



Boletín de la Sociedad Química de México

Volumen 16
Número 3
Año 2022
Septiembre-Diciembre



Boletín de la Sociedad Química de México (Bol. Soc. Quim. Mex.)

EDITORES

Dra. Mariana Ortiz Reynoso

COMITÉ EDITORIAL

Dra. Catalina Pérez Berumen

Dra. Liliana Schifter Aceves

Dra. Miriam Verónica Flores Merino

Mtra. Itzayana Pérez Álvarez

Mtra. Edna Teresa Alcantara Fierro

Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas

Dr. Gonzalo Martínez Barrera

Dr. Joaquín Barroso Flores

Dr. Marcos Hernández Rodríguez

D. Rogelio Godínez Reséndiz

Dr. Rubén Vásquez Medrano

Mtra. Carmen Doria Serrano



MAQUETACIÓN

Estefanie Luz Ramírez Cruz

es.ramirezacruz@gmail.com

CONTACTO BSQM

boletin.sqm@gmail.com

Sociedad Química de México, A.C.

EN PORTADA: Fotografía panorámica de la Tabla Periódica Monumental en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán., 2022

DERECHOS DE AUTOR Y DERECHOS CONEXOS

El Boletín de la Sociedad Química de México, año 16, número 3, septiembre-diciembre de 2022, es una publicación cuatrimestral, septiembre-diciembre 2022, editada por la Sociedad Química de México, A.C., Barranca del Muerto 26, Col. Crédito del Constructor, Alc. Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, Tel. 55 56 62-68 37. <http://bsqm.org.mx/>, boletin.sqm@gmail.com. Editores responsables Mariana Ortiz / Electrónico: Reserva de derechos al uso exclusivo No. 04-2017-063013203100-203, ISSN-e: 2594-1038, ambos otorgados por Instituto Nacional de Derechos de Autor. Responsable de la última actualización de este número Estefanie Ramírez, Fecha de última modificación: 25 de diciembre de 2022.

Nota editorial

¿Qué vas a leer en este número?

Hoy publicamos el tercer ejemplar del volumen 16 del Boletín de la Sociedad Química de México, con el que despedimos el año 2022. En la sección Química Hoy encontrarás el mensaje de nuestro presidente, el Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo, que da recuento de las labores realizadas en este año. Alfonso Ramón García Márquez, coordinador del Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2022 celebrado en Mérida con transmisión simultánea para ofrecerlo en la modalidad en híbrida. Cabe señalar que la reseña del 3er Congreso Internacional de Educación Química se publicará en el número siguiente.

Como hemos venido procurando en el Boletín, ofrecemos un artículo sobre historia de la química, pues esta mirada aporta un fuerte componente identitario que une a estudiantes, profesionales e investigadores, pero además porque es una herramienta para comprender las causas del estado actual de esta ciencia con la cual es posible proponer un devenir más próspero para las y los químicos de México. En esta ocasión, ofrecemos "Génesis de la Sociedad Química Mexicana: 1910" de Felipe León Olivares y Fabiola Meza Sánchez, un texto en el que narran los hechos que dieron origen a una organización fugaz, pero de voluntad severa.

Quiero compartirles la buena nueva de que se ha incrementado la intención de publicar textos con nosotros. Sin duda es una fortuna experimentar el interés creciente de autores, pero esta circunstancia ha llevado a tener varios artículos sin publicación oportuna. Hoy compartimos dos textos aceptados desde hace meses que no habían tenido cabida editorial por la limitación del espacio virtual disponible para cada número del boletín. El primero de ellos es El estaño, un metal antiguo imprescindible en la tecnología moderna, escrito por José de Jesús Figueroa Lara, Miguel Torres Rodríguez, Brenda Valle Hernández y Violeta Mugica Álvarez, en el que nuevamente ponemos atención en la tabla periódica para apreciar las cualidades del estaño en el mundo moderno y maravillarnos con el papel predominante de este elemento químico en la historia de la humanidad. El segundo texto, de Leticia Ortega Almanza e Itzel Magaly Luna Armas, se titula Aplicación de un sistema etosomal para mejorar la penetración de la cafeína a través de una crema para la eliminación de estrías, es un estudio de formulación con aplicación clínica experimental de interés farmacéutico.

Dra. en F. y T.F. Mariana Ortiz Reynoso
Editora en Jefe
Boletín de la Sociedad Química de México

CONTENIDO



QUÍMICA HOY

- Mensaje de Fin da Año del Presidente Nacional de la
Sociedad Química de México 2022 4
Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo
- Reseña del Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2022 5
Alfonso Ramón García Márquez

QUÍMICA, DESARROLLO Y SOCIEDAD

- Génesis de la Sociedad Química Mexicana: 1910 6
Felipe León Olivares, Fabiola Meza Sánchez
- Influencia del ácido sulfhídrico y el ácido acético en la corrosión de testigos
de acero bajo carbono en salmuera nace l d l 82 por el método de la rueda 10
*José C. De la Cruz Morales, Verenice Morales Bajío, Liliana J. Cosmes López,
Jesús Torres Calderón, Román Cabrera-Sierra*
- Hidrotratamiento de destilados y residuales del petróleo 15
Antonio Montalvo Robles, Nicolás Rodríguez Martínez

QUÍMICA PARA LOS ESTUDIANTES

- El estaño, un metal antiguo imprescindible en la tecnología moderna 21
*José de Jesús Figueroa Lara, Miguel Torres Rodríguez, Brenda Valle Hernández,
Violeta Mugica Álvarez*
- Aplicación de un sistema etosomal para mejorar la penetración de
la cafeína a través de una crema para la eliminación de estrías 25
Leticia Ortega Almanza, Itzel Magaly Luna Armas

Mensaje de Fin de Año del Presidente Nacional de la Sociedad Química de México 2022

El tercer número del Boletín de la Sociedad Química de México anuncia el final del año. Un año, como todos, cargado de aprendizaje. Culminamos este 2022 con un poco de nostalgia por la conclusión del **Diplomado Historia de la Química Mexicana** que suena a éxito, con sus 120 horas avaladas por el Instituto de Química que fueron patrocinadas también por la Academia Mexicana de Ciencias Farmacéuticas y el CONACYT, con el apoyo extraordinario de los doctores Mariana Ortiz Reynoso y Felipe León Olivares, con quienes diseñamos el evento y quienes, con los también doctores Patricia Aceves, Liliana Schifter y Baldomero Esquivel, condujeron cada uno de sus módulos. Viajar por la historia de México cada fin de semana, de la mano de los expertos en cada uno de los temas que se abordaron, fue toda una aventura para los 38 participantes inscritos que nos permitieron llegar a los estados de Baja California, Ciudad de México, Coahuila, Nuevo León, San Luis Potosí y Yucatán. Superar el próximo año sus temáticas es difícil, pero es algo motivador. Agradezco a los 32 ponentes que nos obsequiaron sus conocimientos y excelentes exposiciones.

Este fue un año de aniversarios, 100 del nacimiento de Jesús Romo Armería y de la Fundación de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, que nos dio el soporte para el desarrollo de nuestro **Congreso Internacional de la Sociedad Química de México** celebrado en su Centro Cultural Universitario. Wendy Brito y Amílcar Aguilar fueron fundamentales para el evento. La ciudad de Ixtapa acogió a nuestro **Congreso Internacional de Educación Química “El retorno a las aulas: atendiendo la complejidad educativa actual”**, un éxito total por sus contenidos y por la participación de la comunidad química, que enmarcó el reencuentro con la Academia Mexicana de Profesores de Ciencias Naturales y con la revista Educación Química, a la que esta Sociedad ha expresado su apoyo. Las escuelas aledañas al hotel sede del congreso se vieron beneficiadas con el **Festival de Química**, cargado de actividades que aproximan a los jóvenes a las bondades de la Química, desde lo meramente lúdico hasta sus aplicaciones cotidianas, que garantizan salud, alimentación, confort y calidad de vida.

Nuestro **Journal of the Mexican Chemical Society**, editado por Alberto Vela vio crecer su índice de impacto a niveles récord, este año reportó el más alto en su historia. Continuemos sometiendo artículos para su publicación, consultémoslo y citemos los trabajos ahí contenidos cuando nos sean útiles. El **Boletín** de nuestra sociedad, además de relatar nuestra vida cotidiana, reafirma número a número, de la mano de Mariana Ortiz, su vocación por difundir la historia de la Química Mexicana.

Este año realizamos la **Feria de Química** abandonando la virtualidad, con la presentación de la Tabla Periódica Monumental en Tlaxcala, Estado de México, Yucatán, Guerrero y Ciudad de México. Estas ferias de química se realizan con el apoyo de las secciones estudiantiles locales reforzadas por otras secciones, a cuyos miembros se brinda entrenamiento previo a través de seminarios con expertos en enseñanza que son miembros de la Sociedad para que sea eficaz su interacción con el público. Debemos agradecer a Rosa María Catalá y a Marina Morales el coordinar los eventos de este año. Con énfasis en la participación de niños y jóvenes en busca del desarrollo de la vocación temprana para la química, convocamos público de todas las edades. En una prolífica alianza con el Comecyl y la Facultad de Química de la Universidad Autónoma

del Estado de México que agradecemos a Mariana Ortiz y a Víctor Varela, su director, nuestra **Tabla Periódica Monumental** hizo un prolífico periplo por tres municipios del Estado de México durante un mes. Se le ubicó desde el parque de la Ciencia Fundadores en Toluca, para el público general, hasta el plantel de la preparatoria UAEM Adolfo López Mateos para estudiantes de educación media superior, totalizando unos 1,200 participantes.

Para celebrar la constitución de la Sección Estudiantil de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, se presentó la Tabla Periódica Monumental en Mérida, gracias a Wendy Brito y a Amílcar Aguilar, su director. Durante una semana, totalizamos 1,200 participantes también. Esta actividad desarrollada durante el año captó la atención de más de 5,200 personas.

La vinculación con la industria tiene su expresión con la **Expoquímica**, que desde hace dos años se transformó de la mera presentación de equipos para hacerlos atractivos a potenciales compradores, a conferencias formales en las que se describen los conceptos fisicoquímicos en los que se sustenta la técnica que los hace operar. La otra faceta de este vínculo se expresó a inicios de noviembre, cuando se desarrolló el **Congreso de la Red de Oficinas de Transferencia de Tecnología en México “Colaboración y responsabilidad social para la innovación y el desarrollo de las economías fue el centro de esta actividad”**, siendo su sede la Universidad La Salle. En su modalidad híbrida, llegó a un amplio público nacional e internacional. En esto, Ignacio González y Marcela Castillo han sido los responsables de desarrollar este vínculo por nuestra parte.

Si bien hemos avanzado en el aspecto de la educación química, no hemos logrado el nivel de proximidad necesario con la comunidad científica nacional. La dispersión en un sinnúmero de sociedades científicas que organizan congresos virtuales, en ocasiones sin costo y con exagerada reputación, así como la escasa cultura de invertir en la educación propia (además de un intenso desprecio por lo mexicano y sus expresiones), son los aspectos que han hecho imposible reconstruir los vínculos. ¿Es posible realizar actividades sumamente atractivas sin costo para atraer a este público? Esa es la gran pregunta por resolver y supone un gran reto que enfrentamos todos todo el tiempo.

Felicitemos con mucho gusto a la Dra. Annia Galano, amiga y miembro activo de la SQM, reconocida en 2022 por el elevado nivel de citas que han logrado sus trabajos.

Este año, hemos perdido, lamentablemente a algunos de nuestros miembros... vienen a la memoria el Prof. Pedro Joseph-Nathan, la Dra. Annik Vivier Jegoux, el Dr. Joaquín Palacios Alquisira... los recordaremos siempre.

El próximo, será nuevamente un año complejo y difícil para el financiamiento de la ciencia y sus actividades. Lo enfrentaremos con confianza.

¡Feliz año 2022!

¡Larga vida a la Sociedad Química de México!

Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González-Bravo

Reseña del Congreso Internacional de Química de la Sociedad Química de México 2022

*Alfonso Ramón García Márquez**

Realizar un congreso en medio de una pandemia que nos obligó al cierre de toda actividad presencial y nos enfrentó a una crisis financiera que amenazaba con el cierre definitivo de nuestra asociación, es un reto monumental. Tras la obligada reducción significativa de nuestra planta operativa para poder sobrevivir, Adriana, Mauricio, Alejandro y yo nos propusimos emprender un proyecto riesgoso, dado el tan limitado presupuesto que se tuvo durante la primera mitad del 2022.

Desde luego, lo más importante siempre ha sido de ofrecer lo mejor de Nosotros a nuestros asociados para que continúe la divulgación y la comunicación entre la gran comunidad que formamos los químicos mexicanos. Con esto en mente, “nos apretamos el cinturón” y comenzamos un largo debate alimentado por la precariedad financiera y la incertidumbre ocasionada por la crisis sanitaria, para llevar a cabo un congreso de investigación presencial y masivo en un centro de convenciones privado. En eso estábamos cuando alguien propuso “¿y si lo organizamos en Yucatán?”. Estaba resuelto, el Consejo Consultivo y las diferentes comisiones de la Sociedad Química de México, así como el apoyo de la Maestra Wendy Brito y su equipo, decidimos realizarlo en la prestigiosa Universidad Autónoma de Yucatán, cuyas licenciaturas en farmacia y química han sido históricamente semillero de contribuyentes al conocimiento nacional de la Química y que cuenta con un cuerpo académico de trayectoria sobresaliente. La decisión fue unánime y el pasado mes de agosto de 2022 realizamos con éxito el 52° Congreso Internacional de la Sociedad Química de México en la bella ciudad de Mérida, Yucatán.

Tras un arduo proceso de organización que incluyó la búsqueda de plenaristas, la revisión de numerosos trabajos (por lo que estamos inmensamente agradecidos a nuestros colegas), la aportación de nuestros fieles patrocinadores industriales y el tan significativo apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que llegó en los últimos cuatro compases del preludio, logramos concretar Nuestro tan ambicioso proyecto de 5 días de duración.

Cerca de 235 voces de profesionales de la química presentaron igual número de trabajos de los cuales, poco más de la mitad nos acompañaron de forma presencial. Nuestro más sincero agradecimiento especialmente a los que hicieron el esfuerzo de viajar en contrapunto hasta la sede.

Los plenaristas invitados comunicaron los últimos avances de la Química y nos hicieron partícipes del conocimiento científico

y tecnológico generado en nuestro planeta, plasmando con sus charlas, la vinculación que persiste a pesar de la nueva “no presencialidad”. Las doctoras y los doctores: López-García, Waksman, Lavilla, Roitberg, Salazar-Álvarez y Zhu, compartieron con sus plenarias en materia de tecnología de alimentos, farmacia, química *in silico*, ciencia de materiales, catálisis y química orgánica, líneas de investigación con un enfoque crítico, actualizado y multidisciplinario.

Los premios “Andrés Manuel del Río” y “Rafael Illescas Frisbie”, cuyo proceso de selección y evaluación de candidatos es muy estricto y minucioso, permitió reconocer merecidamente a quienes con su trabajo mantienen en alto su esfuerzo como Químicos Mexicanos que dedican desde sus primeros años de vida profesional unos, hasta a gran parte de su vida otros, a dar soluciones a los problemas actuales.

Posterior a un período de virtualidad total, este Congreso se vio acompañado por un coro de voces frescas: las de los estudiantes que mostraron en este espacio, una vez más, su interés en la investigación a nivel nacional e internacional. Visto de un ángulo extra académico, el congreso fomentó el encuentro interinstitucional de nuestros futuros profesionales, investigadores, y docentes que propició el intercambio de ideas, y visiones del panorama nacional.

No podía faltar en este evento un espacio “Más allá de la Química”, que estuvo a cargo de Gabriela Guerra y Annia Galano, de la editorial Aquitania quienes contribuyeron a darle el toque cultural a “tambor batiente”.

El 52° Congreso Internacional de la Sociedad Química de México es el punto de partida de nuestra “Nueva Realidad” en el que no solamente logramos cubrir el costo operativo de la SQM, sino que reunimos un “coro bien afinado” con las voces de nuestros asistentes, miembros, patrocinadores y amigos a quienes les reiteramos nuestro agradecimiento, porque cada una de sus voces contribuyó a la formación de enlaces, o mejor dicho, de vínculos científicos, culturales y sobre todo humanos que fortalecen a Nuestra Química Mexicana.

“Una Química, muchas voces”.

*Tesorero de la SQM y Coordinador
agarciam@unam.mx



Génesis de la Sociedad Química Mexicana: 1910

Felipe León Olivares^{1*}, Fabiola Meza Sánchez²

Resumen

La presente investigación tiene por objeto analizar la génesis de la Sociedad Química Mexicana. El ensayo describe los objetivos y actividades desarrolladas como sociedad científica durante los inicios de la Revolución Mexicana, en 1910. El estudio se realizó desde la perspectiva histórica en el contexto de la vida académica de los farmacéuticos egresados de la Escuela Nacional de Medicina y de los festejos del centenario de la Independencia de México a través de la consulta de fuentes primarias en el Archivo Histórico de la UNAM y el Archivo Histórico del Palacio de Minería.

Abstract

The aim of this paper is to analyze the genesis of the *Sociedad Química Mexicana*. We describe the objectives and activities carried out by this scientific society during the beginnings of the Mexican Revolution, in 1910. We address a historical perspective by means of reviewing the academic lives of the pharmacists graduated from the *Escuela Nacional de Medicina* around the first centenary of the war of independence. This investigation is based on a query of primary sources sought at the historical archives found in UNAM and *Palacio de Minería*.

Palabras clave: Historia de la química, sociedades científicas mexicanas, Sociedad Química Mexicana, Químicos, Farmacia.

Keywords: History of Chemistry, Mexican scientific societies, Mexican Chemistry Society, Chemists, and Pharmacy.

Introducción

La enseñanza de la química en México comenzó su desarrollo por el camino de la metalurgia y la farmacia. Durante el largo periodo de dominación española, la extracción de la plata fue la columna vertebral de la economía novohispana. A finales del siglo XVIII, ante el desarrollo de la ciencia y la tecnología en Europa, la monarquía española fundó el Real Seminario de Minería como una alternativa para formar a los Peritos Facultativos de Minas que modernizarían la industria minera, en 1792 (Izquierdo, 1955). El proyecto académico del Real Seminario de Minería no alcanzó a desarrollar sus propósitos por las profundas transformaciones políticas en Europa y América. La invasión de Napoleón a España y la guerra de independencia de México trastocaron el proyecto académico.

Durante las primeras décadas del México independiente, se fundó la Dirección de Instrucción Pública en el Distrito Federal que

reorganizó el sistema educativo en seis establecimientos entre los que destacan Ciencias Físicas y Matemáticas y Ciencias Médicas, en 1833. En el primero se incorporaron los estudios del Real Seminario de Minería; el segundo se transformaría en Escuela Nacional de Medicina en 1842. (Ramos, 2018: 38). El proyecto curricular del Establecimiento de Ciencias Médicas incluyó el estudio de la carrera de Farmacia, cuyo plan de estudios luego de 1869 constaba de tres años, siendo las asignaturas: *Farmacia teórica práctica*, *Historia natural de las drogas* (que se cursaba en el primer y segundo año respectivamente) y *Análisis químico* (obligatoria en el tercer año); cabe señalar que en estas asignaturas se incorporaban conocimientos teóricos de la química. En esta institución se formaron destacados farmacéuticos que analizaron la importancia de las ciencias químicas y la biología en su campo disciplinario, tanto en la educación como en la investigación, a finales del siglo XIX y en las primeras décadas del siglo XX. Entre los farmacéuticos que sobresalen de estas generaciones están: Leopoldo Río de la Loza, Alfonso Herrera, Andrés Almaraz, Juan Manuel Noriega, Roberto Medellín y Ricardo Caturegli, entre otros (Iriarte, 1911:8; Ortiz, 2002). Es importante hacer notar que la cantidad de egresados en la carrera de Farmacia de la Escuela Nacional de Medicina, no rebasaba los cinco alumnos por año escolar desde 1840 hasta 1919.³ De manera que esta comunidad de farmacéuticos fue la encargada de formar las primeras asociaciones⁴ profesionales y de institucionalizar la química en México. En contexto nos preguntamos cuál fue la génesis de las sociedades científicas en el área de la química en México durante las primeras décadas del siglo XX.

Los farmacéuticos y las primeras sociedades científicas

Los farmacéuticos fundaron la Academia de Farmacia en 1839. Esta asociación profesional publicó la primera *Farmacopea Mexicana* en 1846. Asimismo, Leopoldo Río de la Loza, con el propósito de difundir la química, impulsó la formación de la *Sociedad Entusiastas de Químicos* con alumnos del curso de *Química* de los cursos preparatorios de la Escuela Nacional de Medicina, en 1849 (Cárdenas, 2020: 179). Esta sociedad tuvo un periodo de vida muy corto, probablemente por la guerra contra Estados Unidos de América y la inestabilidad política de la época; sin embargo, dicha Sociedad expresó la importancia de las sociedades científicas para impulsar el desarrollo del país, a pesar de que aún se carecía de masa crítica de recursos humanos farmacéuticos.

Durante el triunfo del liberalismo, se decretó la *Ley de Instrucción Pública* de 1867 y surgieron nuevas posibilidades para el desarrollo educativo (Lemoine, 1970). Posteriormente, se reorganizó la *Academia de Farmacia*, fundándose la *Sociedad Farmacéutica Mexicana*, con el interés de apoyar las tareas necesarias de su profesión, en 1871 (Martínez, 2007:264). Entre sus fundadores

^{1*}Escuela Nacional Preparatoria. UNAM, felipeleon@unam.mx

²Facultad de Química-UNAM.

se encontraban Leopoldo Río de la Loza, González Moro, Gumesindo Mendoza y José María Bustillos. En esta etapa, se editó la *Nueva Farmacopea Mexicana*, en 1874, que sistematizó y actualizó la nomenclatura y la preparación de medicamentos. A partir de 1890 se publicó la revista *La Farmacia* para abordar los problemas del ejercicio profesional (Río de la Loza, 1890a:5). En estos años también surgieron otras agrupaciones, como la *Liga Farmacéutica Mexicana* y algunas de provincia como la *Sociedad Médico-Farmacéutica* de Mérida y la *Sociedad Médico-Farmacéutica* de Oaxaca (Aceves, et al, 2010:315).

De manera paralela, se fundó la *Sociedad Mexicana de Historia Natural*, en 1868, la cual tuvo claro el momento histórico del país y propuso realizar estudios que impulsaran su desarrollo. Organizada en las secciones de Zoología, Botánica, Mineralogía, Geología, Paleontología y ciencias auxiliares, su órgano de expresión intelectual fue la revista *Naturaleza* (Azuela, 1996:63). Esta asociación fue muy importante porque formó a una nueva generación de científicos, impulsando la fundación de la Sociedad Científica “Antonio Alzate” y su órgano de expresión intelectual *Memorias de la Sociedad Científica Antonio Alzate*, en 1884 (Azuela, 1996:89).

La química en esta época se desarrollaba al lado de la farmacia y la metalurgia, es decir, no había logrado su autonomía disciplinaria. El farmacéutico Maximino Río de la Loza expresó que se debía de establecer una escuela especial de Farmacia que difundiera el conocimiento de esta disciplina (Río de la Loza, 1890b:126). Los farmacéuticos, por su parte, tuvieron claro que debían tener su propia escuela que los formara como una comunidad profesional de farmacéuticos (Martínez, et. al, 2007) escindida de los médicos. Sin embargo, el desarrollo de la ciencia durante el periodo porfirista no generó las condiciones para crear una institución especializada en la enseñanza de la farmacia o de la química.

Farmacéuticos o químicos

Durante la primera década del siglo XX, se dieron varios acontecimientos en México que influyeron en el asociacionismo de las primeras sociedades científicas en el campo de la química. Uno de ellos fueron las noticias que se publicaron en diferentes diarios de la época en torno a la vida académica de los farmacéuticos. Por ejemplo, el diario *El Imparcial* de la Ciudad de México, anunció que el presidente Porfirio Díaz recibiría una pintura de

los hombres profesionales más destacados en los campos de la medicina, de las leyes, de los ingenieros y químicos. Estos últimos fueron José Donaciano Morales (1850-1929), Andrés Almaraz (1852-1909), Víctor Lucio, Juan Manuel Noriega (1869-1958), Roberto Medellín (1881-1941), Adolfo P. Castañares (1880-1919),⁵ Ricardo Caturegli (1877-1959), Mariano Lozano y Castro, Emilio del Razo y Miguel María y Campos.⁶ Es importante señalar que los mencionados químicos que se incluían en el cuadro eran de profesión farmacéuticos formados en la Escuela Nacional de Medicina, y no químicos.

Asimismo, el diario *El Tiempo* describió la reunión en que la *Sociedad Científica de Química* quedaba formalmente establecida y en la que se acordó que se impartirían conferencias de química de manera periódica, que se efectuarían concursos de química y se publicaría un boletín, que sería el órgano de expresión de la sociedad. Los farmacéuticos que acudieron a dicha sesión fueron Roberto Medellín, Emilio del Razo, Guillermo López, Víctor Lucio, Miguel Cordero, Mariano Lozano y Castro, Juan Manuel Noriega, Francisco Lisci, y Alberto Cárdenas, H. Stockdale, Ch. Masgrave Cq y L. L. Fourton,⁸ que en su mayoría eran farmacéuticos. Dos de los extranjeros a destacar fueron James McConnell Sanders (un químico inglés que trabajó en la Aduana Mexicana y en las refinerías de la *Mexican Eagle Oil*, siendo también investigador del Instituto Geológico Nacional) (Schifter, et al, 2016:77; Cárdenas, 2020: 210) y Franz Hiti⁹ (un ingeniero químico austriaco que trabajó como jefe de la sección de Química de la Estación Agrícola Central de la Escuela Nacional de Agricultura) (Cárdenas, 2020: 210).¹⁰

En abril de 1910, un grupo de académicos y profesionales de la farmacia se reunieron con la finalidad de formar una sociedad científica que llamaron Sociedad Química Mexicana (SQM), cuyo objetivo fue cultivar e impulsar el desarrollo de la química, así como el desarrollo de la industria. También se planteó la necesidad de convocar a sesiones periódicas, donde se presentaron conferencias de temas químicos de trascendencia; por otra parte, se acordó adquirir una biblioteca para uso de los socios y publicar el *Boletín de la Sociedad Química Mexicana* con estudios originales e importantes según los considere la comisión revisora.

El equipo de trabajo de la SQM fue el siguiente. Presidente: el farmacéutico Adolfo P. Castañares (1880-1919); vice-presidente: Franz Hiti; secretario: Guillermo López; pro-secretario: Francisco Lisci; tesorero: Víctor Lucio Ortega (1849-1918), bibliotecario y

³ Archivo Histórico de la UNAM, Fondo “Escuela Nacional de Ciencias Químicas”, caja 5, exp.73, 1919.

⁴ Las asociaciones profesionales de los químicos es un proceso que está ligado indisolublemente a las instituciones formadoras de los químicos y a sus órganos de expresión intelectual (Knight y Kragh, 1998).

⁵ Adolfo P. Castañares fue originario de Tabasco y sus primeros estudios los realizó en el Colegio Soriano de Tacubaya, ingresó a la Escuela Nacional Preparatoria, en 1897. Realizó sus estudios de farmacéutico en la Escuela Nacional de Medicina, en 1902. Posteriormente fue pensionado por la Secretaría de Instrucción Pública y Bellas Artes para estudiar los métodos de enseñanza y la organización de los laboratorios de química, en 1904. Visitó las Universidades de París, Viena, Londres y Roma. Asimismo, realizó estudios en el Chemische Hochschule de Charlottenburg de Berlín, graduándose, en 1908. A su regreso a México fue subdirector del IMN, químico inspector y analizador del Consejo Superior de Salubridad. Profesor en la ENP, Escuela Normal de Maestros, Escuela Nacional de Altos Estudios, Escuela Nacional de Medicina, Colegio Militar, Facultad de Ciencias Químicas. Director de la Fábrica de pólvora y miembro de la Sociedad Farmacéutica Mexicana, entre otras actividades (AHUNAM, Expediente académico Adolfo P. Castañares, 224/132/284).

⁶ *El Imparcial*, 24 de septiembre, 1908

⁷ La carrera de Químico se instituye en la Facultad de Química y Farmacia y Escuela Prácticas de Industrias Químicas, hoy Facultad de Química de la UNAM, en 1926 (AHUNAM, Fondo Escuela Nacional de Ciencias Químicas, caja 3, Exp. 52, f. 1).

⁸ *El tiempo*, febrero, 1910.

⁹ Hiti se asoció con Adolfo P. Castañares y Ricardo Caturegli para establecer un laboratorio de Análisis químico (Cárdenas, 2020: 2010).

¹⁰ La incorporación de investigadores extranjeros se debió a que el gobierno de Porfirio Díaz se caracterizó por desarrollar la industria minera, la extracción del petróleo y un sistema ferroviario a partir de la inversión extranjera, ya que los inversionistas traían a algunos de sus investigadores de sus países de origen (Ceceña, 1970:52).

archivero: Manuel M. Urbina; como vocales: Ricardo Caturegli, L. Mc. Cornell Sanders, Emilio del Razo y Mariano Lozano y Castro (Sociedad Química de México, 1910:3).

La SQM estuvo conformada por socios activos y honorarios. Los primeros podían ser residentes y corresponsales. Para ser socio residente era requisito haberse dedicado a los estudios químicos y ser propuesto por dos socios activos. Los socios honorarios no debían exceder de diez y para su elección debían ser propuestos por escrito por seis socios activos por lo menos treinta días hábiles antes de la junta general de la SQM. Los socios activos deberán pagar una cuota de \$ 2.00 al tesorero de la Sociedad, por mensualidades adelantadas. Las reuniones de trabajo de la SQM serían de diversos tipos: sesiones ordinarias, juntas generales y una sesión solemne de clausura de trabajos de cada año (Sociedad Química de México, 1910: 5).

En este mismo año de 1910 se fundó la Universidad Nacional de México y al año siguiente se desarrollarían las festividades del Centenario de la Independencia de México, al tiempo que algunos sectores de la sociedad mexicana manifestaban su descontento de la dictadura de Porfirio Díaz.

La Academia Central Mexicana de Jurisprudencia y Legislación, por su parte, convocó a las sociedades científicas a participar en el Concurso Científico y Artístico del Centenario para festejar el primer centenario de la proclamación de la Independencia Nacional, en diciembre de 1910. Ante tal acontecimiento se conformó una comisión organizadora del concurso que convocó a las sociedades científicas a reunirse y exponer sus temas con sus representantes respectivos. Las sociedades que respondieron ante tal convocatoria fueron: la Sociedad Científica "Antonio Alzate", la Sociedad Astronómica de México, la Sociedad Agrícola Mexicana, la Sociedad Mexicana de Geografía y Estadística, Asociación de Ingenieros y Arquitectos de México, el Instituto Médico Nacional, Sociedad Química Mexicana, Instituto Patológico Nacional, la Sociedad Farmacéutica Mexicana, el Ateneo de la Juventud, la Academia de Medicina de México, el Consejo Superior de Salubridad, el Instituto Bacteriológico, la Sociedad Mexicana de Estudios Pedagógicos y la Sociedad Médica del Hospital General, entre otras. Las exposiciones de los temas fueron los primeros meses de 1911 (Academia Central Mexicana de Jurisprudencia y Legislación, 1910).

En el discurso inaugural de los festejos conmemorativos, el presidente de la comisión, el Lic. Jorge Vera, enfatizó que los trabajos debían mostrar los progresos científicos en cada campo disciplinario, puntualizando que cada autor hiciese un inventario de los conocimientos científicos y de las concepciones estéticas del alma mexicana durante la última centuria, en el sentido de acumular los materiales de la enciclopedia nacional. Así, el análisis histórico servirá para establecer la "ley de nuestro desenvolvimiento, los periodos de avance, los de retrocesos y los de reposo, el análisis de los métodos empleados de cada descubrimiento que haya sido local o importada" (Vera, 1911).

Las conferencias de cada sociedad científica se realizaron entre los meses de enero y febrero de 1911. El farmacéutico Antonio

Iriarte fue el representante de la Sociedad Farmacéutica Mexicana. Su tema fue "Evolución de la farmacia en México". Durante su ponencia hizo una reseña de la cátedra de Farmacia desde el Establecimiento de Ciencias Médicas en 1833, inicialmente impartida por José Vargas con la ayuda de algunos agregados como Leopoldo Río de la Loza o José María Bustillos, entre otros. El Prof. Vargas la impartió hasta su muerte en 1875. Más tarde al cuerpo docente se integraron José D. Morales, Víctor Lucio y Juan Manuel Noriega. En estos años hace notar la importancia de incorporar la asignatura de *Bacteriología* a la carrera de farmacia, y la conveniencia de analizar la posible independencia de la carrera de Farmacia de la de Medicina y de reorganizar la primera en dos: farmacia y química. Según el parecer docente, el farmacéutico era un profesionista que prestaba servicios a la sociedad (Iriarte, 1911).

Como hemos dicho, el representante de la Sociedad Química Mexicana fue Adolfo P. Castañares, quien en la inauguración presentó el tema "Evolución de la Química en México". Durante su exposición planteó una reseña de cómo la química se consolidó como una ciencia, explicando el fenómeno de la combustión a través de la teoría del flogisto y describiendo los estudios de Scheele y Priestley sobre el oxígeno, mismos que dieron pauta para que A. Lavoisier explicara el fenómeno de la combustión y estableciera el principio de la conservación de la materia a finales de siglo XVIII. Además, Castañares citó en su discurso la discusión entre Berthollet y Proust en relación a la ley de las proporciones definidas y la ley de las proporciones múltiples y el texto de J. Dalton, *Nuevo Filosofía Química*, en el que había expuesto los postulados de su teoría atómica (Castañares, 1911).

Durante la lucha armada de la Revolución Mexicana, la Sociedad Científica "Antonio Alzate" convocó al Primer Congreso Científico Mexicano, celebrado en 1913. Para tal efecto, el presidente Alfonso Pruneda y el vicepresidente Alfonso L. Herrera organizaron diferentes secciones Filosofía; Ciencias Físicas (que incluían la Física, la Química y la Físico-química); las Ciencias Naturales: Mineralogía, Petrografía, Geología; Paleontología; Meteorología y Magnetismo terrestre; Botánica; Zoología; Antropología y Etnología; Biología-plasmogénica; Ciencias Aplicadas: Medicina y Farmacia; Minería; Agricultura; Ingeniería Civil; Ingeniería Militar y Naval; y Arquitectura. Cabe destacar que en dicho evento no hubo trabajos sobre química (Sociedad Científica "Antonio Alzate", 1913).

No se conocen los trabajos sobre la Sociedad Química Mexicana ni el contenido de su órgano de expresión intelectual entre 1911 y 1925, pero parece ser que dejó de funcionar después de su fundación (Schifter, et al, 2016:77).

En agosto de 1926 un grupo de académicos y profesionales de la Química fundaron una nueva sociedad cooperativa a la que nombraron "Sociedad Química Mexicana" (SQM) (García, 1927:1), abriéndose una nueva etapa del asociacionismo de los químicos en México.

Conclusiones

La génesis y el desarrollo de las asociaciones profesionales de los químicos es un proceso ligado indisolublemente a las instituciones formadoras de los químicos y a sus órganos de expresión intelectual. El caso particular de México fue un proceso que gestado durante la segunda mitad del siglo XIX con la formación de los primeros farmacéuticos egresados de la carrera de Farmacia de la Escuela Nacional de Medicina; este primer grupo de farmacéuticos fundó la Sociedad Farmacéutica Mexicana y su órgano de expresión intelectual, la revista *La Farmacia*, en el que expresaban los problemas del ejercicio profesional. En las diversas generaciones de farmacéuticos destacados podemos mencionar desde Leopoldo Río de la Loza y Alfonso Herrera, hasta Roberto Medellín, Adolfo P. Castañares y Ricardo Caturegli, por supuesto pasando por otros farmacéuticos destacados, como Gumesindo Mendoza, José María Bustillos, Andrés Almaraz y Juan Manuel Noriega; así lo muestra la noticia del diario *El Imparcial* de 1908, la cual muestra una pintura de los “químicos” (farmacéuticos, corregimos) más sobresalientes del primer siglo mexicano.

El diario *El Tiempo*, narró la reunión fundacional de la Sociedad Química Mexicana de 1910 en la que se establecieron el objeto (cultivar e impulsar el desarrollo de la química y la industria) y la organización de esta sociedad. La SQM participó en el Concurso Científico y Artístico del Centenario en diciembre de 1910 con la conferencia “Evolución de la Química en México”. No se conoce de la participación de la SQM en el Primer congreso Científico Mexicano organizado por la Sociedad Científica “Antonio Alzate”. Es probable que la escasa comunidad de farmacéuticos y los acontecimientos de la Revolución Mexicana influyeran en el desistimiento de la participación de la SQM en actividades académicas. También, hay que decir que en estos años aún no había una institución donde se formaran profesionalmente los químicos en México. Estos profesionales se reorganizarían finalmente como una nueva SQM hasta 1926.

Referencias

1. Academia Central Mexicana de Jurisprudencia y Legislación. (1910). Programa de un grupo de Asociaciones é Institutos Científicos y Artísticos de la República Mexicana. México:Tip. De la Vda. DE F. Díaz de León, Sucs.
2. Aceves, P. y Martínez, S. (2010). Un pequeño ejército para la nación mexicana: los nuevos profesionales químicos (1916-1931). En Ruiz, R.; Argueta, A y Zamudio, G. (coord.). *Otras armas para la Independencia y la Revolución. Ciencias y humanidades en México*. México: FCE/UNAM y UMSNH y UAS.
3. Azuela, L. F. (1996). *Tres Sociedades Científicas en el Porfiriato*. México: Sociedad Mexicana de Historia de la Ciencia y la Tecnología, Universidad Tecnológica de Nezahualcóyotl e Instituto de Geografía. UNAM.
4. Castañares, A. (1911). *Evolución de la química en México*. México: Tip. Vda. De F. Díaz de León, Sucs.
5. Cárdenas, J. M. (2020). La importancia de la química en la modernización de las escuelas nacionales de la ciudad de México en el siglo XIX. (Maestría) Posgrado en Filosofía de la Ciencia, UNAM.
6. Ceceña, J. L. (1970). *México en la órbita imperial*. México: Ediciones El Caballito.
7. García, T. (1927). *Revista Química*. Sociedad Química Mexicana, vol. I, núm. 1, México.
8. Iriarte, A. (1911). *Evolución de la Farmacia en México*. México: Tip. Vda. De F. Díaz de León, Sucs.
9. Izquierdo, J. (1955). *La primera casa de las ciencias en México*. México: Ediciones ciencia.
10. Knight, D, Kragh, H. (1998). *The making of the chemist. The social history of chemistry in Europe, 1789-1914*. United Kingdom: Cambridge University Press.
11. Lemoine, E. (1970). *La Escuela Nacional Preparatoria en el periodo de Gabino Barreda 1867-1878*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
12. Martínez, S, Aceves, P. y Morales, A. (2007). Una nueva identidad para los farmacéuticos: la Sociedad Farmacéutica Mexicana en el cambio de siglo (1980-1919). *Dynamis*. 27, 267-285.
13. Méndez, J. M. C., & Lara, M. D. L. P. R. (2021). Primeras Asociaciones de Química en México. *Boletín de la Sociedad Química de México (Bol. Soc. Quim. Mex.)*, 23.
14. Ortiz, M. (2002). *Las tesis de Farmacia del siglo XIX mexicano, Biblioteca de Historia de la Farmacia*. México: UAM-Xochimilco.
15. Ramos-Lara, M. P. (2018). *La Escuela Nacional Preparatoria. Un sistema complejo adaptativo*. CEIICH-UNAM: México.
16. Río de la Loza, M. (1890a). *Farmacia. La Farmacia*. I, 5.
17. Río de la Loza, M. (1890b). De la autonomía de la farmacéutica. *La Farmacia*, Tomo I (1), 126-129.
18. Schifter, L. y Aceves, P. (2016). Los farmacéuticos y la química en México (1903-1919): prácticas, actores y sitios. *Estudios de Historia Moderna y Contemporánea de México*, 51 (2016), 72-92.
19. Sociedad Química Mexicana. (1910). *Estatutos de la Sociedad Química de México*. México: Tip. Guerrero Hermanos.
20. Sociedad Científica “Antonio Alzate”. (1913). *Primer Congreso Científico Mexicano*. México: Imprenta del Museo Nacional de Arqueología, Historia y Etnología.
21. Vera, J. (1911). *Discurso inaugural del Concurso Científico y Artístico del Centenario*. México: Tip. de la Vda. de F. Díaz de León.

Influencia del ácido sulfhídrico y el ácido acético en la corrosión de testigos de acero bajo carbono en salmuera nace 1d182 por el método de la rueda

José C. De la Cruz Morales¹, Verence Morales Bajío¹, Liliana J. Cosmes López^{1,2}, Jesús Torres Calderón^{1,2}, Román Cabrera-Sierra^{1,2,*}

RESUMEN

Se analiza la influencia del ácido acético en la preparación de la salmuera NACE ID182 en presencia de ácido sulfhídrico la velocidad de corrosión de cupones de acero bajo carbono, empleando un evaluador dinámico, equipo de la rueda. Las pruebas realizadas, utilizaron una relación en volumen de 80:20 salmuera – keroseno, a 60 °C y 24 horas. En presencia de ácido sulfhídrico, se determinaron los valores más bajos de pérdida de peso y velocidad de corrosión, correspondiendo a las salmueras I y II; mientras que en las salmueras III y IV, estos parámetros se incrementaron notablemente, probablemente debido a la presencia de ácido acético. Este último, disminuye el pH de las soluciones, favoreciendo la oxidación del acero y su ampollamiento durante su exposición.

Palabras clave: Método de la rueda, NACE ID182, H₂S, Corrosión.

ABSTRACT

Weight loss and corrosion rates of carbon steel coupons immersed in NACE ID 182 brine in the presence of hydrogen sulfide and acetic acid were evaluated using the wheel test method; these corrosion tests were performed using a brine – kerosene ratio 80-20 % vol., 60 °C and 24 h. Minor weight loss and corrosion rates were measured in the presence brines I and II (comprising H₂S), while in brines III and IV (also containing CH₃COOH), these parameters notably increased. As the pH decreased by adding acetic acid, the oxidation of the steel was favored during its immersion. It is important to note that a blistering damage was observed on the steel surfaces in the presence of acetic acid (brines III and IV).

Key words: Wheel test method, NACE ID182, H₂S, Corrosion.

INTRODUCCIÓN

La corrosión interior en ductos enterrados se debe, principalmente, a la fase acuosa (llamada salmuera) transportada junto con el hidrocarburo, cuya corrosividad se incrementa en presencia de gases como: ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂), así como de sedimentos, flujo, acidez, entre otros, lo que favorece diferentes escenarios de corrosión que pueden coexistir en diversas secciones de un mismo ducto (Pemex, 2009). Como parte de la protección interior, se dosifican inhibidores de corrosión, los cuales tienen la finalidad de formar una película semiprotectora a nivel superficial por la interacción del inhibidor con el acero; generalmente de tipo fílmico (de alta persistencia) y formulados a base de aminas o amidas (Hausler, 1972). La eficiencia o efectividad de estos inhibidores se evalúa a nivel laboratorio, empleando diferentes métodos de prueba como: *Método de la Rueda* (NACE ID182, 2017), *Cilindro Rotatorio* y *Electrodo de Cilindro Rotatorio* (ASTM G185, 2020) y *Jaula Rotatoria* (ASTM G184 2020), para

simular diferentes escenarios de corrosión. En el caso particular de la empresa estatal Petróleos Mexicanos (PEMEX), previo a su aceptación y dosificación en campo, se establece una eficiencia mínima de inhibición del 90 % en cualquiera de las concentraciones de 5, 10, 25 y 50 mg/L (Pemex, 2009).

De los métodos mencionados, la prueba requerida con mayor frecuencia es el de la Rueda (NACE ID182, 2017), la cual establece que el montaje experimental se realiza en tres etapas y sólo al inicio se agrega el inhibidor. En la segunda etapa, se retiran los cupones de acero y son inmersos al medio corrosivo sin el inhibidor por un periodo de una hora, para eliminar el excedente de inhibidor; finalmente, en una tercera etapa los cupones son expuestos en salmuera fresca por un período de tiempo determinado (24 a 72 horas), con el fin de evaluar la persistencia de la película protectora. Al término de la prueba, los cupones se someten a un procedimiento de limpieza químico-mecánica para eliminar los productos de corrosión formados (ASTM G1, 2017) y se registran los valores de pérdida de peso tanto en ausencia de inhibidor (blancos) como en presencia del mismo. A partir de estos resultados se determinan la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición a diferentes concentraciones.

Pese a que es un método de evaluación ampliamente utilizado por diferentes laboratorios de pruebas que constantemente determinan la eficiencia y/o la selección de inhibidores de corrosión, la forma de introducir el ácido sulfhídrico en la salmuera es diferente. En la Norma NACE ID182 2017, el H₂S se genera *in situ* por la reacción entre el ácido acético (CH₃COOH) y sulfuro de sodio nanohidratado (Na₂S·9H₂O), con el inconveniente de que este reactivo tiene que encontrarse en forma fresca o reciente, debido a que fácilmente adsorbe humedad y puede disminuir su actividad con el tiempo de uso (a esto se le llama envejecimiento), disminuyendo la cantidad de ácido sulfhídrico que pueda ser formado. De esta manera, algunos laboratorios de pruebas han adoptado la introducción de este gas en la salmuera, empleando un sistema externo donde el ácido sulfhídrico se genera por la reacción de un sulfuro de hierro (FeS) y ácido clorhídrico concentrado HCl (De la Cruz, 2017-2018); de forma adicional, en algunos casos se adiciona el ácido acético y/o solo a un pH de 3.5.

Con la finalidad de analizar la influencia del ácido acético y homologar el montaje experimental, se realizaron estudios de corrosión empleando el evaluador dinámico. El montaje

¹Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Corrosión del Departamento de Metalurgia y Materiales, ESIQIE, UPALM.

²Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE, UPALM.

*rcabrerass@ipn.mx

experimental se realizó en una sola etapa, utilizando las siguientes salmueras de prueba: I) salmuera NACE ID182 conteniendo aproximadamente 500 mg/L de H₂S, generado *in situ* por la reacción del CH₃COOH y Na₂S·9H₂O, II) salmuera NACE ID182 conteniendo de 500 a 600 mg/L de H₂S, III) salmuera NACE ID182 en presencia de CH₃COOH (aproximadamente 81.93 mg/L, pH 3.5) y en presencia de 500 a 600 mg/L de H₂S y IV) salmuera NACE ID182 en presencia de CH₃COOH (1700 mg/L) y 500 a 600 mg/L de H₂S; cabe mencionar que en las soluciones II, III y IV, el ácido sulfhídrico se genera de forma externa para posteriormente suministrarse a la salmuera de prueba. Estas pruebas de corrosión se realizaron empleando un evaluador dinámico a velocidad constante (30 – 32 rpm), con una relación en volumen de 80:20 de salmuera – keroseno, a una temperatura de 60 °C, durante 24 horas y en ausencia de inhibidor de corrosión (blancos).

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando cupones de acero al carbono SAE 1010 de forma rectangular (norma SAE -Society of Automotive Engineers-) suministrados por Control 5 S.A. de C.V., con especificaciones de 2 plg x 3/8 plg x 0.009 plg (área 1.54275 plg²); los cuales presentaron una superficie libre de grasa y humedad. Estos cupones son identificados y pesados ($w_{inicial}$) en una balanza analítica marca Mettler Toledo modelo XSE204 con una precisión de 0.1 mg, la cual se encuentra calibrada por un laboratorio certificado ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Es importante mencionar que, se emplearon seis cupones nuevos por condición estudiada.

Preparación de salmuera NACE en medio amargo

La composición química de la salmuera NACE ID182 es: 9.62 % Cloruro de Sodio (NaCl), 0.305 % Cloruro de Calcio (CaCl₂), 0.186 % Cloruro de Magnesio hexahidratado (MgCl₂·6H₂O) y 89.89 % de agua destilada. Enseguida se burbujea Nitrógeno (N₂) durante 30 minutos, para desplazar el oxígeno (O₂) disuelto y, finalmente, se agrega sulfito de sodio (Na₂SO₃, 4 mg/L) para secuestrar las trazas de oxígeno. Los reactivos utilizados son grado analítico. El pH inicial de la salmuera fue de 6.25. A partir de esta salmuera, los medios corrosivos se prepararon de la siguiente manera: Solución I) se adicionan 1 700 mg/L de CH₃COOH glacial (pureza 99 %) y 3 530 mg/L de Na₂S·9H₂O (pureza 98 %), para generar una concentración de 526 mg/L de H₂S; Solución II) este gas corrosivo se genera externamente y se introduce a la salmuera una [H₂S] de 562 mg/L, es decir NO se adiciona ácido acético ni sulfuro de sodio; Solución III) se adiciona un volumen de 0.080 mL de CH₃COOH, para obtener un pH de 3.5 y se introduce una [H₂S] de 583 mg/L y Solución IV) se adicionan 1 700 mg/L de CH₃COOH y se introduce una [H₂S] de 583 mg/L. La concentración de H₂S utilizada en las soluciones II, III y IV están basados en la norma NRF-005-PEMEX-2009, donde se indica una variación de 500 a 600 mg/L. La sulfhidración de estos medios se logra al introducir una corriente de H₂S, generada a partir de la reacción de un sulfuro de hierro comercial (FeS) con HCl y la concentración de H₂S indicada en las salmueras I a IV, se determinó yodimétricamente, mayores detalles se describen en la siguiente referencia (De la Cruz, 2017-2018). Con la finalidad de simular la fase hidrocarburo en las pruebas realizadas, se dispuso de keroseno deodorizado grado reactivo; previo a su uso, se efectuó un proceso de filtración con carbón activado con el fin de

eliminar posibles trazas de inhibidor. El evaluador dinámico que se empleó fue diseñado y comercializado por la empresa Control 5 S.A. de C.V., el cual consta de una unidad giratoria con velocidad de rotación mecánica de 30 a 32 (rpm), control de temperatura y un carrusel con capacidad de 52 botellas dentro de una cámara hermética para mantener constante la temperatura.

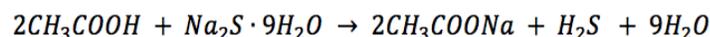
Las soluciones de prueba fueron preparadas en el siguiente orden: keroseno, salmuera (medio amargo), empleando una relación en volumen de salmuera – keroseno 80-20; enseguida se adiciona el cupón de acero, previo al sellado de las botellas, se burbujea Nitrógeno (N₂) con el objetivo de mantener una atmósfera inerte en el espacio vacío de las botellas. El volumen que se empleó fue de 180 mL y el tiempo de prueba fue de 24 horas a una temperatura de 60 °C. Terminadas las pruebas de corrosión, la limpieza química de los cupones se realiza introduciéndolos en alcohol isopropílico, posteriormente a una solución de ácido clorhídrico inhibido (2 g de Trióxido de antimonio (Sb₂O₃) y 5 g de Cloruro estano (SnCl₄) por cada 100 mL de HCl concentrado) por un período de uno a cinco minutos a temperatura ambiente, seguido por una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) al 10 % y finalmente se realiza un lavado mecánico (ASTM G1, 2017), empleando un corcho de hule, detergente neutro y agua. Finalmente se realiza el pesado de los cupones (w_{final}), utilizando la balanza analítica Mettler Toledo Modelo XSE204 ya mencionada con una resolución de 0.0001 g.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de analizar los resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de los cupones de acero, expuesto a los diferentes medios corrosivos, a continuación, se describen los equilibrios ácido – base para cada salmuera y el cálculo del pH teórico (pH_{teórico}). Cabe mencionar que este último influye de manera importante en la oxidación del acero, cuando la concentración de H₂S en los medios corrosivos es similar.

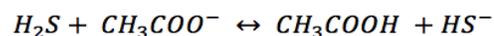
SALMUERA I

Para el primer medio, se tiene la siguiente reacción:



De acuerdo a la Norma NACE ID182 se espera que esta reacción se lleve a cabo de manera eficiente, llevando consigo la formación de 500 mg/L de H₂S. Sin embargo, durante la preparación de la salmuera, no se logró cuantificar esta cantidad de H₂S, por lo que fue necesario adicionar una cantidad mayor de Na₂S·9H₂O hasta alcanzar una concentración de 526 mg/L (Salmuera I). Esta variación en la cantidad de sulfuro agregado, podría deberse a los inconvenientes mencionados anteriormente, como las condiciones de conservación del reactivo y evitar en lo posible su hidratación.

Por otro lado, es importante mencionar que la formación tanto del H₂S como del acetato de sodio (CH₃COONa), pueden presentar la siguiente reacción de neutralización (Yañez-Sedeño Orive, 2003):



La constante de equilibrio de esta reacción está determinada por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[CH_3COOH][HS^-]}{[H_2S][CH_3COO^-]} = \frac{10^{-7}}{10^{-4.8}} = 10^{-2.2}$$

Realizando un balance de masa, se obtiene la ecuación 1:

$$\frac{x^2}{([H_2S]-x)([CH_3COO^-]-x)} = 10^{-2.2} \quad (1)$$

En esta ecuación la variable x está relacionada con la concentración del ácido acético $[CH_3COOH]$ y el ion bisulfuro $[HS^-]$ formados en la reacción; mientras que las concentraciones iniciales del $[H_2S]$ y $[CH_3COO^-]$, se indican en la tabla I. La solución de la ec. 1, permite calcular el valor de x , la cual es igual a la $[CH_3COOH] = [HS^-] = 0.001536$ M; a partir de este resultado se pueden determinar las concentraciones finales de $[H_2S]_f$ y $[CH_3COO^-]_f$. Para el primer caso, la $[H_2S]_f = 0.0155 - 0.001536 = 0.01396$ M y $[CH_3COO^-]_f = 0.0283 - 0.001536 = 0.02676$ M.

Con base en estos resultados y empleando el equilibrio de la disociación del CH_3COOH , se puede determinar la $[H^+]$ y el $pH_{teórico}$ de la salmuera I, como se indican en las ecuaciones 2, 3 y 4:

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4.8} \quad (2)$$

$$[H^+] = \frac{10^{-4.8} \times [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (3)$$

$$pH = -\log[H^+] \quad (4)$$

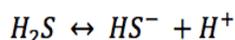
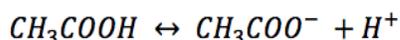
SALMUERA II

A diferencia del medio anterior, la sulfhidración de la salmuera II se realizó mediante un sistema externo, por lo que no se empleó ácido acético ni sulfuro de sodio; de esta manera, considerando la formación de H_2S como ácido débil, se puede determinar un $pH_{teórico}$ de acuerdo a la ecuación 5 (Yañez-Sedeño Orive, 2003):

$$pH = \frac{pK_a - \log[H_2S]}{2} \quad (5)$$

SALMUERAS III y IV

Para los medios III y IV, se consideró la adición por separado de CH_3COOH y H_2S , los cuales presentan las siguientes reacciones de disociación (Yañez-Sedeño Orive, 2003):



De acuerdo a estas reacciones, la acidez proviene por efecto

del ion común (H^+) y principalmente se debe a la disociación del CH_3COOH , debido a que presenta el mayor valor de pK_a . Para calcular la $[H^+]$ proveniente del ácido acético, se emplea la siguiente ecuación 6

$$[H^+]_{CH_3COOH} = \sqrt{[CH_3COOH] \times K_{a_{CH_3COOH}}} \quad (6)$$

Donde: $[CH_3COOH]$ es la concentración de ácido acético (según los medios III y IV, ver Tabla I), expresado en molaridad y K_a se refiere a su constante de acidez ($K_{a1} = 1.5849 \times 10^{-5}$).

Para determinar la $[H^+]$, provenientes del H_2S , se utiliza la ecuación 7 (Yañez-Sedeño Orive, 2003):

$$10^{-7} = \frac{[H^+]_{H_2S} \times ([H^+]_{CH_3COOH} + [H^+]_{H_2S})}{[H_2S] - [H^+]_{H_2S}} \quad (7)$$

Donde: $[H^+]_{H_2S}$ se debe a la concentración de protones proveniente de la disociación del H_2S y la $[H_2S]$ se refiere a su concentración inicial (ver Tabla I).

De acuerdo a la ecuación 7, y empleando los resultados de $[H^+]_{CH_3COOH}$ empleando las dos concentraciones de ácido acético, se puede determinar la $[H^+]_{H_2S}$ en cada caso. Estos resultados son: 1.07×10^{-5} M (Salmuera III) y 2.6×10^{-6} M (Salmuera IV).

A partir de estos resultados se puede determinar la $[H^+]_{total}$ y el cálculo de $pH_{teórico}$ de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9:

$$[H^+]_{Total} = [H^+]_{CH_3COOH} + [H^+]_{H_2S} \quad (8)$$

$$pH = -\log[H^+]_{Total} \quad (9)$$

Los resultados de $pH_{teóricos}$ y $pH_{experimentales}$ para las salmueras I, II, III y IV, se indican en la Tabla I, así como los datos de concentración de H_2S , CH_3COOH y CH_3COO^- . Se puede observar que los valores de pH determinados experimentalmente son menores a los determinados de forma teórica; la diferencia es de 0.33 a 0.58 unidades de pH para los medios II, III y IV y 0.84 unidades de pH para el medio I. Se podría considerar que estas variaciones en pH son aceptables, dado que se ha tratado de describir los equilibrios ácido – base en salmueras con alta salinidad, cuyos valores de pK_a utilizados, no fueron los más correctos para este tipo de soluciones acuosas.

En cuanto a las cuatro salmueras se esperaría que la corrosividad y velocidad de corrosión, fueran semejantes, debido a la similitud en composición química incluyendo la $[H_2S]$; sin embargo, observando el parámetro de pH, parecería que los medios III y IV son los más

Tabla I. Resultados de concentración de H_2S , CH_3COOH , CH_3COO^- y pH de las diferentes salmueras evaluadas.

	H_2S , M	CH_3COOH , M	CH_3COO^- , M	pH teórico	pH exp
Salmuera I	0.0155	0	0.0283	6.04	5.2
Salmuera II	0.0165	0	0	4.39	4.05
Salmuera III	0.0171	0.0014	0	3.79	3.46
Salmuera IV	0.0171	0.0283	0	3.17	2.59

NOTA: $pK_a H_2S = 7$; $pK_a CH_3COOH = 4.8$

ácidos lo que podría influir en la pérdida metálica de los cupones de acero y por ende su velocidad de corrosión. De las diferentes salmueras, el medio IV es el que presenta mayor contenido de ácido acético, menor pH y probablemente mayor corrosividad.

En la Tabla 2, se presentan los resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de cupones corrosimétricos expuestos en los diferentes medios amargos, empleando el evaluador dinámico. En esta tabla, se puede observar que la pérdida de peso en cada solución, se encuentran en el mismo orden de magnitud, despreciando únicamente el indicado en rojo, considerando que fue el dato que presenta mayor diferencia en una media aritmética y por ello fue omitido en los cálculos.

Como puede observarse, en el medio I, se obtiene los menores valores de pérdida metálica de los aceros variando en un intervalo de apenas 3.7 a 4.3 mg; para el medio II, éstos varían de 15.8 a 17.1 mg, seguido por los medios III y IV, incrementándose de 21.6 a 24.2 y 41.9 a 48.1 mg, respectivamente. En la evaluación de inhibidores de corrosión, la pérdida de peso de los cupones corrosimétricos utilizados como blancos son muy importantes para determinar su eficiencia, considerando que se comparan con la pérdida de peso en presencia de inhibidor como se indica en la siguiente ecuación (NACE ID182, 2017):

$$\%EI = \frac{(CR_{bco} - CR_{inh})}{CR_{bco}} \times 100 = \frac{(\Delta W_{bco} - \Delta W_{inh})}{\Delta W_{bco}} \times 100 \quad (10)$$

Donde:

DW_{bco} es la diferencia de pesos promedio de los cupones corrosimétricos inmersos en salmuera NACE sin inhibidor, g.

Tabla 2. Resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de cupones corrosimétricos expuestos a diferentes salmueras corrosivas, empleando el evaluador dinámico.

	Peso inicial, g	Peso final, g	Diferencia de peso, g	Velocidad de corrosión, mpa	Velocidad de corrosión promedio, mpa
SALMUERA I	0.8476	0.8439	0.0037	6.8	6.982
	0.8522*	0.8505*	0.0017*		
	0.8524	0.8490	0.0034	6.25	
	0.8527	0.8489	0.0038	6.98	
	0.8369	0.8331	0.0038	6.98	
SALMUERA II	0.8671	0.8628	0.0043	7.90	30.20
	0.8563	0.8400	0.0163	29.96	
	0.8632	0.8474	0.0158	29.04	
	0.8645	0.8474	0.0171	31.43	
	0.8663	0.8499	0.0164	30.14	
SALMUERA III	0.8537	0.8375	0.0162	29.77	42.21
	0.8530	0.8362	0.0168	30.87	
	0.8541	0.8307	0.0234	43.00	
	0.8492	0.8272	0.0221	40.62	
	0.8554	0.8316	0.0238	43.74	
SALMUERA IV	0.8533	0.8306	0.0227	41.72	82.79
	0.8534	0.8292	0.0242	44.47	
	0.8669	0.8453	0.0216	39.70	
	0.8555	0.8074	0.0481	88.40	
	0.8565	0.8121	0.0444	81.60	
SALMUERA IV	0.8535	0.8065	0.0470	86.38	82.79
	0.8527	0.8108	0.0419	77.00	
	0.8520	0.8082	0.0438	80.49	
SALMUERA IV	0.8528	0.8077	0.0451	82.88	

* Nota: El valor marcado en rojo no fue considerado para obtener el resultado promedio de pérdida de peso.

DW_{inh} es la diferencia de pesos promedio de los cupones corrosimétricos inmersos en salmuera NACE con inhibidor, g.

La importancia de esta ecuación está asociada con los valores de pérdida de peso en ausencia de inhibidor de corrosión (DW_{bco}), bajo las diferentes condiciones de prueba.

Para alcanzar una eficiencia mayor al 90 % (ecuación 10), como lo establece la normativa de PEMEX, 2009, la pérdida de peso promedio de los cupones en presencia de inhibidor debe ser máximo el 10 % de lo obtenido en los blancos. De lo anterior, es importante mencionar los resultados obtenidos en la salmuera I, debido a que, en presencia de inhibidor, la pérdida de peso promedio máximo debe ser 3.8 diezmilésima de gramo, requiriéndose el uso de una balanza analítica con mayor resolución, lo que podría explicar la complejidad y la falta de reproducibilidad en la evaluación de inhibidores de corrosión empleando esta técnica en la industria petrolera (NACE ID182, 2017). En cualquier caso, si se toma en consideración la dificultad de realizar el montaje experimental de la prueba y el factor humano, resulta imprescindible contar con una balanza analítica de alta precisión; la cual deberá encontrarse en perfectas condiciones físicas, ambiente controlado y respaldada por servicios de calibración por un laboratorio que cuente con certificación con dependencias como la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) y/o el Centro Nacional de Metrología (CENAM). En caso contrario, se promueve una mayor incertidumbre al obtener los resultados de eficiencia de un inhibidor. Esto es importante de mencionar, debido a que en la mayoría de las ocasiones la balanza analítica utilizada NO cuenta con estos estándares de calibración ofrecidos por un laboratorio acreditado ante la EMA, y las condiciones de instalación no son adecuadas.

A diferencia del medio I, cuando el proceso de sulfhidración se realiza de manera externa (por burbujeo), se observa que la oxidación del acero se incrementa hasta en un orden de magnitud, alcanzando valores accesibles de 16.43 mg (salmuera II). También se puede mencionar que la pérdida de peso incrementó, conforme el pH de las salmueras es menor (mayor volumen de ácido acético adicionado) y considerando que la concentración de H_2S es similar en todas las condiciones, se alcanzaron valores promedio de casi 23 y 45.1 mg, para las salmueras III y IV, respectivamente. Se podría establecer que los resultados obtenidos para las soluciones II, III y IV, son adecuados para llevar a cabo la evaluación de inhibidores de corrosión, minimizando los inconvenientes del método de prueba. Los resultados son congruentes, si se considera que a pH's más ácidos, se incrementa la solubilidad de los compuestos de hierro, principalmente sulfuros de hierro, los cuales precipitan y posterior a la prueba se dispersan en la fase de hidrocarburo.

Cabe mencionar que, la pérdida de peso está asociada con la velocidad de corrosión del acero en cada medio corrosivo, la cual se puede calcular empleando la siguiente ecuación:

$$CR = \frac{Kx\Delta W}{AxtxD} \quad (11)$$

donde:

CR es velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpa), K es una constante para homologar unidades. Esta constante tiene un valor de 22 mil 285, considerando 1 año = 365.25 días, 1 plg^3 es 16.39 cm^3 y un factor de mil para transformar a milésimas de pulgada por año; DW es la pérdida de peso en g ($w_{inicial} - w_{final}$),

A es el área del electrodo (1.54275 plg^2), t es el tiempo de prueba en días y D es la densidad del acero (7.86 g/cm^3).

Con base en los resultados obtenidos (ver tabla 2), se puede sugerir que el realizar el proceso de sulfhidración de manera externa, se obtienen mejores resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión, empleando el método de la rueda NACE ID182.

Otro factor importante de mencionar está relacionado con el daño superficial de los cupones, posterior a las pruebas de corrosión. En la Figura 1, se muestra las fotografías de cupones corrosimétricos, antes de ser expuestos a las salmueras de prueba (a), y posterior a las pruebas de corrosión (b-e). En esta figura se puede observar que para los medios I y II, la oxidación de los cupones es homogénea y menor debido a la opacidad de los cupones siendo mayor para el medio II, presentándose la formación de unas ampollas; mientras que para los medios III y IV, es más notorio el daño superficial, así como la formación de ampollas sobre toda la superficie de los cupones.

De la misma manera, se puede observar que la cantidad de ampollas y su tamaño se incrementan conforme el contenido de CH_3COOH en las salmueras es mayor, principalmente en los sistemas III y IV. En literatura especializada en el campo de la corrosión, es bien sabido que el ampollamiento del acero se debe a la absorción de hidrógeno atómico (H^0) formado superficialmente, debido a la reducción de iones H^+ y/o especies protonadas como el CH_3COOH y H_2S . Este hidrógeno se incorpora a la estructura del acero, lo que favorece su recombinación y la formación de hidrógeno molecular (H_2), provocando la formación de burbujas comúnmente relacionadas con el ampollamiento del material (Sosa, 2002). Con base en lo anterior y considerando las imágenes de los cupones parecería que el fenómeno de ampollamiento se favorece conforme el contenido de ácido acético es mayor; es decir, en presencia de este ácido, se incrementa la absorción del H^0 en la estructura del acero.

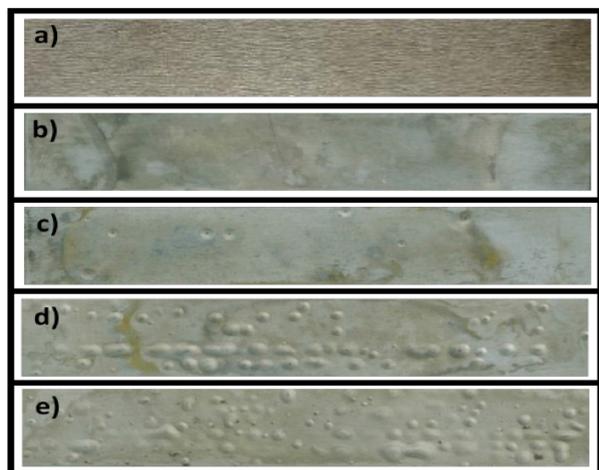


Fig. 1. Imágenes de cupones corrosimétricos de acero bajo carbono, a) antes de ser inmerso y posterior a la inmersión en las salmueras corrosivas: b) (Salmuera I), c) (Salmuera II), d) (Salmuera III) y e) (Salmuera IV).

Tomando en consideración el ampollamiento de los cupones en presencia de ácido acético, se recomienda realizar la evaluación de inhibidores de corrosión empleando las salmueras III o IV, debido

a que será importante determinar si el inhibidor disminuye este tipo de daño en el acero. Esto puede ser utilizado como otro criterio en la selección de inhibidores de corrosión comerciales, y evaluar su desempeño en la inhibición del ampollamiento del acero.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el proceso de corrosión de cupones de acero bajo carbono expuestos por 24 h a 60°C , empleando una relación en volumen de salmuera – keroseno de 80:20 % vol., utilizando el evaluador dinámico. Se evaluaron diferentes formas de suministrar ácido sulfhídrico (H_2S) en salmueras NACE ID182 (medios I y II) y diferentes concentraciones de ácido acético (CH_3COOH) en la misma salmuera (medios III y IV). De las diferentes salmueras evaluadas, se determinó que la pérdida de peso y velocidad de corrosión se incrementa, conforme se adiciona ácido acético e incrementando la acidez del medio. Desde el punto de vista práctico en cuanto a evaluación de inhibidores de corrosión, se sugiere emplear los medios II, III y IV, debido a los valores de pérdida de peso obtenidos en este estudio.

REFERENCIAS

1. **NRF-005-PEMEX-2009**. Protección interior de ductos con Inhibidores.
2. Hausler, R. H.; Goeller, L. A.; Zimmerman, R. P.; Rosenwald, R. H. Contribution to the filming amine theory: An interpretation of experimental results. *Corros.* **1972**, *28*, 7-16.
3. **NACE Publication ID182 (2017 Edition)**. Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications.
4. **ASTM G185-06 (Reapproved 2020)**^{e1}. Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode. ASTM International.
5. **ASTM G184-06 (Reapproved 2020)**^{e1}. Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage. ASTM International.
6. **ASTM G1-03 (Reapproved 2017)**^{e1}. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International.
7. De la Cruz, J. C.; Brito, A. de J.; Cariño, O. A., García Asiain, G.; Cabrera-Sierra R. Evaluación de velocidades de corrosión de cupones corrosimétricos en medio amargo, utilizando el evaluador dinámico. *Petroquímex* **2017** (28-33) y **2018** (20-26).
8. Yañez-Sedeño Orive, P.; Pingarrón Carrazón, J. M.; Manuel de Villena Rueda, F. J. Problemas resueltos de Química Analítica, Síntesis: Madrid, España; 2003; pp. 36 – 42. ISBN 978-84-975607-1-9
9. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; García, I.; Oropeza, M. T.; González, I. The role of different surfaces damages in corrosion process in alkaline sour media. *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1515-1528.

Hidrotratamiento de destilados y residuales del petróleo

Antonio Montalvo Robles², Nicolás Rodríguez Martínez^{*1}

Resumen

Las unidades de hidrotratamiento de destilados y residuales del petróleo en las refinerías juegan un papel importante en sus operaciones, tomando en cuenta su relevancia en la producción de los denominados Combustibles de Ultra Bajo Azufre (Ultra Low Sulfur Fuels -ULSF-, por sus siglas en inglés).

El texto se enfoca en describir las principales reacciones y variables operativas de las unidades de hidrotratamiento. Además, se presenta un procedimiento desarrollado por los autores para evaluar su desempeño, comparándolo con otro que aplican las compañías fabricantes de catalizadores, mostrando que existen similitudes entre ambos y destacando la importancia de realizar el monitoreo del desempeño de las unidades para lograr los resultados técnicos y económicos planeados por las refinerías.

Abstract

Distillate and residual hydrotreating or hydrodesulfurization (HDS) are currently key process units in refineries, taking in consideration their relevance in *Ultra Low Sulfur Fuels* (ULSF) production.

The paper focuses on describing the main reactions and operating variables of the hydrotreatment units. In addition, a procedure developed by authors is presented to evaluate their performance, comparing it to another applied by catalyst companies, showing that there are similarities between both and highlighting the importance of monitoring the performance of the units in order to achieve technical results as well as economic numbers expected by refineries.

Keywords: hydrotreatment, hydrodesulfurization, ULSF, liquid space velocity, hydrogen partial pressure

Introducción

No es posible concebir la operación de las refinerías actuales sin las unidades de hidrotratamiento o hidrodesulfuración (HDS) de destilados y residuales del petróleo, en razón de las exigencias de la producción de los denominados Combustibles de Ultra Bajo Azufre (conocidos en nuestro país como Gasolina GUBA y Diésel DUBA).

En un principio, estas unidades HDS tenían un valor marginal en las operaciones de las refinerías, debido a que la producción de gasolinas y diésel no tenían especificaciones muy restrictivas.

La primera unidad de hidrodesulfuración que se instaló en las refinerías se introdujo en 1950. Su servicio era el hidrotratamiento de las naftas primarias para reducir metales (plomo -Pb-, arsénico -As-, cobre -Cu-, y mercurio -Hg-), azufre (S) y nitrógeno (N₂). Estas naftas primarias eran usadas como materia prima de una planta reformadora de naftas (mediante el proceso *Platforming* patentado por la empresa *Universal Oil Products* -UOP-, por sus siglas en inglés). En razón de que el catalizador de esta unidad se fabricaba a base de platino (Pt), la presencia de los metales y los otros contaminantes de las naftas primarias lo envenenaban, provocando la pérdida de su actividad.

Hoy en día, tras más de 70 años de iniciar las operaciones de estas unidades, una refinería dispone de entre cuatro a seis unidades HDS, cuya función es eliminar diversos contaminantes de las naftas, destilados intermedios (gasolina, diésel y turbosina) y residuos de vacío (para la producción de combustibles residuales con bajo contenido de azufre).

En la industria de la refinación del petróleo, se han modificado y desarrollado los siguientes procesos, cuyo objetivo es reducir contaminantes de las corrientes destinadas a la producción de combustibles para el transporte; éstos son:

- ✓ **Hidrodesulfuración (HDS):** es la reducción del contenido de azufre, disminución parcial del nitrógeno, oxígeno y, en menor proporción, metales.
- ✓ **Hidrotratamiento (HDT):** es la reducción de azufre, nitrógeno, oxígeno, aromáticos, olefinas y metales (níquel, vanadio, arsénico).
- ✓ **Hidrocraqueo (HDC):** proceso que corresponde a un hidrotratamiento severo y la conversión de hidrocarburos más pesados (gasóleos) en gasolinas y diésel. Esta operación tiene el propósito de reducir los contaminantes e incrementar la producción de naftas, diésel y productos ligeros (propano, propileno, butano, butilenos y amilenos), éstos últimos se utilizan como carga a plantas de reformadoras de naftas, isomerizadoras de pentanos y hexanos, así como en unidades de alquilación.

Las principales reacciones que se llevan a cabo en estas unidades son:

1. Desulfuración o hidrodesulfuración: su objetivo es reducir compuestos de azufre (mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos).
2. Desnitrificación: se busca la disminución de compuestos nitrogenados (como el pirrol y la piridina, por citar algunos).
3. Desoxidación: reducción de hidrocarburos que contienen oxígeno en su molécula (como el fenol y los peróxidos).
4. Hidrogenación de cloruros, olefinas y aromáticos (eliminación de cloro contenido en los hidrocarburos, saturación de

¹Consultor independiente

²Academia de Ingeniería de México

*nico.rodriguezmartinez@gmail.com

olefinas y reducción parcial de compuestos aromáticos).

5. Hidrogenación de compuestos organometálicos (reducción de metales en hidrocarburos).
6. Reducción de compuestos polinucleares a través de su conversión y formación de carbón (coque) en la superficie del catalizador.

Antecedentes

Los procesos de hidrotratamiento o hidrodesulfuración, emplean un catalizador para realizar su función, además de hidrógeno y temperatura controlada. En estas condiciones se lleva a cabo la reducción de contaminantes presentes en las materias primas usadas para la producción de productos petrolíferos destinados al transporte de personas, bienes y servicios, así como de combustibles para la industria. Como se citó antes, el primer proceso para hidrodesulfurar corrientes del petróleo se desarrolló en los años 50. En las siguientes décadas, se patentaron diferentes procesos y catalizadores destinados a este servicio a nivel mundial y en la actualidad existen por lo menos de 4 a 6 unidades de este tipo con diferentes propósitos en una refinería.

Los términos hidrotratamiento, hidroprocesamiento, hidrocrackeo e hidrodesulfuración, se usan en la industria de la refinación del petróleo de manera flexible, ya que en estos procesos las reacciones de desulfuración y craqueo se llevan a cabo en forma simultánea.

La diferencia sustantiva entre el hidrocrackeo y el hidrotratamiento estriba en que el objetivo del primero es convertir la carga procesada en productos de menor rango o intervalo de ebullición. El segundo (hidrotratamiento) casi no modifica el intervalo de ebullición de los productos obtenidos, si no que estabiliza las materias primas alimentadas a través de la conversión de olefinas en parafinas, elimina o reduce elementos no deseables de la carga que procesa (como por ejemplo azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y trazas de metales, todos ellos indeseables en procesos corriente abajo en la refinería), al hacerlos reaccionar con hidrógeno.

Los catalizadores usados en estas unidades están formulados con un soporte y un metal que tienen una doble función; por un lado, el soporte tiene un carácter ácido que facilita el rompimiento de las moléculas de hidrocarburos, mientras que los metales llevan a cabo la función de hidrogenación y deshidrogenación de los hidrocarburos.

En el soporte se utilizan materiales amorfos, como el dióxido de silicio (SiO_2), el trióxido de aluminio (Al_2O_3), γ -Alúmina, γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 modificada y zeolitas (sílico-aluminatos). Por el lado de los metales, se usan cobalto (Co), níquel (Ni), molibdeno (Mo) (como disulfuro (MoS_2)) y tungsteno (W). Lo más comunes son el cobalto-molibdeno (conocidos coloquialmente como CoMo) y níquel-molibdeno (NiMo). El tungsteno (W) es de muy poco uso, en razón de su elevado precio.

El catalizador o catalizadores que se emplean en las unidades de hidrotratamiento, son seleccionados en función del tipo de carga que se procesa y la calidad del producto deseada. Las condiciones de diseño en las que opera la planta, así como los objetivos de la refinería en términos operativos (como el ciclo de vida del catalizador) y económicos.

Desarrollo del trabajo

Independientemente de los hidrocarburos que se procesen y de los contaminantes contenidos en éstos, las reacciones que

se llevan a cabo en las unidades de hidrotratamiento involucran la participación de hidrógeno con una alta pureza (mayor al 99 por ciento en mol). En las plantas de diseño antiguo, esta pureza alcanza valores menores al 95 por ciento y demandan un exceso de hidrógeno en las unidades.

La función del hidrógeno es romper la unión entre el carbono (C) y el contaminante, expresada como C-Z, donde C representa un átomo de carbono y Z el correspondiente de las sustancias que se desean eliminar (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, etc.), y suprimir el contaminante del hidrocarburo. Adicionalmente, los contaminantes no metálicos se separan en la forma de ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), ácido clorhídrico (HCl) y agua (H_2O), mientras que los metálicos (níquel, vanadio, arsénico, etc.), se depositan como metal sobre la superficie del catalizador, provocando la pérdida de su actividad (lo que se conoce como “envenamiento” del catalizador). **Las reacciones de este tipo, excepto la de los metales, reciben el nombre genérico de hidrogenólisis y todas son exotérmicas.**

La evaluación del desempeño del conjunto catalizador-unidad de hidrotratamiento, se sustenta en el monitoreo de las siguientes variables de proceso:

- Carga a procesar (naftas, turbosina, diésel, gasóleos, etc.). Su caracterización debe de incluir, entre otros, los siguientes parámetros: contenido de azufre (es deseable con la distribución por tipo de compuesto), nitrógeno (básico y total), aromáticos (mono, di y tri), olefinas, diolefinas, metales, cloruros (orgánicos, inorgánicos y HCl), densidad, curva o intervalo de destilación, índice de cetano (diésel y gasóleos) y porcentaje de la carga proveniente de procesos de “craqueo”.
- Hidrógeno de repuesto. Es necesaria la identificación de su composición (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , etc.), peso molecular, cloruros e impurezas.
- Consumo de hidrógeno y exotermicidad en los reactores.
- Disponibilidad de hidrógeno. Ésta se define como la relación de hidrógeno en el reactor, dividida por el consumo de hidrógeno en las reacciones. El resultado debe de ser mayor a 2.5 y se incrementa a mayor temperatura final de ebullición de la carga.
- Gas de purga. Es necesario conocer su composición (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , etc.) y peso molecular.
- Producto(s). Su caracterización debe de incluir el contenido de azufre (si es factible distribución por compuesto), nitrógeno (básico y total), aromáticos (mono, di y tri), olefinas y diolefinas, metales, densidad del producto (s), intervalo o rango de ebullición, índice de cetano (diésel y gasóleos).
- Condiciones de operación, se deben registrar la presión de operación del reactor, la presión parcial de hidrógeno, la temperatura del reactor (expresada como temperatura promedio del reactor, conocida como *Weight Average Bed Temperature* -WABT-, por sus siglas en inglés), el Espacio Velocidad Líquido por Hora (*Liquid Hourly Space Velocity* – LHSV- por sus siglas en inglés), el LHSV (se puede expresar en forma másica, identificado como WHSV, por sus siglas en inglés, *Weight Hourly Space Velocity*), la cantidad de carga líquida en volumen, los flujos de hidrógeno de reposición y de gas de purga, y la temperatura y presión en el separador de alta presión.

El manejo adecuado de todas y cada una de las variables descritas, permite tener control del desempeño del catalizador y la unidad, en el monitoreo de las reacciones de deshidro-(sulfuración, nitrogenación, metalización, oxigenación y aromatización), así como de la hidrogenación de olefinas, diolefinas y aromáticos.

En la figura 1, se muestra en forma esquemática el diagrama típico simplificado de una unidad de hidrodesulfuración.

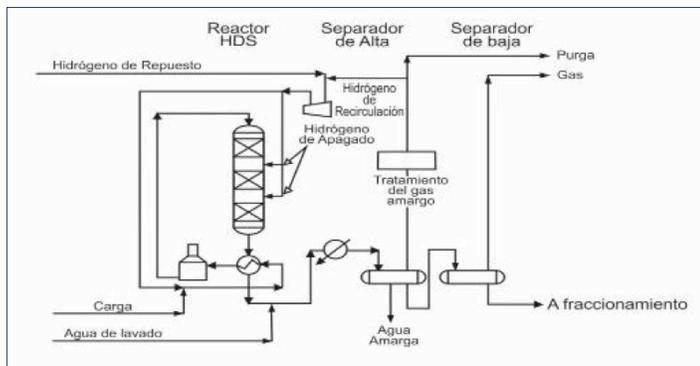


Figura 1. Diagrama típico simplificado de una hidrodesulfuradora

A continuación, se describe el proceso en forma resumida:

- i. La materia prima a tratar (carga líquida) se mezcla con una corriente de hidrógeno de alta pureza (hidrógeno de repuesto); ambos reactivos se encuentran a una presión superior a la de operación del reactor.
- ii. La mezcla resultante se precalienta con el efluente del reactor de la unidad (es importante citar que las reacciones de hidrogenólisis son exotérmicas, por lo que la corriente de salida del reactor tiene una temperatura mayor a la de la entrada a éste).
- iii. La mezcla precalentada se alimenta al calentador donde se alcanza la temperatura requerida para que ocurran las reacciones de hidrogenólisis.
- iv. El efluente del reactor, después de llevar a cabo el precalentamiento de la carga, se enfría a una temperatura cercana a la ambiente y se alimenta a un tambor de separación vapor-líquido cuya presión de operación es función del tipo de producto que se procesa; de lo anterior se obtienen dos corrientes:
 - v.1. Una corriente líquida (líquido a fraccionamiento) prácticamente “libre” de contaminantes, la cual se envía a la sección de fraccionamiento, en donde se elimina el total de productos H-X (donde H representa los hidrocarburos y X los contaminantes) generados en la hidrogenólisis. Parte del hidrógeno permanece disuelto en la corriente líquida, así como una fracción de compuestos ligeros que se producen por la ruptura (“cracking”) de algunas moléculas presentes en la carga.
 - v.2. Una corriente gaseosa (hidrógeno de recirculación), la cual contiene la mayor parte del hidrógeno que no reaccionó, una gran

cantidad de los productos de la hidrogenólisis (H-X) y una fracción de los compuestos ligeros que se producen por el “cracking” de algunas moléculas que están presentes en la carga.

vi. La corriente gaseosa del separador se envía a una sección de tratamiento (por ejemplo, con amina) para eliminarles el H₂S, NH₃, HCl y H₂O generados por la hidrogenólisis.

Una fracción gaseosa resultante del tratamiento se purga para eliminar los compuestos ligeros que se generan en el hidrotratamiento y el resto constituye el hidrógeno de recirculación.

Es importante indicar que, en el caso que la materia prima esté compuesta de naftas primarias, generalmente no se emplea el tratamiento de la corriente gaseosa, en razón de su “bajo” contenido de azufre.

vii. El hidrógeno de recirculación, libre de H₂S, o muy bajo como en el caso de las naftas, se envía a un compresor para elevar su presión.

viii. Finalmente, el hidrógeno de recirculación enviado desde el compresor donde se incrementa su presión, se mezcla con la corriente de hidrógeno de alta pureza para reponer el hidrógeno que consumen las reacciones y el correspondiente que se elimina como corriente de purga, así como el disuelto en el separador.

ix. La corriente de hidrógeno resultante corresponde a la indicada en el punto (i).

Las condiciones típicas de operación de las diversas unidades de hidrotratamiento que operan en una refinería se muestran en la tabla 1.

Como se puede observar, entre más pesado es el hidrocarburo, son más severas las condiciones de operación de las unidades; es decir, la temperatura de reacción, la presión parcial de hidrógeno, el LHSV y la relación hidrógeno a hidrocarburo.

La metodología de evaluación que se presenta – y comparada con la usada por los fabricantes de catalizadores –, se basa en cuantificar la pérdida de actividad del catalizador; para ello se analiza la reacción de hidrodesulfuración de los mercaptanos (cuyos resultados se pueden extender con facilidad a todas las reacciones de hidrogenólisis).



la velocidad de reacción está dada por:

$$r = k A B, \text{ kmol A/(h·kg catalizador)} \quad (1)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción de tipo Arrhenius, expresada como:

$$k = (k_0 e^{-EA/RT}) \quad (2)$$

Característica de la carga	Nafta	Turbo/Ouero	Diesel	Gasóleos
Rango de ebullición de la carga, C	60 – 200	150-245/230-300	280-355	> 340
Temperatura de reacción, C	280 -310	320-370	340-380	360-380
Presión parcial hidrógeno, kg/cm ² abs.	12 - 20	15-35	30-45	40-70
LHSV, h ⁻¹	7 - 12	3-7	1-3	0.1-0.5
Relación H ₂ /HC, m ³ std /m ³	40 - 50	30-50	35-55	35-50

Tabla1. Condiciones de operación típicas de las unidad de hidrotratamiento

donde:

k_0 = factor preexponencial

EA = Energía de activación de la reacción, cal/mol

R = 1,9872, cal/mol-K

T = Temperatura absoluta, K

En la tabla 2 se presentan los valores típicos de la energía de activación y el orden de reacción “n” de las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación de varios destilados del petróleo.

Tipo de carga	Hidrodesulfurización		Hidrodesnitrificación	
	Orden de reacción	Energía de Activación (cal/mol)	Orden de reacción	Energía de activación
Nafta	1.0	10,000	1.0	10,000
Querosina	1.5	15,000	1.0	15,000
LGO/LCO	1.6	26,000	1.0	22,000
VGO	1.7	30,000	1.0	27,000

Tabla 2. Valores típicos del orden de reacción y energía de activación

Notas:

LGO = *Light Gas Oil* (Gasóleo ligero de la unidad de destilación atmosférica)

LCO = *Light Cycle Oil* (Aceite cíclico ligero)

VGO = *Vacuum Gas Oil* (Gasóleo de la planta de destilación al vacío)

En la tabla 2 también se puede observar que las reacciones de hidrodesulfuración presentan un incremento en su orden de reacción (n), si el destilado del petróleo que se procesa es más pesado, pero no así las de hidrodesnitrificación, donde el orden de reacción no cambia y sólo se modifica la energía de activación.

Además, se supone que el reactor opera isotérmicamente y que el hidrógeno está en un exceso tal que se puede considerar que se mantiene prácticamente constante durante el transcurso de la reacción, por lo que se puede deducir que la concentración de mercaptano a la salida (A_p), está dada por la ecuación:

$$k^+ = (\text{LHSV} * \ln(A_0/A_p)) \quad (3)$$

donde:

$$k^+ = k M_A B Q_{\text{cat}} / Q_{\text{carga}} = \ln(A_0/A_p) * \text{LHSV} \quad (4)$$

A_0 = Concentración de mercaptanos a la entrada, ppm (peso)

A_p = Concentración de mercaptanos a la salida, ppm (peso)

M_A = Peso molecular promedio de los mercaptanos

B = Concentración de hidrógeno kmol hidrógeno/kmol carga

Q_{cat} = Densidad del catalizador, kg/m³

Q_{carga} = Densidad de la carga, kg/m³

LHSV = F/V_{CAT} (Espacio velocidad líquido por hora),

h⁻¹

F = Flujo volumétrico de carga, m³/h

V_{CAT} = Volumen total de catalizador, m³

Para el caso que la reacción de hidrodesulfuración (HDS) fuera de orden (n) con respecto a los mercaptanos (A) y de primer orden con respecto al hidrógeno (H), la velocidad de reacción se escribiría como:

$$r = K A^n B, \text{ kmolA/ (h-kg catalizador)} \quad (5)$$

Además, se supone, como en el caso anterior, que el hidrógeno está en exceso tal que se puede considerar que se mantiene constante en el transcurso de la reacción, y se puede deducir que la concentración del mercaptano (A) a la salida del reactor está dada por:

$$1/A_p^{(n-1)} - 1/A_0^{(n-1)} = (n-1) (k^+/\text{LHSV}) \quad (6)$$

donde las variables tienen el mismo significado que en caso anterior. A partir de esta última ecuación, la constante de velocidad de reacción se puede estimar como:

$$k^+ = [\text{LHSV}/(n-1)] [1/A_p^{(n-1)} - 1/A_0^{(n-1)}] \quad (7)$$

Finalmente, si la ecuación de Arrhenius (ecuación 3 o 7), se grafica como ln(k⁺) versus 1/T, la ecuación corresponde a una línea recta con pendiente igual a $[-(E_A/R)]$ y ordenada al origen igual a ln(k₀).

Ahora bien, es necesario preguntar ¿cómo utilizar el desarrollo anterior para evaluar el desempeño del catalizador en la vida real? Para contestar la pregunta, se estudiaron dos procedimientos para evaluar una unidad hidrodesulfuradora de gasóleos: el desarrollado por los autores y el utilizado por algunos fabricantes de catalizadores. La unidad hidrodesulfuradora procesa una mezcla de gasóleos (ligero y pesado primario, ligero y pesado de vacío, aceite cíclico ligero y gasóleos de coquización) para producir diesel de bajo contenido de azufre (*Low Sulfur Diesel -LSD-*, por sus siglas en inglés), cuyo contenido de azufre es de 500 partes por millón (ppm) y un gasóleo hidrotratado que se alimenta como carga a la planta de desintegración fluida (*Fluid Catalytic Cracking -FCC-*, por sus siglas en inglés).

La planta cuenta con un sistema de dos reactores, cuya función es la siguiente:

- El primer reactor lleva a cabo la desmetalización e hidrodesulfuración parcial de la mezcla de gasóleos alimentada y una fracción del hidrógeno circulante, ambos previamente precalentados. Este reactor sólo cuenta con un lecho catalítico y tiene la posibilidad de inyectar hidrógeno adicional (del hidrógeno circulante) cuya función es controlar la temperatura de entrada de la carga (atemperación). Esta acción se identifica como apagado (“quencheo”).
- El segundo reactor, en el cual se lleva a cabo la mayor remoción del azufre, nitrógeno y demás contaminantes, recibe como alimentación la salida del primer reactor, más otra fracción de hidrógeno circulante. Este reactor tiene la función de controlar la temperatura de entrada de la carga (recuerde que las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas).

Este reactor tiene dos lechos catalíticos y entre ellos se dispone de una inyección de hidrógeno que se usa para el control de la temperatura de entrada a la segunda cama.

El análisis de esta unidad se llevó a cabo usando los datos operativos más relevantes generados durante los tres primeros meses de la puesta en operación del catalizador, tomando en cuenta que se requirieron 70 días previos para su estabilización y posteriormente, se registraron los tres meses subsecuentes a la estabilización. Los datos empleados fueron los siguientes:

- Flujo de carga en m³/h
- Contenido de azufre en la carga en por ciento en peso
- Espacio velocidad líquido horario (LHSV) en 1/h

- Temperatura del reactor, expresada como WABT
- Relación de hidrógeno/carga en m³ std/Barril
- Presión parcial de hidrógeno en kg/cm² abs
- Porcentaje de hidrodesulfuración, expresada como $100 * [(1 - S / \text{Gasóleo} + \text{diésel}) / S \text{ carga}]$ y $100 * (1 - S \text{ Gasóleo} / S \text{ carga})$

Para la determinación del orden de reacción de la remoción de azufre, o de los otros contaminantes, se usaron las ecuaciones (3) y (7). Para ello se supuso que el reactor opera isotérmicamente. Tomando en consideración la exotermicidad del sistema reaccionante, desde hace un buen número de años, se desarrolló el concepto de Temperatura Promedio Ponderada del Lecho (*Weighted Average Bed Temperature* -WABT-, por sus siglas en inglés). Así, se argumenta que si el sistema de reactores operara isotérmicamente a una temperatura WABT, el desempeño del sistema reaccionante será el mismo que el sistema real; por tanto, se define para un lecho como:

$$WABT = T_e + [2/3 (T_s - T_e)] \quad (8)$$

Donde T_e y T_s son las temperaturas de entrada y salida del lecho, respectivamente. Por otro lado, si el sistema reaccionante consta de varios lechos, como es el caso que se analiza, el cual tiene tres lechos catalíticos, el WABT se calcula como:

$$WABT = WABT (1) * FV (1) + WABT (2) * FV(2) + WABT (3) * FV(3) \quad (9)$$

Donde WABT (i), i = 1, 2 y 3 es el WABT de cada uno de los lechos y FV(i), i = 1, 2 y 3 es la fracción volumétrica de catalizador en cada lecho con respecto al volumen total instalado en el reactor.

Con los datos operativos recabados de la unidad, se procede de la siguiente manera:

- Se genera una tabla, utilizando la ecuación (3) para la cinética de primer orden (n=1) y con la ecuación (7) para la correspondiente de orden = n.

$$[1/T_{act} \ln(k_{act} (1))] \text{ y } [1/T_{act} \ln(k_{act} (n))] \quad (9)$$

$$\text{donde } T_{act} = WABT + 273.15$$

Una forma simplista de estimar el comportamiento temporal de la actividad de un catalizador es calculando el cociente entre la constante de la velocidad de reacción actual (k_{act}), obtenida a partir de la información de la planta, y la estimada a la temperatura actual mediante la ecuación de Arrhenius ($k_{Arrh}(T_{act})$), es decir:

$$\text{Actividad} = k_{act} / k_{Arrh}(T_{act}) \quad (10)$$

donde k_{act} está dada por las ecuaciones (10) o (7), y $k_{Arrh}(T_{act})$, se calcula usando los valores calculados (E_A , k_0 y T_{act}) que se obtienen usando los datos de operación mediante la ecuación (9).

La forma de evaluar si los catalizadores están perdiendo actividad es a través su capacidad de mantener las reacciones de hidrogenólisis; es decir, los parámetros de la ecuación de Arrhenius descritos previamente, son válidos siempre y no hay necesidad de cambiarlos, a menos que el catalizador haya sufrido desactivación química o mecánica, sinterización, envenenamiento por metales, reducción del tamaño de poro y del área activa, fractura, carbonización, por citar algunos.

Generalmente, en la práctica diaria se observa que aunque se mantengan las mismas condiciones de operación y la carga presenten las mismas características fisicoquímicas, desde el inicio

de las operación del catalizador o catalizadores, conforme pasa el tiempo, el catalizador o catalizadores van perdiendo actividad; por tanto, es necesario ir incrementando la temperatura del sistema reaccionantes (WABT), si se desea mantener la misma calidad de los productos (azufre residual en los productos hidrotratados). Por otro lado, con independencia de la actividad el catalizador, las reacciones de hidrogenólisis son las mismas, lo que implica que la energía de activación de las reacciones es invariable en el tiempo.

Los casos en los que resulta necesario incrementar la temperatura de reacción para recuperar la eliminación de azufre deseada, implican que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius ($-E_A/RT$), se reduzca con el paso del tiempo.

Conjuntando todos los argumentos esgrimidos con anterioridad, el procedimiento para medir la desactivación del catalizador mediante la temperatura WABT, consiste en encontrar una temperatura (T_N) tal que, al sustituirla en la ecuación de Arrhenius usando los parámetros calculados (E_A , k_0 y orden de reacción "n"), la constante de velocidad de reacción k sea igual a la correspondiente calculada de acuerdo con las ecuaciones (3) y (7), usando el modelo que se seleccione; es decir, encontrar T_N en la ecuación (2), tal que:

$$k_0^{ref} \exp \{-E_A/[R * T_N(t_m)]\} = k_{act} [LHSV(t_m), A_0(t_m), A_p(t_m), n] \quad (11)$$

$m = 1, 2, 3$, número de muestras totales,

donde k_0^{ref} y E_A son los parámetros de la ecuación de Arrhenius de referencia, n es el orden de reacción, LHSV el espacio velocidad líquido horario, A_0 y A_p las concentraciones de azufre en la carga y en el producto. Con excepción de k_0^{ref} y E_A , el resto de las variables intervienen en el cálculo de k_{act} (ecuaciones 3 y 7). Es importante mencionar que en algunas variables se ha indicado una dependencia de t_m para resaltar la dependencia temporal de la variable.

Es menester citar dos puntos importantes de la ecuación (11):

- ✓ El orden de reacción "n", únicamente aparece en forma explícita en la ecuación (7), cuando el orden que se determina se supone mayor a 1; si éste es 1, n no aparece explícitamente, como es el caso de la ecuación (3).
- ✓ La temperatura WABT del sistema reaccionante en el lado derecho de la ecuación (10), está implícita en la variable A_0 , ya que la concentración de azufre en el producto depende directamente de esta temperatura.

Con esta información, la forma de evaluar la desactivación del catalizador a través del WABT, es la siguiente:

$$k_{Arrh} = k_0^{ref} \exp \{-E_A/[R * T_N(t_m)]\} \\ = k_0^{act} \exp \{-E_A/[R * T_{act}(t_m)]\} = k_{act} \quad (12)$$

donde k_{act} es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius a las condiciones actuales, el cual se desconoce. Si se toma el logaritmo de la parte subrayada de la ecuación (12) y se despeja el inverso de $T_N(t_m)$, se obtiene:

$$1/T_N(t_m) = -R/E_A \ln (k_0^{act} / k_0^{ref}) + 1/T_{act}(t_m) \quad (13)$$

Si tanto el numerador como el denominador del argumento del logaritmo de la ecuación (13) se multiplican por $\exp \{-E_A/[R *$



Figura 2. ΔT de desactivación (WABT – WABTN), cinética orden $n=1$, producto (G+D)

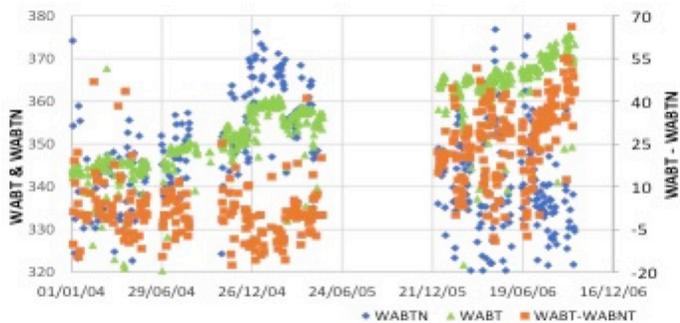


Figura 3. ΔT de desactivación (WABT – WABTN), cinética orden $n=1.6$, producto (G+D)

$T_{act}(t_m)$], ésta se puede reescribir como:

$$1/T_N(t_m) = -R/E_A \ln(k_{act}/k_{ref}) + 1/T_{act}(t_m) \quad (14)$$

Finalmente, la diferencia de temperaturas es un indicador del incremento de temperatura (WABT), desde el inicio de la operación como resultado de la desactivación del catalizador. Es importante observar que el argumento de la ecuación (14), es el mismo que el definido para la actividad del catalizador en la ecuación (10).

$$\Delta T = WABT(t_m) - [T_N(t_m) - 273.15] \quad (15)$$

Usando las ecuaciones (13), (14) y (15), con los datos operativos obtenidos de la unidad, se calculan los valores para T_N (WABTN) y para la ΔT empleando los parámetros de Arrhenius calculados con datos de operación de la unidad, considerando el azufre producido, el correspondiente a la suma del diésel y gasóleo (G+D) y el del gasóleo exclusivamente (G).

A manera de ejemplo, se presentan las figuras 2 y 3, en donde se utilizó el azufre resultante de la mezcla del gasóleo y el diésel como el azufre del producto, para el orden de reacción $n=1$ y $n=1.6$.

En el período de enero a junio de 2005 (figura 2), los resultados parecieran más congruentes cuando se utiliza la cinética de primer orden. El comportamiento de T_N (WABTN) es muy cercano al WABT calculado con los datos de campo, lo que implica que el catalizador se comporta como “si fuera nuevo, y como consecuencia la ΔT se mantiene cercana a “cero”. Para el período de enero a septiembre de 2006, la WABTN no sigue la tendencia de la WABT y como consecuencia la ΔT de desactivación empieza a incrementarse, alcanzando los 40 C en septiembre de 2006.

Para el caso de la cinética de orden $n=1.6$ (figura 3), el comportamiento

no se observa similar al descrito para el orden $n=1$. La WABTN calculada muestra un comportamiento muy errático y como consecuencia, la ΔT presenta el mismo comportamiento, aunque esta última presenta una tendencia a incrementarse, como en el caso de la figura 2.

En términos generales, cuando se utiliza la cinética de orden $n=1.6$, utilizando tanto la mezcla (G+D) y la correspondiente para (G), se observa un comportamiento más errático y al final del período analizado se predice una ΔT de desactivación de 55 C, mientras que los resultados generados con una cinética de orden $n=1$, presentan un comportamiento menos variable y predicen una ΔT de desactivación de 40 C.

Los resultados obtenidos aplicando el procedimiento desarrollado por los autores y la metodología de los fabricantes de catalizadores, aportan valores similares. Es recomendable usar el modelo que produzca resultados congruentes con el mayor número de datos posibles.

Conclusiones

Para cualquier análisis que se pretenda efectuar sobre el estado de los catalizadores instalados en una unidad hidrodesulfuradora de destilados del petróleo (naftas, querosinas, diesel, etc.), es recomendable seguir las recomendaciones mencionadas para definir el modelo cinético que se va utilizar en la evaluación.

Otro factor importante es el de tener una colección de datos operativos que se obtengan de forma posterior a la estabilización de la operación de los catalizadores instalados en la planta, verificando todos y cada uno de ellos, descartando aquellos que resulten erróneos para poder tener un análisis y resultados precisos en la evaluación. Con ello pueden tomarse decisiones certeras sobre su operación en una refinería, que ayuden a la consecución de los resultados esperados tanto en términos operativos como económicos.

Además, resulta de vital importancia determinar el orden de reacción (n) correspondiente al caso en particular bajo análisis, para determinar los demás datos necesarios. Es decir, determinar el valor de E_A y k_0 , con todo el bagaje de datos y las condiciones que permitan comparar los datos del inicio de la corrida (Start of Running -SOR-, por sus siglas en inglés), con los actuales y calcular con ellos la temperatura de desactivación mensual (grados C/mes) para así estimar la vida útil del catalizador.

Referencias

- Hougen, O.A., Watson, K.M., and Ragats, R.A., “Chemical Process Principles”, Part I, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, Inc. 1954.
- Carberry, J.J., “Chemical and Catalytic Reaction Engineering”, McGraw-Hill Book Co, 1976.
- Criterion Catalysts & Technologies, “Introduction to Hyprocessing Chemistry, Catalysts and Kinetics”, México 2012.
- Mochida, I., Ki-Hyouk, Ch., “An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation”, Journal of the Japan Petroleum Institute, 47 (3), 145-163 (2004).
- Chunshan, S., “An overview of new approaches to deep desulfurization of ultra clean-gasoline, diesel fuel and jet fuel”, Catalysis Today, 86 (2003) 211-263.
- Jechura, John, Hydroprocessing: Hydrotreating & Hydrocracking, Chapter 7 & 9, Colorado School of Mines, July 2018.
- Kruger, Karl M., Catalysts Design and Selection, Criterion Catalysts and Technology, May 4-9, 2014.

El estaño, un metal antiguo imprescindible en la tecnología moderna

José de Jesús Figueroa Lara, Miguel Torres Rodríguez,
Brenda Valle Hernández, Violeta Mugica Álvarez^{1*}

Hoy platicaremos del estaño, un elemento que no se encuentra entre los metales más populares; tiene un tono gris-plateado que relacionamos con las monedas y la soldadura, pero pocas veces reparamos en él, a menos que se trate de una artesanía. Sin embargo, este metal poco apreciado por la mayoría, alguna vez fue considerado un metal lujoso con un precio tan alto como el de la plata. En la actualidad, los grandes edificios de vidrio no serían posibles sin el estaño; además, este aparentemente aburrido metal es capaz de proteger de la corrosión a la mayoría de los metales y tanto el metal, como sus compuestos, tienen múltiples aplicaciones en industrias de alimentos, la electrónica, la galvanoplastia y la química, entre otras.

La historia del estaño

El nombre de *estaño* y su símbolo químico Sn derivan del latín *stannum* que proviene del sánscrito *stan* que significa “sólido”. Se cree que fue descubierto en el mismo período que el cobre hace 6,000 o 6,500 años en los países del Mediterráneo, en Persia y la India. Hasta el siglo XIII el estaño más puro en Europa se producía en Gran Bretaña en la mina de Land’s End que se encuentra en Cornualles. El estaño fue uno de los siete metales reconocidos por los alquimistas y estaba representado por el planeta Júpiter. Hacia el siglo XVI el estaño llegó a costar tanto como lo plata y se usó mucho en joyería y artículos de lujo.

La aleación de estaño y cobre que dio origen a una era de la humanidad

La aleación¹ de estaño y cobre dio origen a la llamada Edad de bronce entre los años 3,800 y 1,200 a. C., fue la tecnología más innovadora de todas las civilizaciones que la utilizaron, y durante varios siglos fue la aleación indispensable para la fabricación de armas, utensilios, orfebrería y esculturas. Los objetos de bronce más antiguos se han encontrado en Irán, Mesopotamia y en tumbas egipcias de los años 1,580 a 1,350 a.C. Egipto no tenía minerales de estaño, pero los importaba de Persia. La necesidad de las antiguas civilizaciones de producir objetos de bronce ocasionó un comercio que requería recorrer distancias cada vez mayores para la obtención de estaño; se dice que los fenicios navegaban hasta Inglaterra para conseguirlo.

En la época de Julio César (100-44 a. C.), los romanos obtenían el estaño para producir el bronce principalmente de la península Ibérica y, después de que conquistaron Galia, intensificaron la explotación en yacimientos de Bretaña.

No se sabe cuándo se descubrió el estaño en América, pero cuando Hernán Cortés llegó, sus habitantes se encontraban en la Edad de bronce y no habían pasado a la Edad de hierro. En

los Códices Mendocino y Florentino se muestran diagramas de hornos de reducción donde los indígenas fundían los minerales para obtener metales utilizando carbón.

El bronce tiene como base al cobre con un contenido de estaño entre el 3 y 20%; al adicionar el estaño, se volvía más resistente a la corrosión, incrementando también su dureza; al disminuir la temperatura de fusión, mejoraba todo el proceso de fundición, el material producido era menos esponjoso y presentaba una duración mayor que otros instrumentos y objetos utilizados anteriormente, basados en rocas, hueso y cobre. La producción de bronce generó una industria metalúrgica que en principio se basaba en la fundición de un mineral de cobre con uno de estaño en un horno con carbón que produjera la reducción de los metales, pero que fue perfeccionándose con el tiempo en cada civilización que lo producía. La manufactura de las campanas constituye a la fecha una aplicación del bronce, en donde el estaño alcanza un porcentaje de hasta el 22% (y 78% de cobre) para darle una mayor sonoridad.

En América, los incas consideraban al bronce como una aleación imperial que era utilizada en joyería y en ceremonias.

El metal que grita y que puede deshacerse en el invierno

El estaño es un elemento que se encuentra en el bloque p de la tabla periódica, en el grupo 14 (entre el germanio (Ge) y el plomo (Pb)), y en el período 5 (entre el indio y el antimonio). Es el elemento con más de isótopos estables, ya que tiene 10 y, aunque tres son radiactivos, no se ha observado su desintegración, pues tienen un tiempo de vida media muy largo.

El estaño puro presenta dos formas alotrópicas: el estaño blanco o estaño beta, que es el más conocido y más estable a temperatura ambiente, y el estaño gris o estaño alfa; las propiedades de ambos se muestran en la Tabla 1. El estaño blanco es el que usualmente conocemos, su estructura es tan cristalina que cuando se dobla se rompen algunos cristales que emiten un sonido característico que se le conoce como “el grito del estaño”. El estaño gris es un polvo no metálico muy frágil que no tiene utilidad en la generación de artículos y tiene propiedades semiconductoras, es decir, aunque su conductividad eléctrica no tiene carácter metálico, puede conducir la electricidad y esta propiedad aumenta al incrementarse la temperatura. Sin embargo, el estaño blanco puede convertirse de forma espontánea a estaño gris, cuando la temperatura es inferior a 13.2 °C, en períodos prolongados de tiempo, pues la

¹ Una aleación es una mezcla homogénea de elementos, de los cuales al menos uno es un metal.

*Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
vma@azc.uam.mx

reacción es muy lenta. A este fenómeno se le denomina “peste o plaga del estaño”, ya que la estructura de estaño blanco, al irse transformando, se hace polvo y se desmorona.

Existe una anécdota curiosa sobre las catedrales del norte de Europa, donde los órganos principales se construían con tubos de estaño y, en inviernos muy fríos y largos, los tubos comenzaban a deshacerse, pues el estaño blanco se convertía a estaño gris, destruyéndose los bellos instrumentos; en la época medieval se pensaba que Satanás era el responsable de la enfermedad o plaga del estaño.

En la actualidad, las láminas para fabricar los tubos de los órganos musicales son de una aleación de Sn-Pb en diferentes composiciones; entre menos estaño tienen, los instrumentos sufren una mayor corrosión con el paso de los años.

Tabla 1. Comparación de las propiedades del estaño blanco y el estaño gris

Propiedad	Estaño blanco o beta	Estaño gris o alfa
Estado de agregación	Metal blanco-grisáceo	Polvo gris no metálico
Propiedades eléctricas	Conductor	Semiconductor
Estructura	Tetragonal cristalina	Cúbica
Estabilidad	En temperaturas superiores a 13.2 °C	En temperaturas inferiores a 13.2 °C

Propiedades del estaño

Por lo anteriormente mencionado, el estaño normal al que hacen referencia la mayoría de las aplicaciones, textos y artículos, es el estaño blanco que es un metal muy dúctil y maleable, además de resistente a la corrosión; algunas de sus propiedades físicas se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas del estaño blanco

Propiedad	Estaño blanco (beta)
Configuración electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Número atómico	50
Masa molar	118.71 g/mol
Energía de ionización	708.58 kJ/mol
Radio atómico (empírico)	145 pm
Densidad	7.31 g/cm ³
Energía de ionización	708.58 kJ/mol
Temperatura de fusión	231.93 °C
Temperatura de ebullición	2,602 °C
Estados de oxidación	+2 y +4
Electronegatividad en la escala de Pauling	1.96

Otras aleaciones del estaño

La principal aplicación del estaño es proteger a otros metales de la corrosión; por ello existen diversos tipos de aleación: además de la

aleación con cobre que forma el bronce, el estaño forma aleaciones con el plomo que tienen diferentes aplicaciones y diferentes temperaturas de fusión, dependiendo de la composición. Un caso particular, es la aleación eutéctica Sn-Pb (61.9% Sn - 38.1% Pb) que funde a menor temperatura (183 °C) y se utiliza en la soldadura blanda para unir piezas pequeñas como componentes electrónicos, juguetes, joyas, etc. Esta constituye la segunda aplicación más importante, sobretodo en esta Era de la electrónica. También hay aleaciones estaño-plomo a las que además se les añade antimonio, que es el caso del peltre. Para eliminar el plomo, que presenta toxicidad, se han preparado aleaciones con plata, titanio y zirconio.

Recientemente se ha realizado una investigación de una aleación cristalina de estaño y niobio (Sn-Nb) que se aplica para superconductores a temperaturas de hasta (-255 °C) en campos magnéticos muy fuertes, por lo que la innovación en cuanto a las aplicaciones de las aleaciones de estaño no parece tener fin.

Propiedades químicas del estaño

El estaño, a temperatura ambiente, reacciona con el oxígeno y forma una ligera película resistente a la corrosión. A este fenómeno se le conoce como pasivación, y al aplicar una película de estaño sobre la superficie de otros metales, los hace resistentes a la corrosión.

El metal resiste al ataque químico del agua, pero su reactividad aumenta frente a ácidos y bases.

Los ácidos de los halógenos disuelven a los óxidos de estaño (II y IV) para formar hexahaloestannatos, en tanto que el ácido sulfúrico disuelve al óxido de estaño (IV) para dar sulfatos.

Los óxidos de estaño al reaccionar con hidróxido de sodio, producen estannato de sodio o Na₂SnO₃.

El estaño puede reaccionar violentamente con azufre en polvo, oxidantes, bicarbonato y anhídrido carbónico, generando vapores asfixiantes. En la Primera Guerra Mundial se utilizó como agente químico por su facultad de producir capas de humo irritantes que no eran venenosas.

El óxido de estaño (IV), un sólido anfótero incoloro muy estable, con alta reflectividad en el infrarrojo y transparencia óptica, es muy útil en la industria de esmaltes cerámicos.

Aplicaciones en catálisis y fotocatalisis

Las aplicaciones de los compuestos del estaño como catalizadores son muy variadas y en este documento sólo se presentan algunas.

El cloruro de estaño (IV) cataliza las reacciones orgánicas de Friedel-Crafts, principalmente en la ciclación y la alquilación homogénea.

El óxido de estaño (IV) se emplea como catalizador en el *cracking* del petróleo y en procesos químicos relacionados con la deshidrogenación catalítica y la isomerización de hidrocarburos. Recientemente, se ha probado la actividad fotocatalizadora del óxido de estaño (IV), cuando se encuentra en forma de nanopartículas², ya que el SnO₂ presenta una banda prohibida de 3.6 eV que con la radiación solar genera especies súperoxidantes capaces de degradar contaminantes orgánicos de aguas residuales.

² Partículas con diámetros entre 1 y 100 nanómetros (nm)

El estaño, protagonista de la revolución industrial del vidrio

En la primera mitad del siglo XX, el proceso de fabricación del vidrio plano por estiramiento era peligroso, producía una gran cantidad de residuos y era difícil obtener piezas de alta calidad. En 1952, el científico británico Alastair Pilkington inventó la técnica de flotación de vidrio, también denominada de vidrio flotado, que permitió modificar la fisonomía de las ciudades al hacer posible los grandes rascacielos recubiertos con grandes placas de vidrio plano, obteniendo un proceso más rápido, además de menos peligroso y contaminante (Figura 1). La técnica consiste en que una vez que se funden en grandes hornos a 1,500 °C todos los componentes, principalmente arena de sílice (SiO₂), roca caliza (CaCO₃) y carbonato de sodio (Na₂CO₃), en un proceso continuo de hasta 50 h, donde se afina y se acondiciona el vidrio fundido para eliminar burbujas y se vierte sobre un canal, formando una lámina continua en la que baja su temperatura a 1,100 °C para recibirse en una cámara con estaño fundido de una profundidad de alrededor de 30 cm. El vidrio fundido flota y avanza horizontalmente hasta enfriarse y solidificarse a 600 °C, para continuar con otros procesos, dependiendo de la composición, tinte o grosor requeridos. Para evitar la oxidación del metal, el proceso se lleva a cabo en una cámara con atmósfera reductora, haciendo pasar una corriente de nitrógeno con 0.5% de hidrógeno.

No es necesario el desbaste y/o pulido mecánico posterior, ya que se obtiene una lámina de vidrio perfectamente pulida por ambas caras. En la cara inferior, la superficie libre de estaño sobre la que se desliza el vidrio le proporciona un pulido de espejo, en tanto que, en la parte superior se lleva a cabo un pulido a fuego. Desde la invención de este proceso, se ha logrado incrementar la longitud de las placas de vidrio hasta 6 metros, con casi una perfección óptica y un espesor que ha pasado de 6 mm a 25 mm a velocidades cada vez mayores y que implican menos consumo de energía.

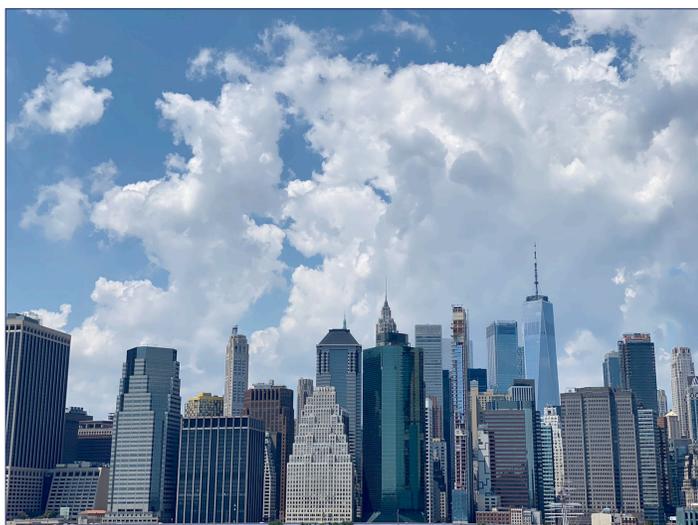


Figura 1. Edificios con grandes ventanales o con macroestructuras de vidrio plano. Foto: Luis Tegho

Otras aplicaciones del estaño en la industria

Además de las aplicaciones mencionadas, para prevenir la corrosión de metales expuestos al aire y su uso en la fabricación del vidrio plano, el estaño se utiliza en varias industrias, incluyendo la artesanía y la escultura (Tabla 3).

Tabla 3. Aplicaciones del estaño en diversas industrias

Industria o Actividad	Aplicación
Alimenticia	Protege al hierro y al acero utilizados en las latas de conserva. Al prohibirse el uso del Pb en el sobre taponado, se utilizan cápsulas de Sn en las botellas de vino.
Arte	Protege las esculturas metálicas de la corrosión.
Artesanías	El repujado de láminas de estaño para grabados y objetos ornamentales es una artesanía que se produce principalmente en América (Figura 2).
Cerámicas	El SnO ₂ tiene un alto índice de refracción, por lo que se agrega a los esmaltes cerámicos para que sean opacos o para blanquearlos.
Conservador de madera, papel y textiles	El óxido de tributil estaño (Figura 3) tiene propiedades biocidas, principalmente en hongos y algas. Se utilizó también en pinturas anti-incrustantes en barcos, pero se prohibieron desde 2008 por el daño que ocasionaban a las especies marinas.
Decoración	El papel de estaño es más grueso y resistente que el de aluminio y se produce en múltiples colores para envolturas y adornos.
Etiquetado	El Sn es ampliamente usado en etiquetado de maquinaria y equipo, ya que no se corroe.
Electrónica	Se usa para fabricar soldadura blanda de Sn-Pb.
Galvanizado	Se utiliza el SnCl ₂ para el estañado de accesorios de las industrias de la televisión y electromecánica, entre otras, por su facilidad en el soldado y su gran penetración.
Jabones	Los compuestos orgánico-estañosos se aplican para estabilizar olores y sabores en los jabones.
Joyería	El estaño ha sido usado en joyería desde tiempos inmemoriales. La aleación con plomo era muy utilizada, pero este tóxico metal ya se ha eliminado, sustituyéndolo por bismuto.
Química	En tintes, pastas de dientes como SnF ₂ , síntesis de otros productos y múltiples catalizadores.



Figura 2. Artesanía con repujado de estaño.

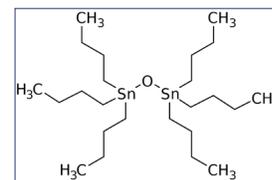


Figura 3. Estructura del óxido de tributil estaño

Fuente: Wikipedia

Abundancia y obtención

El estaño es un metal poco abundante, en relación a otros metales, como el hierro o el cobre, ya que su concentración es alrededor de 2 ppb en la corteza terrestre. Se obtiene principalmente del mineral casiterita (SnO₂), cuyos principales productores son: China, Indonesia y Birmania, mientras que en México existen algunas vetas de estaño en Zacatecas, Durango y Aguascalientes.

Implicaciones en la salud y el medio ambiente

El estaño y sus compuestos inorgánicos son aparentemente no tóxicos. Cantidades de hasta 300 ppm disueltas en algunos alimentos envasados o en recipientes de cocina, no se consideran perjudiciales; no obstante, los compuestos orgánicos del estaño, que cada vez tienen más aplicaciones en la industria, pueden ser absorbidos por la piel de los seres vivos, acumularse y generar una toxicidad muy alta. Un ejemplo es el óxido de tributil estaño utilizado en pinturas de muelles, puertos y barcos por su alta capacidad de eliminar hongos y algas que forman verdaderas capas en la parte inferior de los barcos, incrementando el peso y el gasto de energía de las naves. Sin embargo, estos compuestos se acumulaban en los sedimentos y dicha letalidad también actúa sobre los peces, el plancton y otras especies acuáticas, por lo que se prohibió su uso desde el año 2008 en superficies que tienen contacto con cuerpos de agua. Asimismo, la inhalación y/o consumo de compuestos orgánicos de estaño pueden deteriorar el sistema respiratorio y el nervioso, por lo que es necesario realizar más investigaciones sobre dichos compuestos, para que se sustituyan por otros menos tóxicos.

Contribución al cumplimiento de los objetivos del desarrollo sostenible (ODS) de la agenda 2030 de la Organización de las Naciones Unidas (ONU)

Como se ha visto a lo largo de este manuscrito, el estaño es un metal asombroso cuyo uso ha prevalecido desde hace más de 6,000 años y que sigue sorprendiéndonos con aplicaciones en la vida moderna. El estaño y sus compuestos se utilizan en muchas industrias, algunas emergentes, que contribuyen al cumplimiento del Objetivo 9 de Industria, Innovación e Infraestructura. Su participación clave en la producción de más del 80% del vidrio plano producido en el mundo, lo hace un elemento que aporta también al Objetivo 11 de Ciudades y Comunidades Sostenibles. Su uso como foto-calizador para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos como fármacos y otros contaminantes emergentes, contribuye al Objetivo 6 de Agua y Saneamiento.

Aunque, como se mencionó anteriormente, los compuestos de estaño pueden ser muy tóxicos para los seres vivos, se han estado utilizando compuestos órgano-estánicos como medicamentos contra el cáncer, y se ha reportado que podrían sustituir al cisplatino, ya que presentan una mayor cito-toxicidad y selectividad hacia las células cancerosas, por lo que se puede decir que este elemento químico también contribuye al Objetivo 3 de Salud y Bienestar.



Figura 4. Objetivos del Desarrollo Sostenible a los que contribuye el elemento estaño.

Referencias

1. Arjmand F., Parveen S., Tabassum S., Pettinari C. Organotin antitumor compounds: their present status in drug development and future perspectives. *Inorg. Chim. Acta.*, 423 (2014), pp. 26-37
2. Art popular mexicano al estilo FONART/FONART's style in Mexican popular art. México, D. F.: Fondo Nacional para el Fomento de las Artesanías. 1992. pp.VI-V17.
3. Chang, R., Química. Editorial Mc Graw-Hill. China, 2007.
4. De Grinberg D. M. K. ¿Qué sabían de fundición los antiguos habitantes de Mesoamérica? Parte I Ingenierías, Enero-Marzo 2004, Vol.VII, No. 22.
5. Dickson, T.R. Química Enfoque Ecológico. 2 ed. México D.F. México: Limusa, Noriega Editores, 2013, 102 p
6. Eurotherm web site. Accessed May 31, 2021.
7. <https://www.eurotherm.com/glass-manufacturing-applications/flat-glass-manufacturing/>
8. Karlya Y., Gagg C y Plumbridge W.J., "Tin pest in lead-free solders", en *Soldering and Surface Mount Technology*, 13/1. 2000. 39-40.
9. Lenntech. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/sn.htm>. Accessed Jun 2. 2021.
10. Luque Morales P.A. y León Alcantar E. 2019. Revista Ciencia y Cultura. Estaño C₂. Accessed May 20, 2021. <https://www.revistac2.com/estan>
11. McLellan J.W., Shand E. B. *Glass Engineering Handbook*, McGraw-Hill, U.S.A., 1984
12. Penhallurick, R. D. *Tin in Antiquity: its Mining and Trade Throughout the Ancient World with Particular Reference to Cornwall*, London: The Institute of Metals. 1986.
13. Phillips, S. L., and Perry, D.L., *Handbook of Inorganic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
14. The Periodic table of Elements. <https://www.webelements.com/index.html>. Accessed May 18, 2021
15. Trifonov, D.N. and Trifonov, V.D. *Chemical Elements: How they were discovered*. 2nd ed. Mir Publishers, 1982.
16. Wang, Da & et al, *Applied catalysis a: General*, 2016, vol. 527, p. 60-71
17. Wikipedia.
18. <https://es.wikipedia.org/wiki/Estaño>. Accessed May 24, 2021.

Aplicación de un sistema etosomal para mejorar la penetración de la cafeína a través de una crema para la eliminación de estrías

Leticia Ortega Almanza*, Itzel Magaly Luna Armas

Resumen

Las lesiones dérmicas conocidas como *striae distensae* son atrofias cutáneas causadas por el adelgazamiento y hundimiento localizado de la epidermis. La cafeína es ampliamente utilizada para tratar estas lesiones debido a sus efectos biológicos y propiedades anticelulíticas. Los sistemas etosomales están formados de partículas que, debido a su alta deformabilidad, eficiencia de atrapamiento y permeación, son vectores potenciales en el tratamiento de estrías. Se formaron sistemas etosomales y se incluyeron en dos cremas antiestrias mediante diseños experimentales de tipo factorial 2^2 utilizando aceites naturales súper refinado de sésamo y polietilenglicol 400. Se aplicaron las fórmulas en 20 individuos durante 12 semanas, encontrándose que en el 80% de ellos ambas cremas cuentan con efectividad similar.

Palabras clave: *Striae distensae*, cafeína, etosomas, aceite de sésamo, polietilenglicol 400.

Abstract

Dermal lesions known as *striae distensae* are cutaneous atrophies caused by localized thinning and sagging of the epidermis. Caffeine is widely used to treat these lesions due to its biological effects and anti-cellulite properties. Ethosomal systems comprise particles with high deformability, entrapment and permeation efficiency, thus these are potential vectors in the treatment of stretch marks. Ethosomal systems in two anti-stretch mark creams were developed by means of a 2^2 factorial experimental design using sesame oil and polyethylene glycol 400. Both formulas were applied on 20 individuals for 12 weeks, yielding similar effectiveness 80% of the patients.

Keywords: *Striae distensae*, caffeine, etosomes, sesame oil, polyethylene glycol 400.

Introducción

Las lesiones dérmicas comunes conocidas como estrías o *striae distensae* (SD) existen en dos formas: *striae rubrae* y *striae albae*. La etapa aguda (*striae rubrae*) se caracteriza por las lesiones eritematosas iniciales, rojas y estiradas que están alineadas perpendicularmente a la dirección de la tensión de la piel y pueden ser sintomáticas, mientras que la etapa crónica (*striae albae*) se clasifica cuando la SD se ha desvanecido y aparece atrófica, arrugada e hipopigmentada (Ud-Din, 2016). Aunque existen diversas modalidades de tratamiento, no se ha recomendado una terapia única eficaz para la erradicación de SD. La terapia más común consiste en la aplicación de productos tópicos, sin embargo, no todos tienen un nivel de evidencia científica suficiente para respaldar su uso continuo (Lokhande, 2016) (Jobster, 2004). Un ejemplo claro de tratamiento efectivo es la molécula de la cafeína, la cual se usa cada vez más en cosméticos debido a su alta actividad biológica. Un inconveniente de esta sustancia activa es su bajo nivel de penetración en la piel (Hernan, 2013) (Byun, 2015).

Antecedentes

Para aumentar la penetración en la piel de cafeína, se han estudiado las nanopartículas a base de lípidos flexibles como vectores potenciales para la administración transdérmica de fármacos debido a su efecto sobre la mejora de la permeabilidad del fármaco a través de la barrera del estrato córneo (Tarek, 2016). Un ejemplo de este tipo de partículas son los etosomas, los cuales poseen rasgos característicos únicos como alta deformabilidad, alta eficiencia de atrapamiento de fármacos y alta tasa de permeación transdérmica (Jain, 2007), (Fang, 2008). Además, su alta concentración de etanol provoca una alteración de la organización de la bicapa lipídica, por lo que cuando se integra en una membrana vesicular, confiere a la vesícula la capacidad de penetrar el estrato córneo (Touitou, 2001), (Saleem, 2011).

Objetivo

Elaborar cremas antiestrias basadas en sistemas etosomales con aceite de sésamo y polietilenglicol 400 para mejorar la penetración dérmica de la cafeína.

Metodología

Para la formación de los sistemas etosomales se utilizaron dos excipientes súper refinados por la ventaja funcional al tener menos impurezas. Se seleccionó el aceite de sésamo debido a que posee efectos farmacológicos de amplio espectro que incluyen efectos protectores y antiinflamatorios (Budowski, 2016). Además, este aceite es uno de los vehículos preferidos para las sustancias liposolubles, siendo usado en experimentos biológicos (D'Souza, 2016) (Ciencias Moleculares I, 2019). Por otro lado, se seleccionó el polímero polietilenglicol 400 (PEG 400), por sus propiedades solubilizantes, estabilizadoras y alta capacidad de hidratación, atributos que se consideraron favorables para el desarrollo del sistema etosomal (Gerson, 2012) (FEUM, 2018).

La elaboración de los etosomas se llevó a cabo mediante el método caliente con ligeras modificaciones. Primeramente, se colocó en un vaso de precipitado de 50 mL la cantidad de cafeína, etanol y agua destilada indicada en cada muestra correspondiente a las formulaciones. Es importante mencionar que previamente el etanol y el agua destilada fueron colocados en baño maría para obtener una temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Una vez adicionados los reactivos fueron llevados a una parrilla de agitación, colocando un agitador magnético para facilitar su disolución.

Posteriormente, al lograr la disolución de la cafeína se colocó nuevamente en baño maría y con ayuda de un agitador mecánico Heidolph se sometió a 700 rpm para adicionar lentamente la cantidad de aceite súper refinado correspondiente.

Departamento de Sistemas Biológicos, Universidad Autónoma Metropolitana, Universidad Xochimilco de México.
*lortegaa@correo.xoc.uam.mx

Terminando la adición, se dejó durante 1 minuto bajo las mismas condiciones para facilitar la homogenización. Transcurrido el tiempo indicado, se retiró del baño maría y se sometió a 2000 rpm durante 5 minutos. (Angandi, 2013).

Para la evaluación clínica de las cremas, se seleccionaron 20 sujetos voluntarios, la selección se realizó preguntando a las personas de diferentes edades, sin importar sexo, etnia; si tenían estrías y estaban de acuerdo con participar en este estudio. Se firmó una carta de consentimiento informado donde se les indicaba como se debería usar la crema y su aplicación. Se realizó un análisis de riesgo de un proyecto anterior donde una formulación similar no causó daño alguno, por lo que en este proyecto se asumió que no tendría probabilidad de causar daño. En esta investigación se incorporó la cafeína por medio de etosomas para mejorar la penetración en la piel, aún así, en la carta se les informaba que si tenían reacción se podía abandonar el experimento. Como individuos de estudio nunca se les puso en riesgo, no habría un maleficio y sí un beneficio si se lograba una mejor penetración. No se usó una crema con cafeína comercializada ya que no se puede comparar por que la formulación de la crema contiene además de cafeína otros principios activos adicionales. El objetivo de estudio era ver si al usar etosomas para incorporar la cafeína se mejoraba la penetración de esta, debido a que la crema mencionada se observaba una pequeña cantidad de cafeína sin disolver. Se aplicó en una parte donde se tenía estrías y en otra parte con estrías no se aplicó de esta manera se podía observar si había o no diferencia con la crema.

El efecto se midió de manera observacional por los sujetos de estudio mediante el llenado de un formato en el que indicaban su apreciación, así como una fotografía que enviaban donde se observaba el área de aplicación y cambios.

Los resultados obtenidos fueron analizados bajo la premisa de que todos los sujetos de prueba hicieron uso de las cremas correctamente, puesto que cada individuo hizo uso de ellas desde sus casas sin recibir supervisión en todas las aplicaciones. En el consentimiento informado se les indicaba el procedimiento para la aplicación y como reportar, así como su anonimato.

Cuestionario entregado a los voluntarios para evaluar la mejora a través de las semanas de tratamiento

Materiales y reactivos

Etanol al 96% (Merck), metanol (J.T. Baker), cloroformo (J.T. Baker), agua destilada, cloruro de potasio (J.T. Baker), ácido sulfúrico 95% (Merck), bromuro de potasio (J.T. Baker), cafeína (BASF), aceite súper refinado de sésamo (Croda Inc.), polietilenglicol 400 súper refinado LQ-(MH) (Croda Inc.), glicerina B.P./USP (Droguería Cosmopolita), Germaben II (Droguería Cosmopolita), trietanolamina (Droguería Cosmopolita), Tween 80 (Droguería Cosmopolita), Carbopol 940 (Droguería Cosmopolita), vaselina líquida NF 55 (Droguería Cosmopolita), palmitato de isopropilo (Droguería Cosmopolita), alcohol cetílico (Droguería Cosmopolita), xiameter (R) PMX-200 Silicon fluido 350 CS (Droguería Cosmopolita), Span 80 (Droguería Cosmopolita), alantoina (Química Lufra), D- Pantenol (Química Lufra), vitamina E (Droguería Cosmopolita), aceite esencial de romero (Droguería Cosmopolita), aceite esencial de toronja (Droguería Cosmopolita), extracto centella (Droguería Cosmopolita).

Equipos: Balanza analítica (Shimadzu AUX120), mufla (30-X-PP1), estufa (INFISA DJ12), campana de extracción, microscopio óptico (LENOX), medidor de tamaño de partícula (HORIBA LA-950), espectrofotómetro (PERKLIN-ELMER 553 Fast Scan), agitador (Thermo Scientific Heidolph).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Departamento de Sistemas Biológicos
Líc. Química Farmacéutica Biológica
CUESTIONARIO
Fecha: _____

Instrucciones: Coloque una ✓ en la casilla correspondiente a cada semana de tratamiento seleccionando la imagen que describa su mejoría en las regiones elegidas (A y B) después de la aplicación de las cremas utilizando la siguiente escala:

-Sin mejoría: 😞 - Poca mejoría: 😐 - Mucha mejoría: 😊

Semana de aplicación	ZONA "A"			ZONA "B"			Observaciones
	😞	😐	😊	😞	😐	😊	
1		✓				✓	
2			✓			✓	
3			✓			✓	
4			✓			✓	
5			✓			✓	
6			✓			✓	
7			✓			✓	
8			✓			✓	
9			✓			✓	
10			✓			✓	
11			✓			✓	
12			✓			✓	

Análisis de materia prima

Se realizó el análisis a los excipientes súper refinados utilizados (aceite de sésamo y polietilenglicol 400), de acuerdo con las pruebas establecidas para cada monografía descritas en la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM, 2018) y en la Farmacopea Herbolaria de los Estados Unidos Mexicanos (FHEUM, 2013). Cumpliendo con las especificaciones farmacopéicas.

Desarrollo y validación del método espectrofotométrico para la cuantificación de cafeína

Se desarrolló y validó un método espectrofotométrico UV simple, rápido y reproducible para la determinación cuantitativa de cafeína.

Desarrollo del método espectrofotométrico

Preparación de la solución stock

La solución stock estándar de cafeína se preparó disolviendo 100 mg de cafeína en 100 ml de agua destilada, proporcionando una concentración de 1000 µg/mL.

Preparación de la solución de trabajo

De la solución madre anterior se transfirieron 10 ml a un matraz volumétrico de 100ml y se completó el volumen hasta la marca con agua destilada para obtener una concentración de 100 µg/mL. La longitud de onda utilizada "λ-máx" fue de 270 nm (Sethuraman, 2013).

Preparación de la curva de calibración

Se realizaron diluciones a partir de la solución de 100 µg/mL usando metanol como disolvente para producir soluciones de 2.5, 5.0, 7.5, 10, 12.5 y 15 µg/mL, respectivamente, utilizando matraces volumétricos de 10 mL. Posteriormente, se construyó el gráfico para el análisis de linealidad. Este procedimiento se realizó por triplicado.

Validación del método espectrofotométrico

La validación para el desarrollo del método UV se realizó mediante los parámetros de *linealidad*, *especificidad*, *precisión*, *exactitud* y

robustez, los cuales se estudiaron de acuerdo con las directrices marcadas en la *Guía de validación de métodos analíticos* editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A. C. y la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos.

Linealidad

Se prepararon tres curvas de calibración y se realizaron los cálculos respectivos señalados en la literatura.

Precisión del sistema

Se prepararon seis soluciones correspondientes a una concentración de 7.5 µg/mL y se obtuvieron sus absorbancias. Finalmente se realizó el cálculo de la media aritmética, desviación estándar y coeficiente de variación.

Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC)

Se realizaron los cálculos con base en la curva de calibración y la desviación estándar de regresión, calculándose la pendiente (b1), ordenada al origen (b0), coeficiente de determinación, y el intervalo de confianza de la pendiente.

Robustez

Se prepararon tres muestras con concentración de 10 µg/mL y se determinaron sus absorbancias durante tres días consecutivos. Con los datos generados se obtuvieron las concentraciones interpoladas con la curva de calibración obtenida tras el análisis de linealidad y se obtuvieron los porcentajes de recobro y diferencias absolutas.

Exactitud

Se prepararon seis soluciones correspondientes a una concentración de 7.5 µg/mL. Posteriormente se calculó la media aritmética de las concentraciones resultantes mediante la interpolación de las absorbancias en la curva de calibración obtenida en el parámetro de linealidad. Por último, se analizaron los porcentajes de recobro y el coeficiente de variación.

Especificidad

Se prepararon disoluciones de los reactivos utilizados para la preparación de los etosomas (etanol, aceite de sésamo y PEG 400) y se leyeron a 270 nm para descartar su intervención en las lecturas posteriores.

Diseño de experimentos

- Se elaboraron dos diseños de experimentos tipo factorial 2², utilizándose como factores la concentración de etanol y la concentración del excipiente en cuestión como se muestra a continuación: Diseño experimental 2²: Etosomas con aceite de sésamo súper refinado
 - Variable A: Concentración de etanol A (I): 45% A (-I): 30%
 - Variable B: Concentración de aceite de sésamo B (I): 8% B (-I): 3%
- Diseño experimental 2²: Etosomas con PEG 400 súper refinado
 - Variable A: Concentración de etanol A (I): 45% A (-I): 30%
 - Variable B: Concentración de PEG 400 B (I): 6% B (-I): 2%

Observación microscópica

Se realizó la observación microscópica de los etosomas correspondientes a cada formulación con el objetivo de identificar la correcta formación de las vesículas, además de verificar la presencia o ausencia de cristales de cafeína sin incluir

en las vesículas. Estas observaciones se llevaron a cabo en un microscopio óptico con aumentos de 10x y 40x.

Determinación del contenido de cafeína

Se utilizó el método anteriormente validado, trabajando disoluciones correspondientes a una concentración aproximada de 2.5 µg/mL utilizando como disolvente metanol. Por último, se realizaron las lecturas a 270 nm y se interpolaron las absorbancias correspondientes en la curva de calibración.

Determinación del tamaño de partícula

Se prepararon disoluciones al 2% de las mezclas en vasos de precipitado y fueron leídas por el analizador, recopilado los datos del software.

Análisis de las variables de respuesta

Las variables de respuesta fueron el contenido de cafeína de cada formulación y el tamaño de partícula de las mezclas etosomales. Los datos fueron analizados mediante el software estadístico *Statgraphics Centurion XVIII*.

Elaboración de las cremas

Se elaboraron lotes de 1 kg de cada una de las dos cremas antiestrías desarrollada con la formulación en una investigación anterior. Cada fórmula contenía diferente sistema etosomal; el sistema correspondiente al aceite de sésamo fue denominado crema antiestrías “A” y el segundo, formado con PEG 400, se etiquetó como crema antiestrías “B”.

Prueba de estabilidad

Ciclado térmico

Se almacenaron las cremas “A” y “B” a una temperatura de 4±2°C durante 24 h. Posteriormente fueron retiradas de refrigeración y almacenadas durante 24 h a una temperatura de 27±2°C. El experimento se realizó durante dos ciclos (96 h) con el objetivo de evaluar el impacto de la temperatura en las propiedades de las cremas.

En múltiples estudios se ha mostrado la influencia de la temperatura en la estabilidad de emulsiones, debida a la existencia de una dependencia funcional de la temperatura en procesos que ocurren durante el rompimiento de la emulsificación.

Los resultados obtenidos coinciden con el comportamiento de muchas emulsiones en las que existe una barrera energética que las estabiliza que se ve alterada por las frecuencias de colisión influenciadas por altas temperaturas, las cuales ocasionan cambios en las propiedades reológicas y velocidades de sedimentación.

Se observó la similitud de la apariencia de las cremas antes y después del estudio.

Preparación de las muestras individuales para los sujetos de estudio

Se realizó la determinación de la dosis diaria individual para envasar la cantidad equivalente a 12 semanas de tratamiento en recipientes con tapa dispensadora.

Preparación de la documentación para el desarrollo clínico

Se redactó una carta de consentimiento informado para los individuos de prueba y se recabaron sus firmas con el fin de documentar su libre decisión para participar en el proyecto; también se diseñó un cuestionario para el registro del avance del ensayo clínico.

Análisis de los resultados de los tratamientos aplicados

Durante las 12 semanas de tratamiento se recopilaron las fotos de las zonas A y B de cada individuo junto con sus cuestionarios.

Resultados y discusión Análisis de materia prima

Se realizaron los análisis de materia prima de acuerdo con la FEUM vigente a: cafeína, aceite de sésamo, polietilenglicol 400 (Gerson,20121).

Desarrollo y validación del método espectrofotométrico para la cuantificación de cafeína

Se llevó a cabo el análisis de linealidad del sistema, se estableció como valor de lapendiente (b_1) 0.048, con una ordenada al origen (b_0) de -0.009 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.999. El intervalo de confianza para la pendiente IC(BI) comprendió un intervalo de 0.025 a 0.072, cumpliendo la especificación de no incluir el valor de 0.

El cálculo de límite de detección (LD) dio como valor 0.898 $\mu\text{g}/\text{mL}$, el cual se encontraba por debajo del valor más pequeño de concentración utilizado en la curva de calibración (2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Esto demostró que las concentraciones utilizadas en la curva serían detectadas en las condiciones de operación establecidas, con un IC(BI) de 0.072 - 0.045.

El límite de cuantificación (LC) fue de 2.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$, el cual era semejante al valor obtenido experimentalmente que permitía una lectura precisa. Por otro lado, el sistema mostró el cumplimiento del parámetro de precisión al mostrar un coeficiente de variación de 0.230%. Para garantizar el parámetro de robustez se obtuvo una diferencia absoluta (d) de 1.73%, valor que cumplió con la especificación al ser $a \leq 3\%$.

La exactitud del método validado mostró un coeficiente de variación (0.224%) el cual cumplió con las especificaciones de ser $\leq 2\%$. Además de demostrar tener porcentajes de recobro dentro del intervalo (98-102%).

Se demostró la especificidad del método validado al demostrar que los reactivos utilizados en la elaboración de las mezclas etosomales no mostraban absorbancias significativas.

Observación microscópica de crema antiestrías A

La muestra correspondiente a la formulación *a* junto con su réplica, exhibió la presencia de vesículas de múltiples tamaños, además de la presencia de cristales de cafeína sin cargar. Este comportamiento también fue observado en las muestras correspondientes a las formulaciones *l* en donde la saturación se observaba de manera más evidente. En las muestras correspondientes a la formulación *ab* se logró visualizar mayor número de etosomas cargados, sin exhibir presencia de fármaco saturado sin inclusión. El comportamiento descrito también logró observarse en la crema antiestrías B; sin embargo, en estas últimas el número de etosomas aparentemente es mayor.

Estos resultados pueden justificarse debido a que, la concentración de fosfolípidos y aceites usados durante el desarrollo de sistemas etosomales, son factores importantes que influyen en el tamaño, eficacia de atrapamiento, estabilidad y las propiedades de penetración de las vesículas. Por este motivo, en la formulación con mayor concentración de fosfolípido se logró observar mayor número de formación de vesículas (Prasanthi, 2012).

Por lo tanto, en las formulaciones *b* y *ab*, la solubilidad de la cafeína se vio beneficiada cuando se colocó una mayor concentración de aceite, resultados que concuerdan con estrategias en materia de formulación de fármacos poco solubles en agua, en donde

su solubilidad se intensifica en formulaciones basadas en lípidos (Göke, 2017).

Diseño experimental: 22 Etosomas con Aceite de sésamo super refinado

Variable A: Concentración de etanol A (I): 45% A (-I): 30%

Variable B: Concentración de aceite de sésamo B (I): 8% B (-I): 3%

Tabla 1. Diseño factorial 22 elaborado para el desarrollo de las formulaciones de etosomas con aceite de sésamo super refinado

Muestra	Variable A % Etanol	Variable B % Aceite de sésamo
a	(I)	(-I)
b	(-I)	(I)
l	(-I)	(-I)
ab	(I)	(I)

Diseño experimental 22 etosomas con PEG 400 súper refinado

Variable A: Concentración de etanol A (I): 45% A (-I): 30%

Variable B: Concentración de PEG 400 B (I): 6% B (-I): 2%

Tabla 2. Diseño factorial 22 elaborado para el desarrollo de las formulaciones de etosomas con PEG 400 super refinado

Muestra	Variable A % Etanol	Variable B % PEG 400
b	(-I)	(I)
ab	(I)	(I)
l	(-I)	(-I)
a	(I)	(-I)

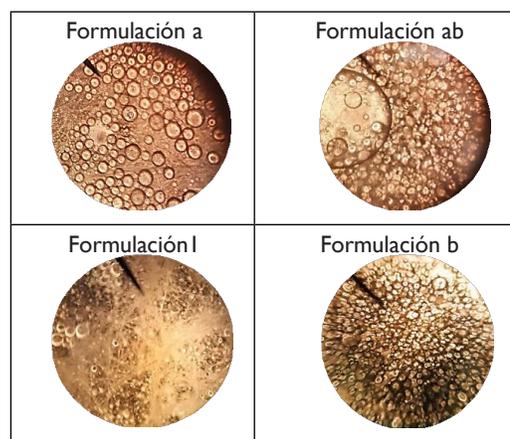


Figura 1. Imágenes de etosomas con aceite de sésamo súper refinado. Fuente: elaboración propia.

Observación microscópica de crema antiestrías A

A diferencia de los etosomas con aceite de sésamo, éstos no se lograron observar fácilmente con el aumento 40 X, además de que aparentemente existía un menor número de vesículas. El comportamiento de saturación, en donde se muestran cristales sin cargar en vesículas, se observó nuevamente en las formulaciones *l* y *a*. Esta saturación también se observó ligeramente en las mezclas de formulación *b*. Por los motivos anteriores, las mezclas preparadas utilizando la formulación *ab* fueron las candidatas ideales para ser incluidas. Este comportamiento puede justificarse debido a que las concentraciones de PEG 400 fueron menores a las del aceite de sésamo y, como se comentó anteriormente, esta

variable influye en las características de los etosomas (Limsuwan, 2012), (Vikas, 2014). Por otro lado, la composición del PEG 400 pudo influir en el número de etosomas formados, debido a que esta molécula cuenta con un alto carácter hidrofílico, lo cual repercute en que el sistema etosomal cuente con menor cantidad de moléculas (Chung, 1998) (Gerson, 2012).

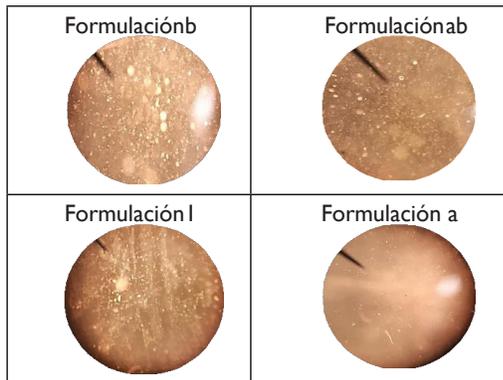


Figura 2. Imágenes de etosomas con PEG 400 súper refinado
Fuente: elaboración propia. Determinación del contenido de cafeína

Etosomas elaborados con aceite de sésamo super refinado

Después de los cálculos pertinentes se estableció la concentración promedio de cafeína en los etosomas correspondientes a cada formulación.

El porcentaje de cafeína promedio, correspondiente a las muestras etosomales preparadas con aceite de sésamo son para la formulación ab: 88.68%, a: 82.29 %, l: 62.34%, b: 98.68%.

Al igual que los resultados correspondientes a la observación microscópica, las muestras pertenecientes a formulación b, resultaron ser propicias para ser incluidas en la crema. Además, se encontró que la concentración del aceite de sésamo, así como la de etanol y la interacción de ambos no influyen de manera estadísticamente significativa en el contenido de cafeína.

El porcentaje de cafeína promedio, correspondiente a las muestras etosomales preparadas con PEG son para la formulación ab: 81.61%, a: 71.18%, l: 65.92%, b: 54.15%.

Por otro lado, de acuerdo con el análisis mediante el programa *Statgraphics Centurion XVIII* se determinó que el único factor que tiene un efecto estadísticamente significativo es la concentración de etanol.

Determinación del tamaño de partícula

Etosomas elaborados con aceite de sésamo

Promedio de tamaño en μm , ab: 2.81, a: 830.86, l: 33.45, b: 2.35

Tras el cálculo y análisis del promedio del tamaño de partícula se verificó que la elección ideal para incluir en la crema es la formulación b.

Etosomas elaborados con PEG 400

Por último, se analizó el tamaño de partícula de las mezclas etosomales elaboradas con PEG 400, confirmando aparentemente que la formulación ideal para incluirla en la crema es la ab, debido a que esta presenta el menor tamaño promedio de partícula de 2.48 μm , que a su vez coincide con el tamaño de la formulación a. El análisis estadístico demostró que, en esta variable de respuesta, los efectos de la concentración de etanol y PEG 400, así como la interacción entre estos dos tienen significancia estadística, por lo que se eligió la formulación ab.

Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura, ya que algunos estudios han sugerido que altas concentraciones de etanol causan la interpenetración de la cadena de hidrocarburos de etanol, lo que conduce a una reducción en el grosor de la membrana vesicular y, por lo tanto, reduce el tamaño vesicular. Otros autores sugieren que el etanol modifica la carga neta de los sistemas en un cierto grado de estabilización estérica, lo que podría conducir a una disminución en el tamaño (Aggarwal, 2016) (Abdulbagi, 2016).

Elección de las formulaciones para la realización de las cremas

Las formulaciones ideales para la realización de las dos cremas antiestrías son la formulación b correspondiente a la formulación usando aceite de sésamo y la formulación ab empleando PEG 400. Conteniendo los niveles alto de etanol, aceite de sésamo y PEG.

Prueba de estabilidad de las cremas Ciclado térmico

El comportamiento de las cremas A y B, en específico su homogeneidad se veía afectada por la temperatura de almacenamiento, debido a que a temperatura de 27.

$\pm 2^\circ\text{C}$ se desarrollaba la separación de 2 fases, una sólida y una líquida. Sin embargo, no se detectó cambio de color y olor en ninguna de las dos cremas.

Observaciones clínicas: tratamiento de las cremas antiestrías en 20 voluntarios

Después del monitoreo de 12 semanas de las dos zonas con estrías visibles de los 20 voluntarios, se obtuvo que, para la crema antiestrías A, el 35% de los individuos reportaron "mucho mejoría", 40% "poca mejoría" y un 25% "sin mejoría". De manera similar, en 30% de los individuos reportaron "mucho mejoría" al utilizar la crema B, mientras que el 55% reportaron "poca mejoría" y un 15% "sin mejoría". A pesar de que los porcentajes anteriormente mencionados fueron ligeramente diferentes, al evaluar la puntuación promedio final para cada crema, ambas mostraron poca mejoría demostrando tener un efecto similar, sin exhibir diferencias significativas. Además, para respaldar los resultados, las puntuaciones fueron sometidas a análisis estadístico.

Durante el seguimiento semanal del tratamiento se observó que había semanas en que los individuos reportaban mayor mejoría que en otras, por lo que el grado de conformidad reportado fue diferente. Cabe mencionar que todas las semanas los sujetos de prueba mostraron una mejora durante el uso del tratamiento, tanto para la crema A, como para la B, por lo que el 95% de los individuos concluyeron que su experiencia con el tratamiento fue satisfactoria y a 45% le interesaría seguir usando alguna de las cremas en otras partes del cuerpo.

Mediante el análisis de la encuesta de conformidad se obtuvo que un 80% de los voluntarios reportaron haber obtenido una mejora en ambas zonas, lo que sugiere que ambas cremas muestran un efecto similar. La similitud de efectividad de ambas cremas es justificable debido a que, como se comentó en un inicio, ambas son similares en formulación, tamaño de etosomas y porcentaje de cafeína. Estos resultados respaldan que el excipiente utilizado para la formación del sistema etosomal no influye significativamente en la efectividad de las cremas, por lo tanto, deben ser otros factores los causantes de las diferencias entre los resultados presentados por los individuos. Además, mediante la evaluación macroscópica y las puntuaciones marcadas por los individuos, los resultados indican que las personas que presentaron mejoría son del género femenino, ya que el 100% de quienes señalaron tener una mejoría mayor para ambas cremas eran mujeres. Además, el tipo de estría

parecía tener un impacto en el nivel de mejora debido a que, del 100% de individuos que obtuvieron la mayor mejoría utilizando la crema A, el 71.43% presentaban estrías eran del tipo *striae rubrae*. De manera similar 83.33% de los que obtuvieron mejoría mayor utilizando la crema B presentaban estrías del tipo *rubrae*.

Para justificar la variación entre los resultados obtenidos entre los distintos sujetos de prueba, debe retomarse la teoría básica acerca de este tipo de lesiones dérmicas. Como se comentó en un inicio, se sugiere la existencia de diversos tipos de estrías, atróficas, gravídicas, distensae, etc. Algunos autores para simplificar la caracterización sugieren englobar este tipo de lesiones en dos formas; *Striae rubrae* y *Striae albae* (Al-Himdani, 2014), (Dermatol 5, 2014).

Los resultados mostraron una mejoría mayor en pacientes con estrías *rubrae*, en este sentido, es de gran importancia contemplar el enfoque histopatológico, que indica que los pacientes con estrías *rubrae* requieren una reducción de la pigmentación; por el contrario, aquellos con estrías *albae* requieren un aumento en la pigmentación (Ud-Din, 2016). Además, en la etapa inicial (estrías *rubrae* "SR"), la epidermis es casi normal. A medida que se produce el envejecimiento de la lesión, la epidermis de estrías *albae* (SA) se adelgaza, causando atrofia con embotamiento de las crestas y ausencia de apéndices cutáneos (Al-Himdani, 2014) (Archan, 2019). De esta manera, resulta lógico pensar que el tipo de estría tiene un impacto significativo en el nivel de mejoría del tratamiento según el nivel de gravedad de la lesión dérmica. Asociado a los factores anteriormente mencionados, se encontró que los individuos que presentan mayor mejoría son del género femenino. En este sentido, está bien establecido que las hormonas esteroides sexuales endógenas influyen profundamente en la respuesta a diversas lesiones cutáneas (Gilliver, 2008).

Cada vez hay más pruebas de que los andrógenos endógenos (hormonas masculinas) y los estrógenos (hormonas femeninas), respectivamente, inhiben y mejoran la reparación de la piel, en donde se ha demostrado que los estrógenos aceleran la cicatrización de heridas. Por lo tanto, el progreso de la re-epitelización se ven influenciado por la biosíntesis de esteroides sexuales gonadales a los cuales se les considera la fuente de divergencia en la recuperación en heridas (Gilliver, 2008).

Finalmente, la recuperación de una lesión cutánea es un proceso complejo y multifacético que requiere la cooperación de células, citocinas, factores de crecimiento, enzimas y receptores residentes e inmigrantes. Para mejorar la apariencia y reducir los síntomas asociados con SD, deben ocurrir diversos procesos como: aumento de la producción de colágeno y actividad fibroblástica, incremento de la elasticidad y perfusión sanguínea, mejora en la proliferación celular, aumento de la hidratación de la piel y propiedades antiinflamatorias, procesos probablemente relacionados con mecanismos hormonales (Harmelin, 2016).

Conclusiones

El estudio reveló cambios significativos en las zonas tratadas con las cremas antiestrias, las cuales mostraron efectividad similar según el 80% de los individuos sometidos al tratamiento. Sin embargo, la mejora resultó diferente entre los sujetos de prueba, así como, entre las dos zonas de cada uno, probablemente debido a las diferencias características de las lesiones dérmicas tratadas, dependiendo del tipo de estría (*rubrae* y *albae*), así como diferencias fisiológicas de cada sujeto de prueba (factores hormonales). Se observó una mejora en los resultados obtenidos en comparación de la crema sin etosomas elaborada anteriormente. Además de que no hay una diferencia entre el aceite de sésamo PEG 400 para cargar la cafeína. Finalmente, las pruebas de estabilidad mostraron que la estabilidad de ambas cremas se vería afectada frente a cambios de temperatura; presentándose separación de fases, se observó que las cremas eran físicamente inestables cuando se almacenaban a temperaturas ambientales altas. Sin embargo, no se detectó cambio de color y olor en ninguna de las dos cremas, además de que, aparentemente los etosomas no se veían comprometidos ya que aún lograban visualizarse algunas vesículas que parecieran ser etosomas. Por lo que se debe realizar un análisis para mejorar las formulaciones y con ello su estabilidad, ante estímulos ambientales, en específico los cambios altos de temperaturas.

Referencias

1. Ud-Din S MDBA. Topical management of striae distensae (stretch marks): prevention and therapy of striae rubrae and albae. *J Eur Acad Dermatol Venereol*. 2016; 30(2).
2. Lokhande A MV. Striae Distensae Treatment Review and Update. *Indian Dermatol Online J*. 2019; 10(4).
3. W L. Asociaciones clínicas de estrías gravídicas. *J Obstet Gynaecol*. 2004; 24.
4. Hernan A HP. Caffeine's Mechanisms of Action and Its Cosmetic Use. *Skin Pharmacology and Physiology*. 2013; 26(1).
5. Byun S KHHHSJHMIJ. Efficacy of Slimming Cream Containing 3.5% Water- Soluble Caffeine and Xanthenes for the Treatment of Cellulite: Clinical Study and Literature Review. *Annals of Dermatology*. 2015; 27(3).
6. Tarek A KMBUAFA. Transdermal glimepiride delivery system based on optimized ethosomal nano-vesicles: Preparation, characterization, in vitro, ex vivo and clinical evaluation. *International Journal of Pharmaceutics*. 2016; 500(1).
7. Jain S TASBJN. Formulation and evaluation of ethosomes for transdermal delivery of lamivudine. *AAPS PharmSciTech*. 2007; 8(4).
8. Fang Y TPWCHY. Comparison of 5-aminolevulinic acid-encapsulated liposome versus ethosome for skin delivery for photodynamic therapy. *Int J Pharm*. 2008; 1.
9. Touitou E GBDNWCPASF. Intracellular delivery mediated by an ethosomal carrier. *Biomaterials*. 2001; 22(22).
10. Saleem T. BS, MG, RP, KN, CC. Analgesic, anti-pyretic and anti-inflammatory activity of dietary sesame oil in experimental animal models. *Pharmacologia*. 2011; 2(6).
11. Budowski P. MK. Las propiedades químicas y fisiológicas del aceite de sésamo. *Chemical Reviews*. 1951; 48(1). 2016.
12. D'souza A. SR. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. *Journal Expert Opinion on Drug Delivery*. 2016; 13.
13. Gerson A. HA, MF, KM, AJ. Volumetric properties of (PEG 400 + water) and (PEG 400 + ethanol) mixtures at several temperatures and correlation with the Jouyban-Acree model. *Rev. colomb. cienc. quim. farm.* 2012; 41(2).

14. S.O. Química del café. Módulo de referencia en química, ciencias moleculares e ingeniería química. 2019; 1.
15. Secretaría de Salud FEUM. Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos. 12th ed. México; 2018.
16. Secretaría de Salud FHEUM. Farmacopea Herbolaria de los Estados Unidos Mexicanos (FHEUM). 2nd ed.; 2013
17. Sethuraman S. RK, ST. Analytical Method Development and Validation of Caffeine in Tablet Dosage Form By Using UV-Spectroscopy. JNTPS. 2013..
18. Prasanthi D. LP. Development of ethosomes with Taguchi robust design- based studies for transdermal delivery of alfuzosin hydrochloride. Int Curr Pharm J. 2012; 1(11).
19. Göke K. BH. Drug solubility in lipid nanocarriers: Influence of lipid matrix and available interfacial area. Int J Pharm. 2017; 30(1).
20. Limsuwan T. AT. Development of Ethosomes Containing Mycophenolic Acid. Procedia Chemistry. 2012; 4.
21. Vikas P. GD, SR. Ethosomes: versatile vesicular carriers for efficient transdermal delivery of therapeutic agents. Drug Delivery. 2014.
22. Chung C. TJ. Analysis of the Three Essential Constituents of Oil Bodies in Developing Sesame Seeds. Plant Cell Physiol. 1998; 39(1).
23. Gerson A. HA, MF, KM, AJ. Volumetric properties of (PEG 400 + water) and (PEG 400 + ethanol) mixtures at several temperatures and correlation with the Jouyban-Acree model. Rev. colombiense de quim farm. 2012; 41(2).
24. Aggarwal D. NU. Ethosomes: A review. International Journal of Pharmaceutical and Medicinal Research. 2016; 4(4).
25. Abdulbagi I. DY, KN, AR, KA. Ethosomal nanocarriers: the impact of constituents and formulation techniques on ethosomal properties, in vivo studies, and clinical trials. Int J. Nanomedicine. 2016; 11.
26. M. E. Tretinoína tópica en el tratamiento de estrías distensae y en la promoción de la cicatrización de heridas: una revisión. J. Dermatol Treat. 1994; 5.
27. Al-Himdani. UDS, GS, BA. Striae distensae: a comprehensive review and evidence-based evaluation of prophylaxis and treatment. Br. J. Dermatol. 2014; 170(3).
28. Archana J. VM. Striae Distensae Treatment Review and Update. Indian Dermatol Online J. 2019; 10(4).
29. Gilliver C. JP, RM, HJ, TN, GS. Sex Dimorphism in Wound Healing: The Roles of Sex Steroids and Macrophage Migration Inhibitory Factor. Endocrinology. 2008; 149(11).
30. Harmelin Y. Fractionated Bipolar Radiofrequency and Bipolar Radiofrequency Potentiated by Infrared Light for Treating Striae: A Prospective Randomized, Comparative Trial with Objective Evaluation. Lasers in Surgery and Medicine. 2016; 48.
31. Angadi J. SK, SN, KB, BC. Ethosomes: A novel drug carrier for transdermal drug delivery. International Journal of Innovative Drug Discovery. 2013; 3(1)

ANEXOS

Carta de consentimiento informado entregada a los voluntarios:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Departamento de Sistemas Biológicos

Lic. Química Farmacéutica Biológica

Fecha: 16 de marzo 2020

Protocolo: Aplicación de una crema con aceites naturales para la eliminación de estrías.

Antes de participar en el estudio que se le ha propuesto, es importante que esté informado acerca de las características del mismo y que esté de acuerdo con los procedimientos a los que será sometido. Su participación en el estudio es completamente voluntaria.

Procedimiento:
Su participación en el estudio consistirá en lo siguiente:

- a. Definir zona A y zona B, a cualquier parte de su cuerpo en donde tenga estrías visibles y colocar una gota en el centro de la falangeta del dedo índice utilizando las 2 cremas correspondientes (A, B). Aplicar diariamente en las mismas zonas durante 3 meses.
- b. Tomar una fotografía cada semana de la zona tratada y enviarla a la Q.F.B. Itzel Magaly Luna Armas al número 5577299947.
- c. Responder el cuestionario anexo para registrar los resultados positivos o negativos obtenidos a partir de la aplicación de las cremas.

Riesgos
Si observa enrojecimiento o ardor en la zona administrada deberá suspender la aplicación de inmediato e informar a la Q.F.B. Itzel Magaly Luna Armas.

Confidencialidad
La información clínica recopilada es estrictamente confidencial. El nombre de los participantes nunca aparecerá en ningún reporte o publicación, para el desarrollo del estudio se siguen los reglamentos internos correspondientes.

Contactos
Para cualquier duda o aclaración sobre este estudio puede comunicarse al teléfono 5577299947 o 5522854496 con la Q.F.B. Itzel Magaly Luna Armas.

Calz. Del Hueso 1100. Villa Quietud, C.P. 040960. Ciudad de México., www.xoc.uam.mx/

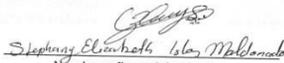
Consentimiento
Gracias por tomarse el tiempo de leer detenidamente esta información y por participar en el estudio.

A través de la presente, otorgo mi consentimiento para participar como voluntario en el protocolo de investigación "Aplicación de una crema con aceites naturales para la eliminación de estrías".

Hago constar que he recibido toda la información acerca de la naturaleza y propósito del estudio. He recibido, leído y entendido la carta de información del estudio, así como el riesgo descrito. Se me ha informado que puedo retirar mi consentimiento en cualquier momento.

Entiendo que recibiré una copia firmada y fechada del mismo.

Estoy de acuerdo que la información clínica derivada del estudio, sea informada a la comunidad médica verbalmente o por escrito, pero sin revelar mi identidad.



Nombre y firma del voluntario



Nombre y firma del testigo 1



Nombre y firma del investigador que obtuvo el consentimiento



Boletín de la Sociedad Química de México