}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se debería experimentar una pérdida teórica de un 4,6%. Sin embargo, se encuentra experimentalmente que la pérdida es la mitad de lo previsto.

Al comparar los resultados de la figura 11 con los resultados de la figura 13, de TGA y DTA, de la muestra de laterita natural se infiere que está compuesta por una mezcla de las siguientes fases:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SiO}_2$ , teniendo en cuenta que la calcinación conduce a la generación de óxidos. Los cálculos basados en estas hipótesis son coherentes ya que la suma de estas fases es 92%. Estos resultados concuerdan con los reportados en otras investigaciones relacionadas con material laterítico<sup>16</sup>.

### Conclusiones finales

Los resultados TGA y DTA para las lateritas de referencia estándar, la natural y la calcinada, sugieren que la muestra masiva está compuesta de las fases  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SiO}_2$ , mientras que los resultados de XPS para la superficie sugieren que son aluminosilicatos con estequiometría  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_3$  y alta posibilidad de formar caolinitas, dada su alto nivel higroscópico.

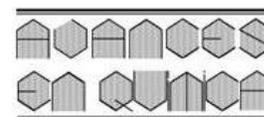
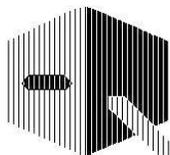
### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a Ecos-Nord, al FONACIT, al CDCHTA-ULA, y en particular al Dr. LaBreque por proveer las muestras geológicamente certificadas. Igualmente se agradece la cola-

boración de los Señores J.C. Marchal, M. Clement y al equipo del Laboratoire de Catalyse Hétérogène de la Université de Lille I (Francia).

### Referencias

- 1 L Salinas-Palafox. Importancia del estudio de catalizadores para la reducción de compuestos orgánicos de azufre en gasolinas y diésel. **Publicaciones Semestrales Pádi**, Vol 8(16), 48-53 (2021).
- 2 MA Álvarez-Amaparán, L Cedeño-Caero. Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles. **Mundo Nano**, 14, 26 (2021).
- 3 A Stanislaus, A Marafi, MS Rana. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, 153, 1-68 (2010).
- 4 E. Oviedo. Desarrollo de catalizadores de hidrotreamiento utilizando hidrotalcitas modificadas como soportes. Tesis Doctoral, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela (2018).
- 5 H Schorin and JJ LaBrecque. A Laterite Standard Reference Material: Venezuelan Laterite, VL-1. **Geostandards Newslett**, 7, 233 (1983).
- 6 JJ Garcia, RE Galiasso, MM Ramírez de Agudelo, L Rivas, J Hurtado. **US Patent 4701435 (1987)**.
- 7 J Mendialdua, R Casanova, F Rueda, A Rodríguez, J Quiñones, L Alarcón *et al.* X-Ray photoelectron spectroscopy studies of laterite standard reference material. **Journal of Molecular Catalysis A**, 228, 151-162 (2005).
- 8 R Rueda, J Mendialdua, A Rodríguez, R Casanova, Y Barbaux, L Gengembre, et al. Characterization of Venezuelan laterites by X-ray photoelectron spectroscopy. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, 82, 225 (1996).
- 9 JJ LaBrecque, H Schorin. Certification of SBL-1, a Suriname laterite bauxite material as a standard reference material. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 342, 306 (1992).
- 10 **Technical Report of ECOS-Nord**, Project PI99000235 (2001).
- 11 F Rueda, J Mendialdua, A Rodríguez, R. Casanova, Y Barbaux, L Gengembre *et al.* Quantitative XPS studies of a natural catalyst. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, 70, 225-231 (1995).
- 12 MM Ramírez de Agudelo, B Arias, JJ Gracia, NP Martínez. **Rev. Tec. INTEVEP**, 10, 81 (1990).
- 13 F Rueda. Caracterisation et proprietes superficielles de laterites venezueliennes soumises a diefferents traitements. Tesis Doctoral. Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia (1994).
- 14 TL Barr, S Seal. X-ray photoelectron spectroscopic studies of kaolinite and montmorillonite. **Vacuum**, 46(12), 1391-1395 (1995).
- 15 D Hurlbut. Manual de mineralogía. 2da. edición, editorial Reverté, pág. 450 (1960).
- 16 RS Zhou, RL Snyder. Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas. **Acta Cryst.**, B47, 167 (1991)



# Excel como herramienta para comprobar las respuestas de problemas de equilibrios múltiples en Química Analítica

Roberto Fernández-Maestre

Universidad de Cartagena, Campus de San Pablo, Programa de Química, Cartagena, Bolívar, Colombia

(\*) [rfernandezm@unicartagena.edu.co](mailto:rfernandezm@unicartagena.edu.co)

Recibido: 08/01/2023

Aceptado: 17/04/2023

## Resumen

Resolver equilibrios complejos es uno de los temas más difíciles en Química Analítica para los estudiantes. Ejemplos de estos problemas son la obtención de las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  en soluciones de bases muy débiles o la solubilidad de sales básicas. Los estudiantes pueden tardar más de dos horas en encontrar la solubilidad de una sal básica a un pH dado cuando el anión reacciona con agua. Al final, probablemente haya errores en los resultados, desconocidos para los estudiantes. Se presenta un archivo simple de Excel y un video corto para verificar estos resultados siguiendo sencillos pasos.

**Palabras claves:** Educación de pregrado; Química analítica; Aprendizaje basado en computadoras; Química de Solución Acuosa; Equilibrio químico

## Abstract

**Excel as a tool to verify the answers of multiple equilibrium problems in Analytical Chemistry.** Solving complex equilibria is one of the most difficult topics in Analytical Chemistry for students. Examples of these problems are obtaining the concentrations of  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  in very weak base solutions or the solubility of basic salts. Students can take more than two hours to find the solubility of a basic salt at a given pH when the anion reacts with water. At the end, there are probably errors in the results, unknown to students. A simple Excel file and a short video are presented to verify these results following simple steps.

**Keywords:** Undergraduate Education; Analytical chemistry; Computer-Based Learning; Aqueous Solution Chemistry; Chemical equilibrium

## Introducción

Para los estudiantes, resolver equilibrios complejos es uno de los temas más difíciles en Química Analítica, incluso cuando pocas especies están involucradas. La solución a este tipo de problema se informa en la literatura; por ejemplo, el cálculo de las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el sistema  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o la solubilidad del oxalato de calcio a un pH conocido o desconocido. Un capítulo entero está dedicado a estos problemas en los libros de texto de química analítica<sup>1</sup>. Estos problemas se pueden resolver con Excel<sup>2,3</sup>, pero se requiere un conocimiento considerable de este programa, del que carecen la mayoría de los estudiantes principiantes de química. Por ejemplo, De Levie enumera diecinueve pasos en Excel, distribuidos en cuatro páginas, solo para la construcción de un diagrama de distribución para un ácido monoprótico. Para un ácido diprótico, se requieren trece pasos adicionales y otros nueve para un ácido triprótico. De Levie utiliza casi seis páginas para calcular la solubilidad del  $\text{HgS}$  en función del pH con Excel y trazar los diagramas de distribución<sup>3</sup>. Algo similar ocurre con Holler & Crouch<sup>2</sup>. Por lo tanto, la literatura disponible utiliza complicadas hojas de

cálculo de Excel para calcular las concentraciones, reemplazando el trabajo del estudiante, y no se utiliza para verificar los resultados. Sin embargo, el objetivo educativo de los estudiantes debe ser resolver problemas de química siguiendo un proceso lógico y no mecánico. Se han propuesto otros enfoques sistemáticos para calcular la concentración de especies químicas en sistemas de multiequilibrios con la ayuda de hojas de cálculo<sup>4-8</sup>, software de código abierto<sup>6-9</sup>, y software comercial<sup>10</sup>. Estos enfoques pueden ser utilizados por los estudiantes para verificar las respuestas a los problemas resueltos manualmente por ellos, pero son largos y complicados.

El procedimiento para resolver manualmente equilibrios complejos también es largo y complicado. Los estudiantes pueden tardar más de dos horas en encontrar la solubilidad de una sal básica a un pH dado cuando el anión reacciona con el disolvente, el agua. Al final, después de un largo procedimiento, probablemente haya errores en los resultados, desconocidos para los estudiantes. En esta comunicación, se presenta un algoritmo de Excel simple y un video (menor de 3 min.) para comprobar estos resultados siguiendo sencillos

pasos. El archivo de Excel se puede usar con sales que forman ácidos monopróticos, dipróticos y tripróticos débiles, pero se puede actualizar a especies con un mayor número de protones ácidos o problemas que involucran otros tipos de equilibrios múltiples, como la formación de complejos. El archivo no pretende reemplazar el trabajo del estudiante, esto es, calcular las concentraciones de equilibrio, sino verificarlos después de que se hayan calculado.

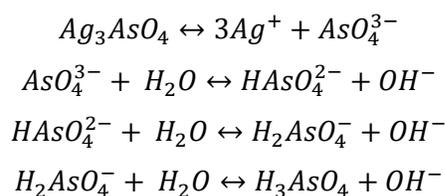
### Metodología

En el ejemplo 1, se calcula la solubilidad de  $Ag_3AsO_4$  y las respuestas se verifican con el archivo Excel. El procedimiento es (Apéndice 1A, Material complementario):

- 1) Encontrar el ácido que forma el anión básico producido por la disociación de la sal básica. Los siguientes pasos son automáticos:
- 2) La distribución de la especie se grafica en función del pH y se obtiene la fracción molar de cada especie,  $\alpha$ , formada por la desprotonación del ácido.
- 3)  $C_T$ , la concentración total, se calcula sumando las concentraciones de las especies.
- 4) La concentración de cada especie se encuentra usando  $[i] = \alpha_i * C_T$  donde  $i$  es una especie dada.
- 5) Finalmente, las concentraciones calculadas se verifican comparando con las encontradas en el paso 4.

**Ejemplo 1.** Calcular la solubilidad de  $Ag_3AsO_4$  ( $K_{ps}^0 = 3.96 \times 10^{-24}$ )<sup>11</sup> tamponado a pH 10,00 considerando la reacción de los aniones arseniato con agua (ignorando los problemas derivados de la fuerza iónica). Los siguientes son los pasos recomendados<sup>1</sup>:

1. Ecuaciones pertinentes para los equilibrios:



2. Incógnita: la solubilidad es  $[Ag^+]/3$

3. Ecuaciones correspondientes:

$$K_{ps} = [AsO_4^{3-}][Ag^+]^3 = 3.96 \times 10^{-24} \quad (1)$$

$$K_{a1} = \frac{[H_2AsO_4^-][H_3O^+]}{[HAsO_4^{2-}]} = 5.8 \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[HAsO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2AsO_4^-]} = 1.1 \times 10^{-7} \quad (3)$$

$$K_{a3} = \frac{[AsO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HAsO_4^{2-}]} = 3.2 \times 10^{-12} \quad (4)$$

4. Ecuación de balance de masa. Ya que el precipitado es la fuente de todas las especies con  $AsO_4$ :

$$\frac{[Ag^+]}{3} = [AsO_4^{3-}] + [HAsO_4^{2-}] + [H_2AsO_4^-] + [H_3AsO_4] \quad (5)$$

5. Ecuación de balance de carga: Se desconoce la composición del tampón por lo que no se puede establecer una ecuación de balance de carga.

6. Hay cinco incógnitas

$$[H_3AsO_4], [H_2AsO_4^-], [HAsO_4^{2-}], [AsO_4^{3-}] \text{ y } [Ag^+]$$

y cinco ecuaciones, por lo que se puede encontrar una solución.

7. Aproximaciones para simplificar los cálculos. Suponemos que, a pH 10,  $[H_3AsO_4]$  es pequeño y podemos despreciarlo, por lo que podemos reescribir la ec. 5 como:

$$\frac{[Ag^+]}{3} = [AsO_4^{3-}] + [HAsO_4^{2-}] + [H_2AsO_4^-] \quad (6)$$

Sin embargo, esta aproximación se ignora porque este problema se puede resolver sin ella.

8. Se reescriben las ecs. 1, 3 y 4 y se reemplaza la concentración de iones hidrógeno,  $1.0 \times 10^{-10}$ :

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{3.96 \times 10^{-24}}{[Ag^+]^3} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} [H_2AsO_4^-] &= \frac{1.0 \times 10^{-10} [HAsO_4^{2-}]}{1.1 \times 10^{-7}} \\ &= 9.1 \times 10^{-4} [HAsO_4^{2-}] \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [HAsO_4^{2-}] &= \frac{1.0 \times 10^{-10} [AsO_4^{3-}]}{3.2 \times 10^{-12}} \\ &= 31.2 [AsO_4^{3-}] \quad (9) \end{aligned}$$

Se sustituye (7) en (9):

$$\begin{aligned} [HAsO_4^{2-}] &= 31.2 \times \frac{3.96 \times 10^{-24}}{[Ag^+]^3} \\ &= \frac{1.24 \times 10^{-22}}{[Ag^+]^3} \quad (10) \end{aligned}$$

Se sustituye (10) en (8):

$$\begin{aligned} [H_2AsO_4^-] &= 9.1 \times 10^{-4} \times \frac{1.24 \times 10^{-22}}{[Ag^+]^3} \\ &= \frac{1.13 \times 10^{-25}}{[Ag^+]^3} \quad (11) \end{aligned}$$

Se sustituye (7), (10) y (11) en (6):

$$\begin{aligned} \frac{[Ag^+]}{3} &= \frac{3.96 \times 10^{-24}}{[Ag^+]^3} + \frac{1.24 \times 10^{-22}}{[Ag^+]^3} \\ &\quad + \frac{1.13 \times 10^{-25}}{[Ag^+]^3} \quad (12) \end{aligned}$$

Se resuelve (12) para la solubilidad,  $[Ag^+]/3$ :

$$[Ag^+] = \sqrt[4]{3(3.96 \times 10^{-24} + 1.24 \times 10^{-22} + 1.13 \times 10^{-25})}$$

$$= 4.43 \times 10^{-6} M$$

$$\frac{[Ag^+]}{3} = \text{solubilidad} = 1.48 \times 10^{-6} M$$

9. Se calculan las concentraciones de  $AsO_4^{3-}$ ,  $HAsO_4^{2-}$ , y  $H_2AsO_4^-$  y se reemplaza  $[Ag^+]$  en las ecs. 7, 10 y 11 con  $4.43 \times 10^{-6}$ :

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{3.96 \times 10^{-24}}{(4.43 \times 10^{-6})^3}$$

$$= 4.56 \times 10^{-8} M \quad (13)$$

$$[HAsO_4^{2-}] = \frac{1.24 \times 10^{-22}}{(4.43 \times 10^{-6})^3}$$

$$= 1.43 \times 10^{-6} M \quad (14)$$

$$[H_2AsO_4^-] = \frac{1.13 \times 10^{-25}}{(4.43 \times 10^{-6})^3}$$

$$= 1.30 \times 10^{-9} M \quad (15)$$

Se sustituye el valor de  $[H_2AsO_4^-]$ , que se encuentra en la ec 15, en la expresión de  $K_{a1}$  y se resuelve para  $[H_3AsO_4]$ :

$$[H_3AsO_4] = \frac{1.30 \times 10^{-9} \times 1.0 \times 10^{-10}}{5.8 \times 10^{-3}}$$

$$= 2.24 \times 10^{-17} M \quad (16)$$

Este valor se puede despreciar en la ec. 5 cuando se suma con los resultados de las ecs. 13-15, como se anticipó en el paso 7. La solubilidad obtenida en la etapa 8 se confirma sumando, en la ec. 5, los valores para las especies de arsénico en las ecs. 13-16.

Como se puede ver, este es un ejercicio largo, resumido aquí, y los estudiantes no saben si los resultados son correctos y dónde puede estar el error en esta extensa, para ellos, red de cálculos. Sin embargo, se puede utilizar un archivo de Excel (material complementario) para verificar los resultados siguiendo sencillos pasos de copiar y pegar. El procedimiento para este ejemplo es: 1) Seleccionar el ácido (ácido arsénico) que forma el anión básico,  $AsO_4^{3-}$ , producido por la disociación de la sal básica (arseniato de plata). Los siguientes pasos son automáticos: 2) Graficar la distribución de las especies de este ácido en función del pH y obtener las fracciones molares de las especies,  $\alpha$ . 3)  $C_T$ , la concentración total de las especies del ácido se calcula sumando las concentraciones obtenidas en el problema,  $[AsO_4^{3-}]$ ,  $[HAsO_4^{2-}]$ ,  $[H_2AsO_4^-]$ , y  $[H_3AsO_4]$ . 4) La concentración de cada especie se encuentra usando  $[i] = \alpha_i \cdot C_T$  donde  $i$  es una especie dada. 5) Las concentraciones encontradas en el problema se verifican comparando con las encontradas en el paso 4. En este caso, las diferencias están por debajo del 2%, lo que indica a los estudiantes que su procedimiento es probablemente correcto. Si se encuentran diferencias superiores al 2%, los estudiantes deben comprobar que no hay errores y que se utilizan todas las cifras significativas en los cálculos. El proce-

dimiento detallado para comprobar las respuestas de este ejemplo con Excel se encuentra en el Apéndice 1A (material complementario). Curtipot le permite verificar estas concentraciones a una fuerza iónica dada, pero requiere una mejor comprensión de Excel y el programa Curtipot<sup>12</sup>.

Un ejemplo similar se resuelve para un compuesto que forma un ácido monoprótico, yodato de bario (archivo Excel y Apéndice 2, material complementario). Un breve video explicativo (menor de 3 min.) sobre cómo usar el archivo Excel para verificar las respuestas de un problema sobre la solubilidad del fosfato de calcio (que forma un ácido triprótico al reaccionar con agua) a pH 10 está disponible en Internet en la dirección <https://youtu.be/XsTkDY7tTZg>

### Comentarios finales

La resolución de estos equilibrios complejos es uno de los temas más difíciles en Química Analítica para los estudiantes. El procedimiento para resolver estos equilibrios es largo y complicado. Luego de resolver uno de estos largos problemas, los estudiantes pueden haber cometido errores que pasan desapercibidos para ellos. Este artículo permite verificar rápidamente los resultados obtenidos de modo que los estudiantes puedan corregir sus errores, en caso de haberlos, sin tener que rehacer todos los cálculos. Este trabajo no busca reemplazar el trabajo del estudiante sino brindar una herramienta que le permita, de forma rápida y sencilla, establecer la veracidad de los cálculos hechos.

### Conflictos de interés

El autor declara que no existe ningún conflicto de intereses que ponga en peligro la validez de los resultados.

### Información suplementaria

- **Apéndice 1.** Instrucciones para usar el archivo de Excel con compuestos que forman un ácido triprótico, diprótico o monoprótico con agua.

- **Apéndice 2.** Solución al problema: Encuentra la solubilidad de  $Ba(IO_3)_2$

### Información electrónica suplementaria

Los siguientes materiales están disponibles en línea:

- **Video explicativo** (<https://youtu.be/oVQncm023lw> en español; in English <https://youtu.be/XsTkDY7tTZg>), procedimiento para usar el archivo Excel.

- **Archivo Excel:** para comprobar las respuestas de problemas de equilibrios múltiples. [Enlace para acceder en línea](#)

### Referencias

1. DA Skoog, DM West, FJ Holler, SR. Crouch. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9<sup>th</sup> ed., Chapter 11. Cengage Learning, Boston, USA (2014).
2. FJ Holler, SR Crouch. *Applications of Microsoft Excel in Analytical Chemistry*. Cengage Learning, Boston, USA (2013).

3. R De Levie. *How to Use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis*. Cambridge University Press, UK (2004).
4. A Raviolo. Using a spreadsheet scroll bar to solve equilibrium concentrations. **J. Chem. Educ.**, **89**, 1411-1415 (2012).
5. JJ Baeza-Baeza, MC García-Álvarez-Coque. Systematic approach for calculating the concentrations of chemical species in multiequilibrium problems: inclusion of the ionic strength effects. **J. Chem. Educ.**, **89**, 900-904 (2012).
6. JJ Baeza-Baeza, O Pini, FF Pérez-Pla, MC García-Álvarez-Coque, Solving Chemical Equilibria in Titrimetry with the Inclusion of Ionic Strength Using OCTAVE and EXCEL. **World J. Chem. Ed.**, **9**, 81-87 (2021).
7. DA Vander Griend. Equilibrator: modeling chemical equilibria with Excel. **J. Chem. Educ.**, **88**, 1727-1729 (2011).
8. JL Guinon, J García-Anton, V Perez-Herranz. Spreadsheet techniques for evaluating the solubility of sparingly soluble salts of weak acids. **J. Chem. Educ.**, **76**, 1157-1160 (1999).
9. C Paolini, S Bhattacharjee, WF Coleman, EW Fedosky. Solving chemical equilibrium problems online. **J. Chem. Educ.**, **87**, 456 (2010).
10. MB Cutlip, M Shacham. *Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with POLYMATH, EXCEL, and MATLAB*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA (2008).
11. JS Lee, JO Nriagu. Stability constants for metal arsenates. **Environ. Chem.**, **4**, 123-133 (2007).
12. IGR Gutz. *Curtipot pH Calculator + Acid-Base Titration*. <http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html> Consultado: 08 de diciembre, 2022.

## Apéndice 1

**A. PROCEDIMIENTO PARA COMPROBAR, USANDO EXCEL, LAS RESPUESTAS DEL EJEMPLO 1:** Calcular la solubilidad de  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , arseniato de plata, tamponado a pH 10.00 considerando la reacción de aniones arseniato con agua.

- 1) Los valores de  $K_a$  del ácido (ácido arsénico) formado por la reacción del anión arseniato de plata,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , con agua, se copiaron en las celdas I3-K3 en el archivo Excel (hoja del ácido triprótico, material complementario). Las concentraciones correspondientes de las especies, encontradas a partir de la solución del problema asignado por el profesor, se copiaron en las celdas J27-M27. Los siguientes pasos son automáticos.
- 2)  $C_T$ , la concentración total, en la celda I27, se encontró automáticamente sumando las concentraciones de las especies,  $[\text{AsO}_4^{3-}]$ ,  $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$ , y  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$ , (en las celdas J27-M27).
- 3) Los valores  $\alpha$ , la fracción molar de  $[\text{AsO}_4^{3-}]$ ,  $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$  y  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$  en función de los datos de pH a pH 10 (celdas D38 a G38, respectivamente), se copiaron en las celdas J33-M33. Estos valores y los de la solución del problema, comparados uno al

lado del otro en las celdas J33-M33 y J34-M34, están muy cerca y sus diferencias son menores del 2% (valores absolutos), lo que indica que el problema probablemente esté bien resuelto.

- 4) La concentración de cada especie usando un valor  $\alpha_i$  en Excel, encontrado usando  $[i] = \alpha_i \cdot C_T$  donde  $i$  es una especie dada, se calculó en las celdas J28-M28. Las concentraciones encontradas en el problema (en las celdas J27 a M27) se comprueban comparándolas con las encontradas en Excel. Las diferencias porcentuales entre estos valores se muestran en las celdas J29-M29. Las diferencias están por debajo del 2% (valores absolutos), lo que indica a los estudiantes que su procedimiento es probablemente correcto. Si se encuentran diferencias superiores al 2% en los ítems 3 o 4, los estudiantes deben verificar que no haya errores en la solución del problema o que se utilicen todas las cifras significativas en los cálculos.

## B. PROCEDIMIENTO PARA COMPROBAR, CON EXCEL, LAS RESPUESTAS PARA LA DISOCIACIÓN DE UNA SAL QUE FORMA UN ANIÓN QUE PRODUCE UN ÁCIDO TRIPRÓTICO

- 1) En el archivo Excel, hoja de cálculo de ácido triprótico, en las celdas I3 a K3, reemplaza los valores de  $K_a$  del ácido triprótico formado por la reacción con agua del anión proveniente de la disociación de la sal.
- 2) Pegue las concentraciones correspondientes de la especie, encontradas en la solución del problema asignado por el profesor, en las celdas J27-M27.  $C_T$ , la concentración total, se calcula automáticamente en la celda I27 sumando estas concentraciones.
- 3) Copie los valores  $\alpha$ , la fracción molar de cada especie en función de los datos de pH, al pH de interés, de las celdas correspondientes (columnas D, E, F y G) en las celdas J33-M33.
- 4) La concentración de cada especie obtenida con Excel aparece ahora en las celdas J28-M28, usando  $[i] = \alpha_i \cdot C_T$  donde  $i$  es una especie dada.
- 5) Compruebe las diferencias porcentuales que se muestran en las celdas J29 a M29. Las diferencias deben estar por debajo del 2% (valores absolutos), indicando a los estudiantes que el problema se resolvió correctamente. Si se encuentra una diferencia  $> 2\%$ , verifique que se utilicen todas las cifras significativas en los cálculos o busque errores en la solución del problema.

## C. PROCEDIMIENTO PARA COMPROBAR, CON EXCEL, LAS RESPUESTAS PARA LA DISOCIACIÓN DE UNA SAL QUE FORMA UN ANIÓN QUE PRODUCE UN ÁCIDO DIPRÓTICO

- 1) En el archivo Excel, hoja de cálculo de ácido diprótico, en las celdas H3 e I3, reemplaza los valores de  $K_a$  del ácido diprótico formado por la reacción con agua del anión proveniente de la disociación de la sal.
- 2) Pegue las concentraciones correspondientes de la especie, encontradas en la solución del problema asignado por el profesor,

en las celdas I28-K28.  $C_T$ , la concentración total, se calcula automáticamente en la celda H28 sumando estas concentraciones.

- 3) Copie los valores  $\alpha$ , la fracción molar de cada especie en función de los datos de pH, al pH de interés, de las celdas correspondientes (columnas D-F) en las celdas I34-K34.
- 4) La concentración de cada especie obtenida con Excel aparece ahora en las celdas I29-K29, usando  $[i] = \alpha_i \cdot C_T$  donde  $i$  es una especie dada.
- 5) Compruebe las diferencias porcentuales que se muestran en las celdas I30 a K30. Las diferencias deben estar por debajo del 2% (valores absolutos), indicando a los estudiantes que el problema se resolvió correctamente. Si se encuentra una diferencia  $>2\%$ , verifique que se utilicen todas las cifras significativas en los cálculos o busque errores en la solución del problema.

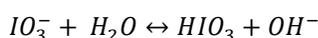
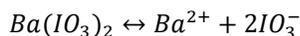
#### D. PROCEDIMIENTO PARA COMPROBAR, CON EXCEL, LAS RESPUESTAS PARA LA DISOCIACIÓN DE UNA SAL QUE FORMA UN ANIÓN QUE PRODUCE UN ÁCIDO MONOPRÓTICO.

- 1) En el archivo Excel, hoja de cálculo de ácido monoprótico, en la celda G3, reemplaza el valor  $K_a$  del ácido monoprótico formado por la reacción con agua del anión proveniente de la disociación de la sal.
- 2) Pegue las concentraciones correspondientes de la especie, encontradas en la solución del problema asignado por el profesor, en las celdas H23-I23.  $C_T$ , la concentración total, se calcula automáticamente en la celda G23 sumando estas concentraciones.
- 3) Copie los valores  $\alpha$ , la fracción molar de cada especie en función de los datos de pH, al pH de interés, de las celdas correspondientes (columnas C-D) en las celdas H29-I29.
- 4) La concentración de cada especie obtenida con Excel se encuentra (celdas H24-I24) usando  $[i] = \alpha_i \cdot C_T$  donde  $i$  es una especie dada.
- 5) Compruebe las diferencias porcentuales que se muestran en las celdas H25-I25. Las diferencias deben estar por debajo del 2% (valores absolutos), indicando a los estudiantes que el problema se resolvió correctamente. Si se encuentra una diferencia  $>2\%$ , verifique que se utilicen todas las cifras significativas en los cálculos o busque errores en la solución del problema.

#### Apéndice 2

Encuentre la solubilidad de  $Ba(IO_3)_2$  a pH 2.

1. Escriba las ecuaciones pertinentes para los equilibrios. Se deben considerar varios equilibrios:



2. La solubilidad es  $[Ba^{2+}]/2$
3. Escriba las ecuaciones pertinentes para los equilibrios. Se deben considerar varios equilibrios:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 1.7 \times 10^{-9} \quad (A2.1)$$

$$K_a = \frac{[IO_3^-][H_3O^+]}{[HIO_3]} = 0.17 \quad (A2.2)$$

4. Escriba la ecuación de balance de masa. Debido a que el precipitado es la fuente de todas las especies con  $IO_3$ :

$$2[Ba^{2+}] = [IO_3^-] + [HIO_3] \quad (A2.3)$$

5. No se conoce la composición del búfer, por lo que no se puede establecer una ecuación de balance de carga.
6. Hay tres incógnitas  $[Ba^{2+}]$ ,  $[IO_3^-]$ , y  $[HIO_3]$  y tres ecuaciones, por lo tanto, se puede encontrar una solución.
7. No se harán aproximaciones para simplificar los cálculos.
8. Reescriba las ecuaciones 1 y 2 y reemplace el valor de la concentración de iones de hidrógeno,  $1.0 \times 10^{-2} M$ , y las constantes:

$$[IO_3^-] = \sqrt{\frac{1.7 \times 10^{-9}}{[Ba^{2+}]}} = 4.12 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} \quad (A2.4)$$

$$[HIO_3] = \frac{1.0 \times 10^{-2} [IO_3^-]}{0.17} \quad (A2.5)$$

Reemplace (4) en (5):

$$\begin{aligned} [HIO_3] &= \frac{1.0 \times 10^{-2} \times 4.12 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}}}{0.17} \\ &= 2.43 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} \end{aligned} \quad (A2.6)$$

Reemplace (4) y (6) en (3):

$$\begin{aligned} 2[Ba^{2+}] &= 4.12 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} + 2.43 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} \\ &= 4.36 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} \\ 4[Ba^{2+}]^2 &= \frac{1.91 \times 10^{-9}}{[Ba^{2+}]} \rightarrow [Ba^{2+}] = \text{solubilidad} \\ &= 7.81 \times 10^{-4} M \end{aligned} \quad (A2.7)$$

9. Calcule las concentraciones de  $[HIO_3]$  y  $[IO_3^-]$ .
10. Reemplace (7) en (4) y (6):

$$\begin{aligned} [IO_3^-] &= 4.12 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} \\ &= 4.12 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{1}{7.81 \times 10^{-4}}} = 1.48 \times 10^{-3} M \end{aligned} \quad (A2.8)$$

$$\begin{aligned} [HIO_3] &= 2.43 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{[Ba^{2+}]}} \\ &= 2.43 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{7.81 \times 10^{-4}}} = 8.68 \times 10^{-5} M \end{aligned} \quad (9)$$

Reemplazando (8) y (9) en (3) se confirman los cálculos:

$$2[Ba^{2+}] = [IO_3^-] + [HIO_3] = 1.48 \times 10^{-3} + 8.68 \times 10^{-5} = 1.56 \times 10^{-3} M$$

$$[Ba^{2+}] = 7.81 \times 10^{-4} M$$

Este valor concuerda con el resultado de la ecuación 7. Estos resultados se verifican siguiendo el procedimiento especificado en el Apéndice 1C y el archivo Excel (hoja de cálculo de ácido monoprótico).