

## Contenido

9 Reyber Parra Contreras  
Presentación

11 Lorean Madriz, Mariano Parra, Ronald Vargas, Benjamín R. Scharifker, Oswaldo Núñez,  
David Carvajal  
Fotocatálisis heterogénea bajo luz solar basada en TiO<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Aplicaciones ambientales ///  
Heterogeneous photocatalysis under solar light based on TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Environmental  
applications

55 Marlon Castro, Christian Rivadeneira, Stalin Santacruz  
Recubrimientos comestibles a base de almidón de yuca, ácido salicílico y aceites esenciales para  
la conservación de mango cortado ///  
Edible films based on cassava starch, salicylic acid and essential oils for preservation of fresh-cut  
mango

69 Cristina Sainz-Borgo  
Registro de dos eventos de mobbing en zonas urbanas de la ciudad de Caracas (Venezuela) ///  
Reports of two events of mobbing in urban areas in Caracas city (Venezuela)

74 Juan Bracho Rincón, Daniel Vivas, Fernando Guzmán  
Reconstrucción nasal empleando injerto óseo autólogo proximal de cúbito debido a trauma por  
accidente de tránsito ///  
Nasal reconstruction using proximal ulna autologous bone graft due to a trauma by traffic accident

87 María Suarce, María Suárez, Héctor Suárez, Aymé Urdaneta, Estefany Urribarri, Carlos Vicci  
Aspectos científicos y bioéticos de la utilización del sistema CRISPR/CAS9 en la manipulación  
genética en humanos ///  
Aspects scientific and bioethical of the use of the System CRISPR/CAS9 in the genetic  
manipulation humans

95  
Memoria Histórica  
Profesores y estudiantes fundadores de la Universidad del Zulia

99  
Normas para la presentación de trabajos



Año 7 N° 18

Mayo - Agosto 2016

Revista de la Universidad del Zulia

# Revista de la Universidad del Zulia



Fundada en 1947  
por el Dr. Jesús Enrique Lossada

## Ciencias Exactas, Naturales y de la Salud

**Año 7 N° 18**  
Mayo - Agosto 2016  
Tercera Época  
Maracaibo - Venezuela



REVISTA DE LA UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA  
Tercera Época  
**Ciencias Exactas,  
Naturales y de la Salud**

Año 7 N° 18 Mayo-Agosto 2016

---

Fundada en 1947 por el Dr. Jesús Enrique Lossada  
Adscrita a la Cátedra Libre HISTORIA DE LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Gobernación  
**Bolivariana**  
del **Zulia**  
  
¡El Zulia Nombre y  
Luz de Venezuela!

---

PUBLICACIÓN AUSPICIADA  
POR LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA  
Y LA GOBERNACIÓN BOLIVARIANA DEL ESTADO ZULIA

---

Esta revista fue impresa en papel alcalino.

*This publication was printed on acid-free paper that meets  
the minimum requirements of the American National Standard for  
Information Sciences-Permanence for Paper for  
Printed Library Materials, ANSI Z39.48-1984*

---

**Indizada, registrada y/o catalogada  
electrónicamente en las siguientes bases de datos:**

**REVENCYT  
REVICYHLUZ  
LATINDEX  
CLASE  
PERIÓDICA**

**Issuu:**

**[http://Issuu.com/  
revistadelauniversidaddelzulia](http://Issuu.com/revistadelauniversidaddelzulia)**

---

REVISTA DE LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA

© 2016. Universidad del Zulia

ISSN 0041-8811

Depósito legal pp 76-654

Depósito legal ppi 201502ZU4666

*Portada:*

Concepto gráfico: Laura González

Diagramación: Diannella Castellano

*Montaje y Diagramación de la revista:*

Diannella Castellano

REVISTA DE LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA.

Calle 67 (prolongación Cecilio Acosta) con Av. 16 (Guajira).

Nueva sede rectoral de la Universidad del Zulia. Edificio Fundadesarrollo.

Maracaibo, estado Zulia, Venezuela. Teléfono/Fax: 58-261-7831611.

Correos electrónicos: [revistauniversidaddelzulia@gmail.com](mailto:revistauniversidaddelzulia@gmail.com), [revistadeluz@gmail.com](mailto:revistadeluz@gmail.com)

# Revista de la Universidad del Zulia

## Tercera Época

---

El Dr. Jesús Enrique Lossada, luego de trabajar infatigablemente hasta lograr la reapertura de la Universidad del Zulia, el 01 de octubre de 1946, le aportó a esta institución su primera revista científica: la Revista de la Universidad del Zulia, fundada por este insigne zuliano, el 31 de mayo de 1947. En su Tercera Época la revista mantiene la orientación que le asignara su fundador: es un órgano científico de difusión de trabajos parciales o definitivos de investigadores y/o equipos de investigación nacionales y extranjeros. La revista posee un carácter multidisciplinario, por ello su temática se divide en tres grandes ejes: a. ciencia sociales y artes; b. ciencias del agro, ingeniería y tecnología; c. ciencias exactas, naturales y de la salud. Su publicación es cuatrimestral. Cada número, de los tres del año, se corresponde con uno de los tres ejes temáticos. La Revista de la Universidad del Zulia, por su naturaleza histórica y patrimonial, está adscrita a la Cátedra libre Historia de la Universidad del Zulia.

### **Directores y Responsables**

#### **Eméritos**

---

Jesús Enrique Lossada  
José Ortín Rodríguez  
José A. Borjas Sánchez  
Felipe Hernández  
Antonio Borjas Romero  
César David Rincón  
Sergio Antillano

#### **Directora**

---

Imelda Rincón Finol

#### **Coordinador**

---

Reyber Antonio Parra Contreras

#### **Comité Editorial**

---

Imelda Rincón (LUZ)  
Reyber Parra (LUZ)  
Teresita Álvarez (LUZ)  
Jesús Medina (LUZ)  
José Lárez (UNERMB)  
Marielis Villalobos (LUZ)

#### **Colaboradora**

---

Liliana Gutiérrez

#### **Comité Asesor**

---

Nelson Márquez (LUZ)  
Judith Aular (LUZ)  
Rutilio Ortega (LUZ)  
Tahís Ferrer (LUZ)  
Alí López (ULA)  
Antonio Castejón (LUZ)  
Ana Judith Paredes (LUZ)  
María Dolores Fuentes Bajo  
(Universidad de Cádiz, España)  
Néstor Queipo (LUZ)  
Ana Irene Méndez (LUZ)  
Mayela Vílchez (LUZ)  
Modesto Graterol (LUZ)  
Mario Ayala (UBA Argentina)  
Tomás Fontaines (UDO)  
Enrique Pastor Seller  
(Universidad de Murcia, España)  
Lourdes Molero (LUZ)

#### **Traducción**

---

Rhina Parra Vera



## **Autoridades**

Jorge PALENCIA  
*Rector*

Judith AULAR DE DURÁN  
*Vice-Rectora Académica*

Jesús SALOM  
*Vice-Rector Administrativo*

Marlene PRIMERA  
*Secretaria*

Imelda Rincón Finol  
*Coordinadora de la Cátedra Libre Historia de la  
Universidad del Zulia*

## Contenido

---

**9** Reyber Parra Contreras  
Presentación

---

**11** Lorean Madriz, Mariano Parra, Ronald Vargas, Benjamín R. Scharifker, Oswaldo Núñez, David Carvajal  
Fotocatálisis heterogénea bajo luz solar basada en TiO<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Aplicaciones ambientales ///  
*Heterogeneous photocatalysis under solar light based on TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Environmental applications*

---

**55** Marlon Castro, Christian Rivadeneira, Stalin Santacruz  
Recubrimientos comestibles a base de almidón de yuca, ácido salicílico y aceites esenciales para la conservación de mango cortado ///  
*Edible films based on cassava starch, salicylic acid and essential oils for preservation of fresh-cut mango*

---

**69** Cristina Sainz-Borgo  
Registro de dos eventos de *mobbing* en zonas urbanas de la ciudad de Caracas (Venezuela) ///  
*Reports of two events of mobbing in urban areas in Caracas city (Venezuela)*

---

**74** Juan Bracho Rincón, Daniel Vivas, Fernando Guzmán  
Reconstrucción nasal empleando injerto óseo autólogo proximal de cúbito debido a trauma por accidente de tránsito ///  
*Nasal reconstruction using proximal ulna autologous bone graft due to a trauma by traffic accident*

---

**87** María Suarce, María Suárez, Héctor Suárez, Aymé Urdaneta,  
Estefany Urribarri, Carlos Vicci

Aspectos científicos y bioéticos de la utilización del sistema CRISPR/CAS9  
en la manipulación genética en humanos ///

*Aspects scientific and bioethical of the use of the System CRISPR/CAS9 in  
the genetic manipulation humans*

---

**95**

Memoria Histórica

Profesores y estudiantes fundadores de la Universidad del Zulia

---

**99**

Normas para la presentación de trabajos

## Presentación

Si bien es cierto que actualmente no existen en Venezuela las condiciones adecuadas para el desarrollo de la Ciencia y la Tecnología, algunas instituciones –entre las que destacan las universidades autónomas– logran con éxito contribuir a la generación y difusión del conocimiento. La presente edición de la *Revista de la Universidad del Zulia* es una muestra de este esfuerzo colectivo, donde converge la voluntad de profesores y estudiantes hacia un objetivo compartido: el ejercicio permanente de la docencia, la investigación y la extensión universitaria.

En nuestro Número 18, dedicado a las Ciencias Exactas, Naturales y de la Salud, contamos con aportes científicos de valiosos talentos de varias universidades. Nuestros lectores, al respecto, encontrarán cinco trabajos, cuyos objetivos fueron los siguientes:

Lorean Madriz, Mariano Parra, Ronald Vargas, Benjamín R. Scharifker, Oswaldo Núñez y David Carvajal, “analizan los aspectos ambientales asociados a la fotocatalisis heterogénea bajo luz solar basada en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; se destaca el mecanismo generalizado de formación de radicales libres; se comentan las estrategias empleadas para la mejora de los procesos de conversión de energía en el material tanto en el estado sólido como en la interfase por moléculas adsorbidas; se discuten los aspectos asociados a la creciente investigación sobre sistemas fotocatalíticos basados en el óxido Aurivillius más simple: el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; se consideran los conceptos claves que definen la conversión de energía en sistemas fotoelectroquímicos y, finalmente, se comentan diversas perspectivas sobre desarrollos ambientales que pueden resolverse con la implantación de tecnologías de fotoelectrocatalisis basadas en estos dos interesantes nanomateriales”.

M. Castro, C. Rivadeneira y S. Santacruz estudiaron “el uso de recubrimientos comestibles a base de almidón de yuca conjuntamente con ácido salicílico, cinamaldehído y timol así como de quitosano para la preservación de mango Tommy Atkins cortado almacenado en refrigeración”.

Cristina Sainz-Borgo describe “la observación de dos episodios de “mobbing” o amedrentamiento del depredador en zonas urbanas; el primero por parte de una pareja de *Psittacula krameri* sobre el marsupial omnívoro *Didelphis marsupialis*, y el segundo por parte de un individuo de *Mimus gilvus* sobre un juvenil de *Buteo albicaudatus*”.

Juan Bracho Rincón, Daniel Vivas L. y Fernando Guzmán T., demuestran “que aún en nuestra época de avances tecnológicos, el uso de Injertos Óseos Autólogos es muy útil y versátil en la reconstrucción de elementos faciales afectados por traumatismos y heridas, que han producido la pérdida total o parcial de estructuras estéticas y funcionales faciales”.

Por su parte, María Suarce, María Suárez, Héctor Suárez, Aymé Urdaneta, Estefany Urribarri y Carlos Vicci determinaron las ventajas y las desventajas del sistema CRISPR/CAS9 en la manipulación genética en humanos, considerando para ello los aspectos científico y bioético.

Finalmente, este número culmina con la sección *Memoria histórica*, donde destacamos los nombres de los profesores y estudiantes fundadores de la Universidad del Zulia, quienes en el año 1891 iniciaron las actividades académicas de esta centenaria institución.

Reyber Parra Contreras  
Coordinador

# Fotocatálisis heterogénea bajo luz solar basada en $\text{TiO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : Aplicaciones ambientales

*Lorean Madriz\**

*Mariano Parra\**

*Ronald Vargas\**

*Benjamín R. Scharifker\* \*\**

*Oswaldo Núñez\*\*\**

*David Carvajal\**

---

## RESUMEN

En la presente revisión se consideran los aspectos sobre química ambiental asociados a la fotocatalisis heterogénea bajo luz solar basada en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; se destaca el mecanismo generalizado de formación de radicales libres, se discute sobre las estrategias empleadas para la mejora de los procesos de conversión de energía en el material en estado sólido, así como, en la interfase por moléculas adsorbidas. Se discuten los aspectos asociados a la creciente investigación sobre sistemas fotocatalíticos basados en el óxido Aurivillius más simple: el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , considerando los conceptos claves que definen la conversión de energía y, finalmente,

\*Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080 A, Venezuela. Please address all correspondence to: Dr. Lorean Madriz. Teléfono: +58 0212 906 3955. correo: lmadriz@usb.ve

\*\*Rectorado, Universidad Metropolitana, Caracas-Venezuela.

\*\*\*Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar.

se comentan diversas perspectivas sobre desarrollos ambientales que pueden resolverse con la implementación de la tecnología de fotoelectrocatalisis basada en nanomateriales.

PALABRAS CLAVE: fotocatalisis heterogénea; química ambiental;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; energía solar.

## *Heterogeneous photocatalysis under solar light based on $\text{TiO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : Environmental applications*

---

### ABSTRACT

After reviewing the chemical aspects of the environmental applications of heterogeneous photocatalysis under solar irradiation based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The mechanism for free radicals formation, strategies for improving energy conversion processes based on the solid materials and the modification of the catalyst surface by the adsorption of specific molecules are discussed. Aspects associated with the growing research on photocatalytic systems based on the simplest Aurivillius oxide:  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  are studied, considering the key concepts that define the solar to chemical energy conversion and finally, various perspectives about environmental applications using the photoelectrocatalytic technology based on nanomaterials are exposed.

KEY WORDS: heterogeneous photocatalysis; environmental chemistry;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; solar energy.

## Introducción

Entre los grandes retos que enfrenta la ciencia moderna está la mitigación del daño ambiental causado por las continuas actividades del ser humano, así como el desarrollo conceptual y práctico de tecnologías sostenibles, energéticamente eficientes y de bajo costo. Si bien la química ha dado pie al desarrollo de industrias cuyos bienes y servicios facilitan la vida del individuo, el manejo indiscriminado de los desechos que éstas generan ha traído como consecuencia el deterioro de las condiciones mínimas

requeridas para la sobrevivencia en el planeta y el desarrollo sustentable del ser humano. Dada la cantidad importante de compuestos orgánicos, organometálicos e inorgánicos, así como material biológico comúnmente presente en los efluentes acuosos, los procesos de oxidación avanzada, tal como la fotocatalisis heterogénea, representan una de las tecnologías más prometedoras para su remediación eficiente.

Entre los contaminantes más comúnmente encontrados en agua se encuentran los haloalcanos, ácidos carboxílicos alifáticos, urea, colorantes, varios tipos de compuestos aromáticos, fenólicos y nitrohaloaromáticos, agentes tensoactivos, pesticidas, herbicidas y organofosforados (Gaya y Abdullah, 2008; Gaya, 2014; Hakki, *et al.*, 2016). La estructura molecular de este tipo de compuestos los hace persistentes en el ambiente y por lo tanto se deben diseñar estrategias químicas para oxidarlos hasta extensiones avanzadas y poder transformarlos en compuestos biodegradables o removerlos de efluentes contaminados por oxidación total (US Environmental Protection Agency, 2000).

Semiconductores como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) (Schneider, *et al.*, 2014) y más recientemente el tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) (Madriz, *et al.*; 2014b), han demostrado ser apropiados para la limpieza de aguas contaminadas con compuestos orgánicos aprovechando la energía solar, fuente energética prácticamente inagotable para la escala de tiempo del desarrollo tecnológico humano. Estos materiales constituyen excelentes fotocatalizadores para la oxidación de la materia orgánica perjudicial para los ecosistemas. El mecanismo básico de la fotocatalisis heterogénea consiste en la promoción de un portador de carga desde la banda de valencia hasta la de conducción por absorción directa o indirecta de fotones de energía apropiada. Como consecuencia, si la energía de la radiación incidente ( $h\nu$ ) es mayor a la separación energética entre las bandas ( $E_g$ ), se genera un hueco (portador de carga positiva) en la banda de valencia, el cual posee un potencial lo suficientemente positivo para oxidar concurrentemente a la materia orgánica, a la molécula de agua (si el medio es acuoso) y a los iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador; de estos dos últimos procesos se generan radicales  $\text{OH}^\bullet$ , los cuales son capaces de atacar de forma no selectiva a la materia orgánica presente en la superficie y en la doble capa electrolítica del medio circundante al catalizador en la suspensión, típicamente este proceso reactivo es consecutivo y alcanza la mineralización (transformación de la materia orgánica en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y ácidos minerales) (Hakki, *et al.*, 2016). El balance de carga es complementado por la reducción en la banda de conducción por parte del electrón fotogenerado, en condiciones normales se observa la reducción del oxígeno del medio para formar el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), el cual también participa en los procesos oxidativos de la materia orgánica (Hofmann, *et al.*, 1995, Hakki, *et al.*, 2016; Gaya, 2014).

La energía interbandas del material semiconductor resulta dependiente de la entalpía de formación del cristal, la estructura cristalina y sus parámetros de red asociados, la temperatura, el tamaño característico del semiconductor en dimensiones nanométricas y de la posibilidad de complementar probabilísticamente la absorción de fotones con fonones intrínsecos al material (Sato, 1998). El  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa presenta una energía interbandas de 3,20 eV, la fotogeneración de cargas por tanto ocurre en la región ultravioleta del espectro solar; por su parte, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en su fase cristalina ortorrómbica, con una energía interbandas alrededor de 2,5 eV, genera radicales hidroxilo que degradan la materia orgánica en la región visible del espectro solar, siendo ésta la región espectral donde incide mayor intensidad de radiación en la superficie terrestre (Shang, *et al.*, 2010; Madriz, *et al.*, 2014b; Lv, *et al.*, 2016). Los aspectos termodinámicos, cinéticos y de la relación estructural de los nanomateriales sobre la eficiencia del proceso catalítico son de interés relevante en la literatura moderna (Liu, *et al.*, 2014; Hakki, *et al.*, 2016). Sin embargo, los mecanismos de operación de los fenómenos involucrados, las propiedades de la interfase semiconductor -electrolito, los fenómenos de adsorción de diversos compuestos y el diseño eficiente de procesos químicos, todavía requiere de considerables esfuerzos para generalizar los efectos macroscópicos asociados a la mejora de procesos reactivos basados en la conversión de energía luminosa en energía química (Peter, 2016).

En el presente trabajo se analizan los aspectos ambientales asociados a la fotocatálisis heterogénea bajo luz solar basada en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; se destaca el mecanismo generalizado de formación de radicales libres; se comentan las estrategias empleadas para la mejora de los procesos de conversión de energía en el material tanto en el estado sólido como en la interfase por moléculas adsorbidas; se discuten los aspectos asociados a la creciente investigación sobre sistemas fotocatalíticos basados en el óxido Aurivillius más simple: el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; se consideran los conceptos claves que definen la conversión de energía en sistemas fotoelectroquímicos y, finalmente, se comentan diversas perspectivas sobre desarrollos ambientales que pueden resolverse con la implantación de tecnologías de fotoelectrocatalisis basadas en estos dos interesantes nanomateriales.

## 1. Fotocatálisis heterogénea

### 1.1 Semiconductores con actividad fotocatalítica

Los semiconductores son un grupo de materiales que poseen conductividades entre los metales y los aislantes (Neamen, 2006). Desde el punto de vista de la teoría de bandas, un semiconductor se caracteriza por

tener una banda totalmente ocupada separada de otra desocupada a través de una brecha de energía pequeña relativa a la de un material aislante, siendo una banda un grupo de orbitales moleculares en el que la diferencia de energía entre ellos es tan pequeña que el sistema se comporta como si fuese posible dentro de la banda una variación de energía no cuantizada (i.e. un continuo) (Housecroft y Sharpe, 2012).

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos en los cuales los átomos constituyen una red tridimensional donde los orbitales atómicos se solapan extendiéndose por toda la red resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Las bandas en cuestión surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia según su grado de ocupación, siendo los ocupados más altos los del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) y los desocupados más bajos los del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), denominándose banda de valencia a la de menor energía y banda de conducción la de mayor energía (Domènech, *et al.*, 2001). En el diagrama de la Figura 1 se aprecia cómo hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red, donde, en una red infinita la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas.

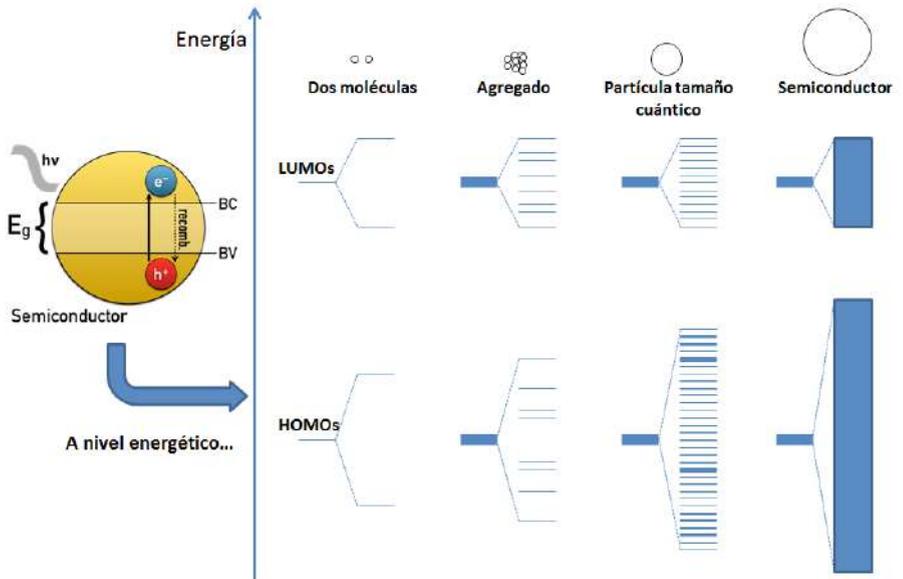


FIGURA 1. Orbitales moleculares en el crecimiento del material semiconductor para explicar la conformación de las bandas de valencia y conducción.

Los semiconductores además pueden ser de tipo *p* y de tipo *n*, por la presencia de impurezas donde predominan portadores de carga positivos o negativos, respectivamente; en los primeros la conductividad eléctrica se origina por la población térmica de un nivel aceptor que deja portadores de carga positiva (huecos) en la banda de valencia y en los segundos la conducción eléctrica se describe en términos del movimiento de electrones de un nivel dador a la banda de conducción donde están libres para moverse (Housecroft y Sharpe, 2012; Hakki, *et al.*, 2016).

En un semiconductor con actividad fotocatalítica, la absorción de fotones de energía igual o mayor que  $E_g$ , promueve electrones de la banda de valencia a la de conducción y por cada electrón promovido se genera un hueco en la banda de valencia (Domènech, *et al.*, 2001; Hakki, *et al.*, 2016; Gaya, 2014). En ausencia de un campo eléctrico este par electrón - hueco se recombina rápidamente, liberando el exceso de energía mediante procesos generalmente no radiativos. Cuando se inhibe parcialmente la recombinación mediante trampas superficiales o aceptores de portadores de carga, los electrones fotogenerados pueden aprovecharse en procesos fotocatalíticos.

Son diversos los materiales que pueden actuar como fotocatalizadores, por ejemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , Óxidos de hierro, y más recientemente,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . La eficiencia de estos varía de uno a otro, aunque la mayoría presenta la ventaja de adsorber radiación electromagnética en gran parte del espectro solar. El dióxido de titanio ha sido uno de los más estudiados hasta la fecha por su estabilidad, abundancia, bajo costo, baja toxicidad y alta eficiencia; sin embargo, la energía entre las bandas de conducción y de valencia de 3,2 eV, sólo le permite absorber la radiación proveniente del sol en el rango ultravioleta ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), que representa apenas el 5 % de la radiación solar que llega a la superficie terrestre (Zhang, *et al.*, 2007, Hakki, *et al.*, 2016, Zhang, J., *et al.*, 2012, Zhang, y Zhou, *et al.*, 2012).

## 1.2. Aspectos generales de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un tipo de catálisis basada en la absorción de energía radiante por un sólido, normalmente un semiconductor de banda ancha. De esta manera, en la región entre las fases del sólido excitado y la solución, tienen lugar reacciones redox que pueden propiciar la remoción de los contaminantes (Gaya, 2014; Hakki, *et al.*, 2016), las cuales pueden darse de dos maneras:

1. Por acción directa sobre el semiconductor.
2. Por acción sobre moléculas adsorbidas en la superficie de éste (colorantes o moléculas orgánicas).

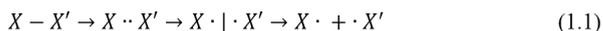
En el primer caso, el semiconductor interactúa directamente con los fotones que inciden en su superficie, mientras que en el segundo la excitación se lleva a cabo sobre las moléculas adsorbidas que transportan electrones al catalizador.

En estas condiciones se crean pares electrón - hueco que migran para reaccionar con las especies adsorbidas. Cuando uno de estos pares no logra separarse en el volumen de la fase del catalizador, se recombinan y la energía es disipada en forma de calor. La fuerza impulsora de la transferencia de electrones es la energía entre las bandas del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. Los huecos dan lugar a la oxidación, mientras que los electrones en la banda de conducción dan pie a la reducción (Domènech, et al., 2001; Hakki, et al., 2016).

La aplicación de esta forma de catálisis para el tratamiento de contaminantes se ha empleado para compuestos como fenoles, alcanos y alquenos halogenados, surfactantes, pesticidas, para la electrocristalización reductiva de metales pesados como  $Pt^{4+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$  y  $Cr^{6+}$ , oxidación de ácidos carboxílicos y aldehídos aromáticos (Hoffman, et al., 1995), siendo reportada la mineralización completa para numerosos casos de agua contaminada con compuestos orgánicos recalcitrantes (Friedmann, et al., 2010).

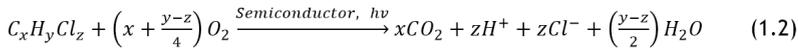
### 1.2.1. Mecanismo de generación de radicales

Un detalle importante en la fotodegradación de contaminantes en agua es la generación de radicales que son los encargados de romper los enlaces en las moléculas orgánicas. Un radical libre es un grupo químico que tiene por los menos un electrón no apareado, sin implicar que exista una carga en el átomo donde éste se encuentra, la mayor parte de los radicales libres son en extremo reactivos y tienden a asociarse “apareando” el electrón libre. Con pocas excepciones, la vida media de estos radicales no supera las milésimas de segundo y suelen formarse por la ruptura homolítica de un enlace covalente (Rakoff y Rose, 2006; Gaya, 2014), esto se traduce en la ecuación 1.1:

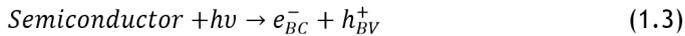


donde X y X' son átomos cualesquiera, pudiendo ser del mismo elemento.

La estequiometría general para la oxidación de un hidrocarburo clorado genérico promovida por radicales generados fotocatalíticamente hasta completarse la degradación, se escribe como sigue en la ecuación 1.2 (Hoffman, et al., 1995):



Esto tiene lugar debido a que en el semiconductor, mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor a la necesaria para alcanzar la energía de brecha de banda, un electrón de la banda de valencia se promueve a la banda de conducción generándose un hueco en la primera como se observa en la ecuación 1.3:



Si el sistema es acuoso y contiene tanto moléculas de oxígeno disueltas como especies contaminantes a ser removidas, los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas en el catalizador y también pueden ser capturados por moléculas de agua o grupos  $\text{OH}^-$  adsorbidos en la superficie, formando radicales hidroxilo (ecuaciones 1.4 y 1.5):

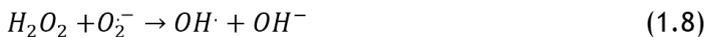
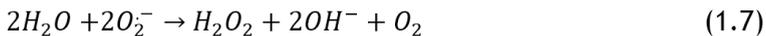


Termodinámicamente también resulta posible la formación de intermediarios radicales orgánicos, por reacción directa entre dichos compuestos con los huecos fotogenerados. Por lo tanto, se puede decir que en las reacciones de fotodegradación de materia orgánica, tanto el  $\text{OH}\cdot$  como el  $h_{BV}^+$  juegan un papel determinante como agentes oxidantes (Zhou, *et al.*, 2014; Gaya, 2014).

Los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno disuelto generando el radical superóxido ( $O_2^-$ ) (como se aprecia en la ecuación 1.6:



Y éste, de forma indirecta, puede activar la oxidación de sustratos por generación de radicales hidroxilo a través de una serie de procesos redox como los descritos por las ecuaciones 1.7 y 1.8:



Si el electrón no llegase a ser captado por el oxígeno disuelto, otras especies en solución podrían reducirse, mientras que, el potencial de

reducción del aceptor de electrones sea más positivo que el potencial asociado a la banda de conducción. Estas especies son necesarias para disminuir la recombinación y aumentar la probabilidad de la transferencia de carga entre las fases; sin embargo, se ha estudiado la posibilidad de colocar otras especies en solución que sean capaces de tomar el electrón fotogenerado y destinarlo a procesos que no interfieran con la fotodegradación de contaminantes (Hakki, *et al.*, 2016).

Para ilustrar el mecanismo de separación de cargas para un catalizador ampliamente conocido como el  $TiO_2$ , Hoffman y colaboradores (Hoffman, *et al.*, 1995) proponen el siguiente conjunto de pasos, por medio de los que se llevan a cabo los procesos fotocatalíticos sobre este semiconductor con los tiempos de reacción característicos para cada uno de ellos (Tabla I), en la cual  $\{>TiOH\}$  representa la superficie hidratada primaria del  $TiO_2$ ,  $e_{bc}^-$  es un electrón de la banda de conducción,  $e_{tr}^-$  un electrón de la banda de conducción atrapado,  $h_{bv}^+$  es un hueco de la banda de valencia,  $Red$  es un donador de electrones,  $Ox$  un aceptor de electrones,  $\{>Ti^{IV}OH\}^+$  es el hueco de la banda de valencia atrapado en la superficie y  $\{>Ti^{III}OH\}$  es el electrón de la banda de conducción atrapado en la superficie (Hoffman, *et al.*, 1995).

**Tabla I.** Etapas de los procesos fotocatalíticos y tiempos característicos en los que ocurren dentro de un semiconductor: caso  $TiO_2$ .

ETAPA	TIEMPOS CARACTERÍSTICOS
<b>GENERACIÓN DE PORTADOR DE CARGA</b> $TiO_2 + hv \rightarrow h_{bv}^+ + e_{bc}^-$ (2.9)	(fs)
<b>ATRAPAMIENTO* DEL PORTADOR DE CARGA</b> $h_{bv}^+ + \{>Ti^{IV}OH\} \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}^+$ (2.10)	Rápido (10 ns)
$e_{bc}^- + \{>Ti^{IV}OH\} \leftrightarrow \{>Ti^{III}OH\}$ (2.11)	Trampa superficial (100 ps)
$e_{bc}^- + \{>Ti^{IV}OH\} \rightarrow \{>Ti^{III}OH\}$ (2.12)	Equilibrio dinámico Trampa profunda (10 ns) Irreversible
<b>RECOMBINACIÓN DEL PORTADOR DE CARGA</b> $e_{bc}^- + \{>Ti^{IV}OH\}^+ \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}$ (2.13)	Lento (100 ns)
$h_{bv}^+ + \{>Ti^{III}OH\} \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}$ (2.14)	Rápido (10 ns)
<b>TRANSFERENCIA DE CARGA EN LA INTERFASE</b> $\{>Ti^{IV}OH\}^+ + Red \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\} + Red^+$ (2.15)	Lento (100 ns)
$e_{tr}^- + Ox \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\} + Ox^-$ (2.16)	Muy lento (ms)

\*Atrapamiento o Trapping: captura de electrones en un estado superficial del material.  
 Detrapping: liberación de electrones de un estado superficial del material.

### 1.2.2. Cinética de reacción del proceso fotocatalítico

Son varios los parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico (Gaya y Abdullah, 2008; Hakki, *et al.*, 2016), siendo la intensidad de radiación uno de los más importantes al definir la potencia lumínica que alcanza a la superficie de un fotocatalizador por unidad de área. Esta variable es particularmente importante de monitorear cuando el experimento se realiza a escala piloto con intensidad radiativa variable.

Luego que la irradiación natural con suficiente energía para causar una efectiva fotoexcitación en el catalizador incide sobre éste, ocurren los fenómenos químicos, sin embargo, parte de la energía se pierde como calor y como consecuencia de la reflexión de la luz. En general, la eficiencia cuántica  $\phi$  para cualquier fotocatalizador viene dada por la ecuación 1.17 (Wilke y Breuer, 1999).

$$\phi = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Velocidad de absorción de radiación}} \quad (1.17)$$

Cuando se lleva a cabo una reacción fotocatalítica en un reactor a escala piloto, el uso del tiempo de reacción sin normalizarlo respecto a la intensidad de radiación incidente, puede llevar a conclusiones erróneas debido a que, al considerar el tiempo como variable independiente en el experimento, no se toman en cuenta las diferencias en cuanto a la incidencia de radiación sobre el reactor a lo largo del proceso (cambios en intensidad de radiación en función del tiempo, nubosidades y la distribución del flujo radiante en el reactor) (Malato, *et al.*, 2009). Una manera de resolver el problema, en primera aproximación, es introduciendo un tiempo estandarizado de iluminación considerando una radiación incidente promedio (para fotocatalizadores que absorben en el UV suele emplearse la potencia típica en el UV de un día perfectamente soleado:  $I_p = 30 \text{ mW/cm}^2$ ) como un estándar global de irradiación UV - Visible ( $t_{ipw}$ ) que viene dado por la ecuación 1.18:

$$t_{ipw,n} = t_{ipw,n-1} + \Delta t_n \frac{I^{\text{exp}}(t_n) V_i}{I_p V_T}; \quad \text{con } \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1.18)$$

donde  $t_{ipw,n}$  es el tiempo experimental normalizado y  $I^{\text{exp}}(t_n)$  es el promedio de intensidad de irradiación solar medida durante un intervalo de tiempo experimental  $\Delta t_n$  (para uso de ecuación 2.18, ver Vargas y Nuñez, 2010). En el caso de usar fotocatalizadores que absorben radiación visible, la ecuación 2.18 se puede emplear considerando la radiación solar promedio del espectro de un día soleado:  $I_p = 1000 - 1500 \text{ W/m}^2$  o algún valor que se determine o se considere representativo. La consideración en diseño de reactores fotocatalíticos puede revisarse en la literatura (Machuca-Martínez, *et al.*, 2016).

Otro factor a tener en cuenta es la naturaleza y concentración del sustrato, siendo más susceptibles a la oxidación directa las moléculas que

se adhieran más efectivamente a la superficie del fotocatalizador (Tariq, *et al.*, 2007, Gaya, 2014). Por otro lado, la concentración del sustrato orgánico influye saturando los sitios activos del catalizador desactivándolo a altas concentraciones (Araña, *et al.*, 2004, Carvajal, *et al.*, 2016). A intensidades de radiación típicas en la superficie terrestre las reacciones fotocatalíticas para la descomposición de compuestos orgánicos disueltos en agua, se pueden describir según el modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood (L - H); básicamente se considera el establecimiento rápido del equilibrio adsorción - desorción del compuesto orgánico sobre la superficie del fotocatalizador, seguidamente la especie adsorbida participa en una reacción en la superficie con los radicales hidroxilo fotogenerados de manera consecutiva. La ley de velocidad que describe dicho comportamiento se expresa en la siguiente ecuación (1.19):

$$r = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (1.19)$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción,  $c$  la concentración del compuesto orgánico,  $k$  es la constante de velocidad aparente de la reacción superficial entre radicales hidroxilo y compuesto orgánico y  $K$  es la constante de equilibrio de adsorción - desorción del compuesto orgánico sobre la superficie del fotocatalizador (Vargas y Núñez, 2010; Hakki, *et al.*, 2016). De este modelo se puede apreciar que la cinética de la reacción cambia de primer orden a orden cero a medida que aumenta la concentración del sustrato, ya que cuando  $Kc$  es mucho menor a la unidad ( $Kc \ll 1$ ), la velocidad de reacción resulta proporcional a la concentración y cuando  $Kc$  es mucho mayor a la unidad ( $Kc \gg 1$ ), la cinética se hace independiente de la concentración, por lo cual la constante de reacción observada debe variar de manera inversamente proporcional a la concentración del contaminante ( $k_{\text{obs}} = kK / (1+Kc)$ ). Sin embargo, esta variación es difícil de detectar ya que se obtienen líneas con apariencia de rectas cuando se grafica  $\ln c$  vs. *tiempo* (Pardo, *et al.*, 2008). Si al graficar el inverso de la velocidad inicial en función del inverso de la concentración inicial se obtiene una respuesta lineal, entonces se pueden determinar las constantes de acuerdo a las relaciones:  $k = 1/\text{intercepto}$  y  $K = \text{intercepto}/\text{pendiente}$  (Vargas y Núñez, 2010; Gaya, 2014; Cifuentes, *et al.*, 2015; Hakki, *et al.*, 2016). Cuando se considera inicialmente un sistema multicomponente o cuando los intermediarios de reacción juegan un papel importante al ser acumulados, el modelo de Langmuir - Hinshelwood toma la siguiente forma (ec. 1.20):

$$r = \frac{kKc}{1+Kc+\sum K_i c_i} \quad (1.20)$$

donde  $\sum K_i c_i$  representa la contribución de los  $i$  - ésimos componentes del sistema.

La naturaleza y concentración del fotocatalizador influyen en el proceso fotocatalítico. La morfología, el tamaño de nanopartícula y del aglomerado de partículas en suspensión afecta el desempeño de la catálisis; mientras que, altas concentraciones de catalizador dispersan la luz absorbida en la solución y de ser muy bajas, no se generan suficientes especies radicales para llevar a cabo la fotocatalisis (Chun, *et al.*, 2000; Ding, *et al.*, 2005). Por último, el pH de la solución en reacciones fotocatalíticas define la carga de la superficie del catalizador y tanto el tamaño como la forma de los agregados. Por ejemplo, cambios en el pH pueden resultar en una mejora de la eficiencia en la remoción fotocatalítica de contaminantes en presencia de  $\text{TiO}_2$  por afectación de la velocidad de reacción o los estados adsorbidos sobre el fotocatalizador, por lo que la influencia del pH para dicho semiconductor ha sido ampliamente estudiada (Wang, 2007; Mrowetz y Selli, 2006; Mansilla, *et al.*, 2006; Vargas y Núñez, 2009).

### 1.3. Fotocatálisis heterogénea basada en $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Intentando superar las limitaciones de semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  en cuanto al aprovechamiento del rango visible del espectro solar, se han combinado múltiples cationes para formar óxidos de la familia Aurivillius (de la forma  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ , donde A = Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, K y B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe) por sus propiedades únicas y potenciales aplicaciones.

Las fases Aurivillius consisten en empaquetamientos de láminas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> y bloques de perovskita ( $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ )<sup>2-</sup> que contienen desde 1 hasta 5 (*n*) capas octaédricas (Kendall, *et al.*, 1996). Estos óxidos, descubiertos por Bengt Aurivillius a comienzos del siglo pasado, son de interés debido a la anisotropía de sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, además de poseer una elevada temperatura de Curie ( $T_c$ ) siendo potenciales condensadores, transductores electromecánicos y detectores de radiación infrarroja. La conformación de su estructura cristalina es la responsable de sus propiedades físicas, teniendo ésta una simetría especular perpendicular al eje que separa a los octaedros con centro en la posición A si *n* es par y con el centro ubicado en la posición B si *n* es impar, y los octaedros divididos por el plano especular (Lasca, 2012).

El más sencillo de estos óxidos con un *n* = 1 es el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , que resulta típicamente en una nanoestructura del tipo nanohojuelas, es de sencilla preparación, alta estabilidad y excelente actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz solar, que se ha constituido como un catalizador de alto interés en el ámbito de la fotocatalisis heterogénea y la química ambiental (Shang, *et al.*, 2008). Este sólido, que además es un semiconductor con una energía interbandas de 2,5 eV, la cual le confiere actividad fotoquímica bajo irradiación en el rango visible del espectro electromagnético, tiene

una estructura cristalina ortorrómbica debido a la celda unitaria del cristal mostrada en la Figura 2 (Xu, *et al.*, 2009, Shang, *et al.*, 2008, Zhang y Zhou, 2012, Wolfe y Newnham 1969, Lv, *et al.*, 2016).

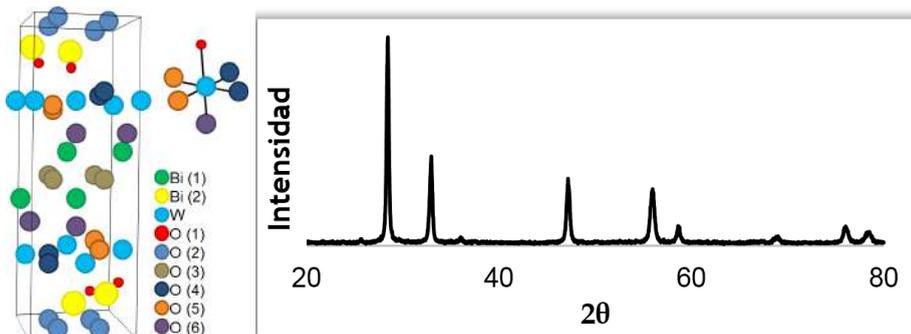


FIGURA 2. Esquema de la celda unitaria del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y espectro de Difracción de Rayos X.

Esta estructura puede ser descrita como un empaquetamiento de láminas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  separadas entre sí por capas de octaédrico. Tres enlaces diferentes Bi(1)-O(3) y tres Bi(2)-O(2) constituyen las capas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , mientras que, los octaedros de  $\text{WO}_6$  se conectan meridionalmente por los oxígenos O(1) y O(6) y ecuatorialmente conectados por los oxígenos O(4) y O(5). Además, las cavidades dentro de los octaedros están ocupados por átomos de W (Gupta y Luthra, 2011).

### 1.3.1. Síntesis del Tungstato de Bismuto

La mezcla de una sal de tungstato y una de bismuto a pH=7 y con agitación controlada durante una (1) hora da lugar a partículas amorfas de tungstato de bismuto con baja o nula actividad fotocatalítica (Zhang, *et al.*, 2011, Zhang, *et al.*, 2005). En consecuencia, se han estudiado maneras de sintetizar nanoestructuras de tungstato de bismuto con alta área superficial y pequeño tamaño de partícula, ya que, se ha observado que la brecha de banda de las nanopartículas aumenta con el decrecimiento en el tamaño, resultando en un mayor potencial fotocatalítico y algunos cambios en otras propiedades ópticas (Zhang y Zhou, 2012).

El método más comúnmente empleado para la síntesis de nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es por vía hidrotérmica para obtener nanohojuelas con morfología laminar. Esto se hace en un reactor autoclave a una temperatura constante no menor a  $120^\circ\text{C}$ , bajo estas condiciones se logra controlar tanto forma

como tamaño de partícula. Se ha estudiado el proceso de crecimiento de las nanohojuelas por observación directa de la morfología mediante Microscopía Electrónica de Transmisión a diferentes tiempos de reacción, observándose que nanohojuelas pequeñas crecen por nucleación agregativa de nanopartículas pequeñas pero irregulares (Zhang y Zhou, 2012).

Hang y colaboradores en el 2005 estudiaron el mecanismo de formación de las nanohojuelas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (Zhang, *et al.*, 2005), notando que, al comienzo, ocurre la formación de pequeños núcleos cristalinos en un medio sobresaturado, seguida del crecimiento del cristal donde partículas de mayor tamaño crecen en función de las más pequeñas, esto debido a diferencias en la solubilidad entre las partículas de acuerdo a la ley de Gibbs - Thomson (Visintin, 1996). También es importante destacar que las cadenas de octaedros de tungstato juegan un rol fundamental en el crecimiento anisotrópico al conferirle un alto potencial químico a las caras de las hojuelas. Luego, como el crecimiento en dos dimensiones se lleva a cabo si el potencial químico de las dos superficies es mayor que el del resto, la formación de las nanoestructuras tiene lugar en forma de nanoplacas a lo largo del plano a-b, el cual resulta ser el más favorecido energéticamente. Otros autores han encontrado estructuras tipo flor para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , las mismas involucran agregación y coalescencia posterior a la fase de crecimiento (Zhang, *et al.*, 2007). También se ha encontrado que, partiendo de diferentes sales precursoras con aniones poliméricos, se puede variar la morfología de la nanopartícula (Shang, *et al.*, 2008). Si el lector se encuentra interesado sobre los detalles de los métodos de síntesis para nanoestructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , se le recomienda revisar la siguiente selecta literatura: para  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (Zhang, *et al.*, 2012, Shang, *et al.*, 2008, Zhang, *et al.*, 2005, Zhang, *et al.*, 2017, Ren, *et al.*, 2009, Zhang, *et al.*, 2011, Zheng, *et al.*, 2017) y para materiales compuestos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (Yan, *et al.*, 2017; Yang, *et al.*, 2017; Zheng y Zhengbo, 2017). De ahora en adelante la discusión del presente trabajo con respecto al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , se centrará sobre los aspectos fenomenológicos de procesos fotoelectroquímicos basados en estructuras sintetizadas por vía hidrotérmica, las cuales presentan la mayor actividad catalítica reportada.

### 1.3.2. Tungstato de bismuto como fotocatalizador

Se ha demostrado que nanoestructuras basadas en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , además de tener aplicaciones en la conversión de energía solar (Madriz, *et al.*, 2014a), poseen una amplia aplicación en la detoxificación solar de efluentes al presentar un excelente desempeño fotocatalítico para la degradación de contaminantes como la rodamina B (Zhang, *et al.*, 2005), la malaquita verde (Chen, *et al.*, 2012), el benceno (Chen, *et al.*, 2010), el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Pei y Chu, 2013) y el 4 - clorofenol (Madriz, *et al.*, 2014b).

Este catalizador ha demostrado tener interesantes propiedades físicas como piezoelectricidad ferroeléctrica, piroelectricidad y susceptibilidad dieléctrica no lineal (Zhang y Zhou, 2012). La degradación de compuestos orgánicos con evolución de  $O_2$  bajo irradiación de luz visible ha atraído el interés de numerosos investigadores sobre este compuesto. Adicionalmente, se ha reportado la mineralización de contaminantes como el  $CHCl_3$  y el  $CH_3CHO$  bajo radiación visible en presencia del tungstato de bismuto (Tang, *et al.*, 2004).

Otros autores han evaluado la degradación fotoinducida del 4 - clorofenol con el nanocatalizador  $Bi_2WO_6$  y han encontrado que la reacción sigue una cinética de *pseudo* primer orden, donde la constante de velocidad observada depende inversamente de la concentración del compuesto orgánico (Shang, *et al.*, 2010). Esto último originó un desarrollo cinético detallado de esta reacción, determinándose que la cinética de la mineralización de este compuesto fenólico es definida por la concentración en la superficie de acuerdo al mecanismo de L - H. (Madriz, *et al.*, 2014b).

La generación de radicales oxidantes cuando se forma el par electrón - hueco en el semiconductor, que posteriormente servirán para degradar al compuesto, se lleva a cabo si el medio es acuoso por la formación de radicales superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) e hidroxilo ( $OH^{\cdot}$ ), con una capacidad oxidativa diferente (definida por sus potenciales de oxidación), teniendo el segundo mayor poder oxidante que el primero. Fu y colaboradores (Fu, *et al.*, 2005) sostuvieron que la degradación de rodamina B depende del tipo de radical generado, y lo último es determinado por las propiedades de superficie resultantes de la síntesis del fotocatalizador.

Saison y colaboradores (Saison, *et al.*, 2013), por su parte, plantearon que el radical hidroxilo es el que se origina en la degradación de este mismo compuesto. Ellos proponen que, dado que las parejas redox  $OH^{\cdot}/H_2O$  y  $O_2/O_2^{\cdot-}$  tienen un potencial versus el electrodo estándar de hidrógeno de 2,38 eV y -0,33 V respectivamente en agua (Bard, *et al.*, 1985), un fotocatalizador que sea capaz de formar estos radicales bajo irradiación UV debe tener una diferencia termodinámica espontánea entre estos dos potenciales y los respectivos valores asociados a su banda de valencia y su banda conducción. Luego, dependiendo de la posición relativa de las bandas, el tungstato de bismuto podría ser capaz de generar uno de los dos radicales en la región del visible, siendo el  $OH^{\cdot}$  el radical observado según estudios de resonancia paramagnética de electrones (Saison, *et al.*, 2013) y con reacción específica con moléculas atrapa - radicales (Tatá, 2014).

La posición de la banda de valencia y de conducción del  $Bi_2WO_6$  se puede estimar según el modelo de Mulliken (Butler, *et al.*, 1978), ver las ecuaciones 1.21 y 1.22:

$$E_{bv} = X - E^e + \frac{E_g}{2} \quad (1.21)$$

$$E_{bc} = X - E^e - \frac{E_g}{2} \quad (1.22)$$

donde  $X$  se refiere a la electronegatividad de Mulliken de diferentes átomos que componen el material,  $E^e$  la energía del electrón libre ( $E^e = 4.5 \text{ V vs. EEH}$ ) y  $E_g$  la energía interbandas del semiconductor (determinado experimentalmente por espectroscopía de reflectancia UV-Visible y la teoría de Kubelka - Munk). En la literatura se considera la corrección del potencial de las bandas de valencia y conducción con el pH del medio en referencia al punto de carga cero del nanomaterial en un determinado electrolito (Sun y Wang, 2014; Xu y Shoonen, 2000). Para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintetizado por el método hidrotérmico, arroja valores de  $3,15 \text{ V}$  y  $0,25 \text{ V}$  (vs. EEH) para la banda de valencia y de conducción respectivamente (Saison, *et al.*, 2013). Calculando estos mismos valores, se puede comparar el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con el  $\text{TiO}_2$  como se muestra en la Figura 3.

Lo anterior constituye una evidencia de que, si bien los electrones tienden a recombinarse con mayor facilidad en el tungstato de bismuto dada la cercanía de sus bandas, los radicales  $\text{OH}\cdot$  son los generados en este proceso y, dado que la  $E_g$  es menor relativa a la del  $\text{TiO}_2$ , esto puede ocurrir en la región del visible sobre el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

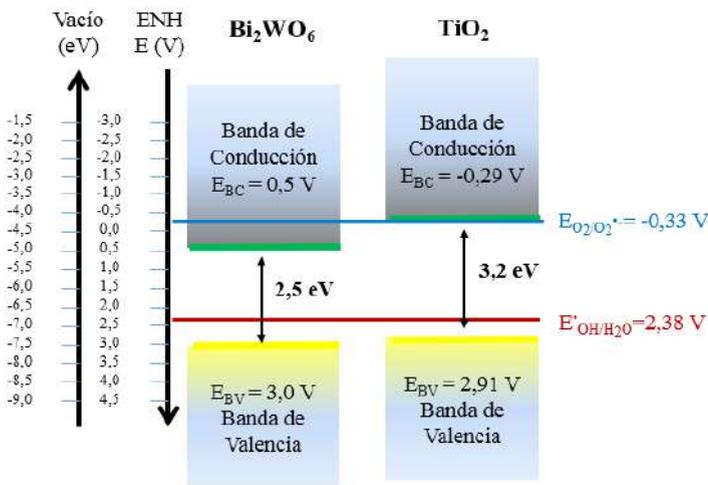


FIGURA 3. Posiciones de las bandas de valencia y de conducción del  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  comparados con los potenciales de los pares redox de  $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ .

Un aporte importante de las investigaciones realizadas en torno al desempeño fotocatalítico del tungstato de bismuto es que puede modularse la eficiencia en la generación de radicales dependiendo del método de síntesis. Recientemente Lv y colaboradores demostraron que, introduciendo vacancias de oxígeno mediante el método de reducción controlada de hidrógeno, la fotorrespuesta del catalizador se extendía de 450 nm a más de 600 nm y la actividad fotocatalítica aumentaba 2,1 veces respecto al tungstato de bismuto original. Tanto el aumento en el rango de la fotorrespuesta como la mejora de la fotoactividad se atribuyeron a las vacancias de oxígeno en la superficie, debido a la superposición de estos estados con la banda de valencia, que resultó en un aumento del máximo de energía de dicha banda y un ensanchamiento de la misma (Lv, *et al.*, 2016).

En relación a la síntesis hidrotérmica, Madriz y colaboradores demostraron en 2014 que pueden obtenerse buenos resultados en la degradación de compuestos recalcitrantes como el 4 - clorofenol. Para ello estudiaron los efectos de la concentración inicial de 4 - clorofenol en la cinética de la mineralización de este compuesto sobre  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , demostrando que la degradación podía ser descrita por el mecanismo de L - H. Además, se verificó mediante técnicas cromatográficas y espectroscópicas, la presencia de 4 - benzoquinona y ácido maleico como productos principales de la reacción, que aumentaban en la primera etapa y luego se oxidaban por completo. Estudios de la demanda química de oxígeno (DQO) y de la producción de  $\text{CO}_2$ , demostraron que la mineralización fotocatalítica del compuesto fenólico era posible en un amplio rango de concentraciones (Madriz, *et al.*, 2014b).

### 1.3.3. Modificación de semiconductores

#### 1.3.3.1. Caso $\text{TiO}_2$ .

Recientemente la investigación en semiconductores con actividad fotocatalítica se ha enfocado en el desarrollo de materiales activos en la región del visible como fotocatalizadores sensibilizados con colorantes o dopados con metales y no metales (Schneider, *et al.*, 2014; Hakki, *et al.*, 2016). Se han estudiado óxidos metálicos binarios compuestos por cationes metálicos con configuraciones electrónicas  $d^n$  y  $ns^2$  y se ha observado la disminución de la energía interbandas que se traduce en una mayor absorción en el visible. Sin embargo, estos compuestos han mostrado inconvenientes debido a transiciones electrónicas poco favorables como resultado de acoplamientos entre los estados  $s$  de los cationes y  $p$  de los aniones (Zhang y Zhu, 2012).

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatalisis, se han empleado diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones y disminuir la recombinación de pares electrón - hueco. Esto se ha hecho de la siguiente manera: 1) optimizando la velocidad de la reacción redox, por ejemplo, agregando captadores de electrones y 2) modificando la estructura y composición del catalizador (Hakki, *et al.*, 2016). Tanto el dopaje con no metales como con metales y la modificación superficial con colorantes o moléculas orgánicas corresponde a la segunda de estas dos aproximaciones en cuanto a la mejora de la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas. El codopaje con elementos diferentes en la estructura de un semiconductor también ha demostrado introducir mejoras en cuanto a la eficiencia del proceso fotocatalítico, esto se debe fundamentalmente al efecto sinérgico entre los elementos dopantes que promueven la absorción en el espectro visible y facilitan la separación de pares electrón - hueco (ver Figura 4) (Banhemann, *et al.*, 1987, Scheneider, *et al.*, 2014).

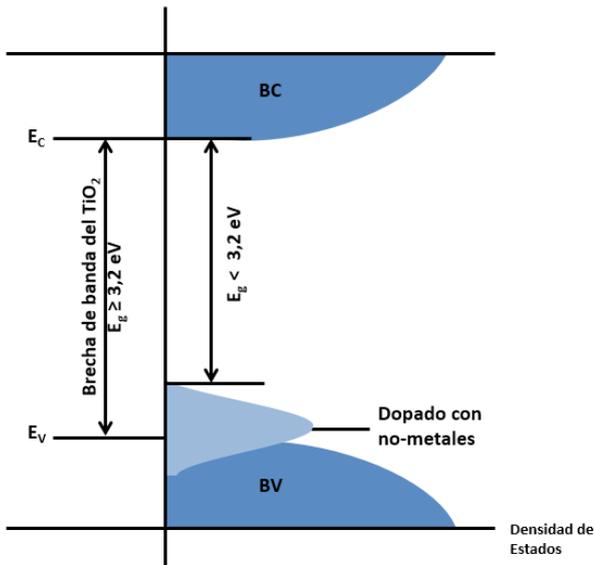


FIGURA 4. Bandas de energía nuevas en  $\text{TiO}_2$  dopado con no metales, resultando en la posibilidad de absorción de fotones con energías correspondientes a la región del visible.

#### 1.3.3.1.1. Dopaje con metales

La modificación de semiconductores con metales nobles, por lo general hace que estos exhiban una mejora en cuanto a su actividad fotocatalítica promovida por una transferencia de carga más eficiente. Esta mejora suele

atribuirse a la transferencia de huecos fotogenerados a la superficie y la migración simultánea de los electrones al seno del semiconductor (Schneider, *et al.*, 2014).

El uso de metales como el platino en fotocatalisis ha demostrado mejorar las propiedades fotocatalíticas de semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  (Vesely, *et al.*, 1991; Izumi, *et al.*, 1980). Se cree que la presencia de islas de platino en contacto con partículas de  $\text{TiO}_2$  disminuyen la energía interbandas, permitiendo un mejor aprovechamiento de la luz visible, y permite la transferencia de electrones a través de la juntura metal/semiconductor, equilibrando los niveles de Fermi, incrementando la acidez de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y estabilizando la formación de vacancias durante el tratamiento térmico de materiales sintetizados vía sol - gel (Jaffrezic-Renault, *et al.*, 1986; López, *et al.*, 1997; Sánchez, *et al.*, 1996).

En un estudio más detallado, Choi y colaboradores evaluaron el efecto del dopaje de 21 metales en  $\text{TiO}_2$  observando que dopando con  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{Rh}^{3+}$  la fotorreactividad mejoraba significativamente en cuanto a procesos oxidativos y reductivos mientras que dopando con  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  el dopaje disminuía la fotorreactividad, la cual parecía tener que ver con la concentración del dopante, los niveles de energía de los mismos dentro de la estructura cristalina, la configuración *d* de los metales, su distribución, la concentración de donadores de electrones y la intensidad de luz empleada (Choi, *et al.*, 1994).

Se le recomienda al lector revisar la referencia de Bloh y colaboradores para estudiar el complejo escenario de la modificación con metales (Bloh, *et al.*, 2012). Estos autores básicamente desarrollaron un modelo para entender el efecto de la cantidad de dopante y el tamaño del nanomaterial, estos parámetros definen la actividad fotocatalíticas de dichas modificaciones. La verificación experimental resulta particularmente interesante.

### 1.3.3.1.2. Dopaje con no metales

Si bien el dopaje con metales es particularmente útil para inducir un desplazamiento espectral de la energía absorbida, la presencia de estos centros metálicos reduce la estabilidad térmica de los semiconductores, introducen centros de recombinación adicionales y encarecen el material. El empleo de no metales como el nitrógeno para dopaje de semiconductores ha demostrado inducir la absorción en visible de semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  y mejorar su eficiencia fotocatalítica (Jie, *et al.*, 2012).

El dopaje con no metales se ha realizado principalmente con N, C, F B y algunos otros elementos con radios atómicos similares al del átomo de O (Zaleska, 2008). En el dopaje con nitrógeno, por ejemplo, empleando como

precursores compuestos como urea, trietilamina, tiourea o hidracina, se ha logrado observar una mejora en la fotodegradación del 2,4 - diclorofenol cuando el N se encuentra en el seno del semiconductor (Xing, *et al.*, 2009). El boro también se ha estudiado en el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con fines fotocatalíticos y se ha predicho que el dopaje con este material induciría un desplazamiento hacia el rojo del espectro electromagnético en cuanto a absorción, como resultado de una superposición de los orbitales más disponibles del B con los electrones  $2p$  del O. Sin embargo, estudios posteriores reportaron que la incorporación de B en el cristal de  $\text{TiO}_2$  induce un desplazamiento hacia el azul debido al decrecimiento en el tamaño del cristal de  $\text{TiO}_2$  dada la presencia de B durante el crecimiento del mismo (Schneider, *et al.*, 2014).

También se ha estudiado la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  dopado con fósforo para degradar  $p$  - nitrofenol mediante el soporte del catalizador sobre un electrodo de disco rotatorio y siguiendo el progreso de la mineralización con técnicas para degradación de orgánicos, estos estudios se han comparado con otros similares obtenidos con  $\text{TiO}_2$  sin modificar y se ha encontrado que la modificación con 1,14 % de fósforo aumenta tanto la constante de equilibrio aparente como la constante de Langmuir - Hinshelwood en 2,3 y 1,89 veces, respectivamente, incrementando la constante total de degradación ( $k_{\text{obs}} = kK/A_{\text{BET}}$ ) 3,58 veces en comparación a la del semiconductor sin modificar. El efecto sinérgico de las constantes L - H reduce el tiempo de vida media del  $p$  - nitrofenol en el estudio con  $\text{TiO}_2$  - P bajo iluminación, a casi la mitad del valor obtenido con  $\text{TiO}_2$  sin modificar, lo que hace a este material apto para degradar contaminantes en agua, y además provee el uso efectivo de la técnica del electrodo de disco rotatorio con el modelo cinético basado en el transporte con reacción superficial, para evaluar el desempeño catalítico en la descomposición de compuestos orgánicos con alta adsorción sobre un semiconductor fotoactivado (Méndez, *et al.*, 2015).

La modificación de  $\text{TiO}_2$  con no metales quizás es una de las estrategias de modificación más prometedoras, las eficiencias fotocatalíticas resultan aumentadas en varios órdenes de magnitud, se resume que el dopaje con N, C y S trasladan la fotoactividad hacia la región visible del espectro y el nanomaterial modificado presenta buena estabilidad (Zaleska, 2008). La modificación con B y P a baja proporción resulta en inhibición de los procesos de recombinación, aumentado la eficiencia de conversión de energía del nanomaterial. Adicionalmente, se han observado mejoras en las propiedades de la interfase y en la cinética de la reacción sobre  $\text{TiO}_2$  - P (Méndez, *et al.*, 2015). Para detalles de estrategias de diseño de modificaciones en estos materiales se recomienda revisar la siguiente literatura: (Schneider, *et al.*, 2014).

### 1.3.3.1.3. Modificación superficial con colorantes

La fotosensibilización con colorantes de semiconductores que no absorban radiación visible consiste en un método conveniente que extiende la respuesta en fotocatalisis mediante la adsorción de un colorante a la superficie de éste. De esta manera, la molécula adsorbida absorbe luz visible alcanzando un estado excitado que la hace capaz de transferir electrones a la banda de conducción del semiconductor (Vinodgopal y Kamat, 1995). El tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cuál de los estados excitados participa en el proceso, siendo el estado singlete excitado el principal cuando el colorante actúa fuertemente con la superficie del semiconductor, pero si la interacción es débil, el triplete excitado es el que participa en la inyección de carga (Patrick y Kamat, 1992). Entre los sensibilizadores más eficientes se encuentran los derivados funcionalizados de los complejos de rutenio (II) con bipyridina (Falaras, 1998). La sensibilización de  $\text{TiO}_2$  con oxazinas, eritrosina-B, eosina, clorofilina y ftalocianinas también ha sido estudiada (Wang, *et al.*, 1997). Chen y colaboradores (Chen, *et al.*, 1997) usaron el potencial de oxidación del colorante y la energía del máximo de absorción para calcular la energía de los niveles HOMO y LUMO a fin de establecer la factibilidad desde el estado singlete a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ .

Más recientemente, Vargas y colaboradores (Vargas, *et al.*, 2014) estudiaron la modificación de  $\text{TiO}_2$  con ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II) para su empleo como catalizador durante la mineralización fotoinducida de diclorvos con radiación visible. De esta manera, encontraron que existe más de un modo de interacción de la ftalocianina con el semiconductor y que la velocidad de reacción variaba en forma de campana con la concentración de diclorvos, debido a la competición con el oxígeno singlete disuelto formado en el proceso. Para entender la interacción entre el  $\text{TiO}_2$  y colorantes porfirínicos en medios bifásicos, Madriz y colaboradores realizaron estudios sobre la actividad fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ , citrato de titanio (III) y tetrafenil porfirina de cinc (II) en sus diversas combinaciones empleando microemulsiones agua en aceite y aceite en agua, para la degradación de 4 - clorfenol, revelando que la transferencia electrónica heterogénea se favorece por la radiación solar y ocurre un efecto sinérgico en la degradación del orgánico cuando están presentes alguno de los compuestos de titanio junto con la porfirina, esto se debe a que dentro de las gotas de la microemulsión (nano - reactor) los compuestos se encuentran confinados favoreciendo su interacción y los efectos reactivos luego de la iluminación (Madriz, *et al.*, 2011; Madriz, *et al.*, 2016). En la Figura 5 se muestran los procesos primarios de reacción llevados a cabo en un semiconductor general sensibilizado con un colorante organometálico.



en suspensión acuosa. Se observó una correlación estructura - reactividad entre el benzaldehído que modificó al  $\text{TiO}_2$  y el tiempo de vida media del fotopotencial a circuito abierto; y ensayos espectroelectroquímicos indicaron que la deslocalización de los electrones fotogenerados hacia la molécula orgánica fue posible. Los resultados cinéticos se interpretaron según las curvas de activación de la teoría de Marcus, encontrándose que, se puede modular el proceso fotocatalítico controlando la transferencia electrónica desde el “cable molecular” hacia un aceptor de electrones en el electrolito.

En este sentido, Núñez y colaboradores (Núñez, *et al.*, 2014) encontraron que el enlace químico debido a la formación de un acetal, producida cuando los OH superficiales del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  - OH) entran en contacto con benzaldehídos en solución acuosa, crea un flujo de electrones del semiconductor al complejo orgánico; esto último en contraste con el flujo electrónico desde el complejo orgánico hasta el semiconductor que tiene lugar durante la fotosensibilización superficial con, por ejemplo, colorantes. También, a través de la correlación estructura - reactividad de Hammett, encontraron que, en general, esto ocurre en mayor medida cuando los sustituyentes del benzaldehído tienen parámetros positivos de  $\sigma_{\text{Hammett}}$  (grupos atractores). La formación del acetal la identificaron a través de FTIR mediante la desaparición de la banda del carbonilo, y con medidas de decaimiento de potencial a circuito abierto fue posible determinar el tiempo de vida del electrón, viendo que el decaimiento del electrón excitado se inhibe a 1 segundo cuando aumenta la capacidad de deslocalización del mismo por parte de la molécula orgánica. De esta manera pudieron observar:

- La formación de acetales por la reacción del  $\text{TiO}_2$  - OH con el aldehído (quimisorción controlada y específica).
- El retraso de la recombinación con el electrolito inducida por la modificación del semiconductor.
- Que los grupos atractores de electrones *p* - sustituidos en el benzaldehído anclado sobre el fotocatalizador, estabilizan los electrones en exceso sobre la banda de conducción, por la deslocalización en los enlaces de la molécula orgánica.
- Que los compuestos orgánicos anclados al  $\text{TiO}_2$  actúan como “cables moleculares” transportando fotoelectrones a la solución y aumentando la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea (ver Figura 6).

La combinación de estas observaciones se traduce en una mejora importante en las degradaciones fotocatalíticas de contaminantes, capaces de romper los enlaces carbono - carbono. Cálculos realizados por Núñez y colaboradores sobre la reacción del benzaldehído con un clúster de diez miembros de  $\text{TiO}_2$  muestran que, cuando los OH son vecinales, la formación

de un acetal estable no es favorable comparada con la formación del acetal por el ataque de OH geminales. También muestran que el acetal +  $\text{H}_2\text{O}$  formado es más estable que el benzaldehído +  $\text{TiO}_2$ .

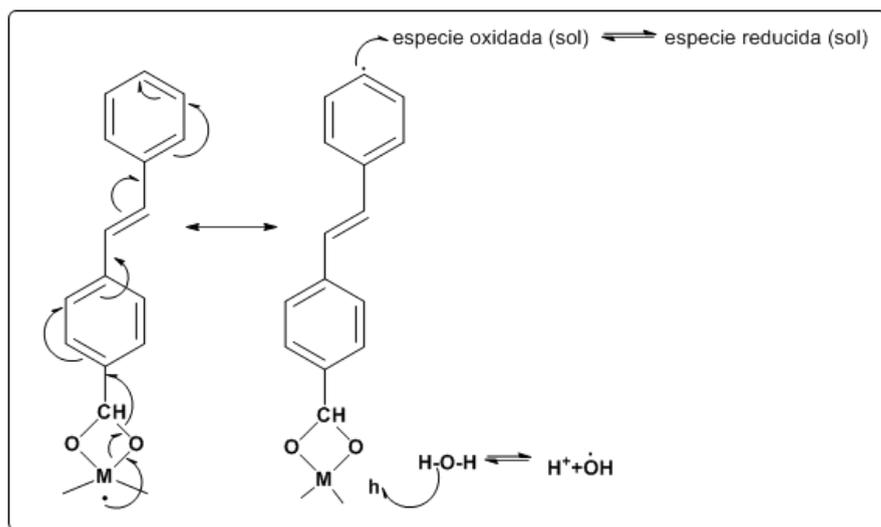


FIGURA 6. Transferencia del electrón a la solución desde la estructura orgánica y la reducción del agua en el hueco de la banda de valencia del semiconductor.

La modificación de  $\text{TiO}_2$  con benzaldehídos sustituidos en posición *para* resulta en una nueva gama de fotocatalizadores que degradan materia orgánica de una manera más efectiva respecto al semiconductor aislado, ya que el decaimiento lento del electrón disminuye la recombinación electrón - hueco y, por ende, las constantes de velocidad de la fotodegradación aumentan de la misma manera. La modificación superficial descrita puede cambiar el potencial de reducción de la banda de conducción ya que el electrón fotogenerado puede estabilizarse en la estructura orgánica y, en consecuencia, esta última podría actuar tanto como un cable molecular que transporta carga a la solución o como un buen material capacitivo según sea el caso.

### 1.3.3.2. Caso $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Una de las principales limitaciones en la fotocatalisis con tungstato de bismuto es la velocidad de recombinación de los portadores de cargas cuya

cinética es más rápida que las reacciones redox superficiales. La modificación de dicho semiconductor de manera que se maximice la eficiencia fotocatalítica por inhibición en los procesos recombinatorio es el propósito de gran parte de la investigación reciente en torno a este fotocatalizador.

#### 1.3.3.2.1. Dopaje con metales

El dopaje con metales de transición como el molibdeno se ha evaluado para la degradación de la rodamina B, observándose una mejora en la eficiencia de la fotocatálisis en microesferas de Mo - Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con una razón atómica Mo - W de 0,05 debido a que los defectos y la energía interbandas decrecen con el dopaje (Song, *et al.*, 2011). El codopaje de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con N y Mo también fue investigado, observándose una reducción de 0,19 eV de la brecha de banda y requiriéndose una menor energía para llevar a cabo los procesos oxidativos (Lai, *et al.*, 2013).

Otra estrategia para mejorar la actividad fotocatalítica del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> fue llevada a cabo por Zhijie Zhang y colaboradores, quienes diseñaron un fotocatalizador de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> donde este agente luminiscente emitía luz ultravioleta bajo irradiación visible y demostraron que el nuevo catalizador mostraba una mejor actividad fotocatalítica debido a este efecto de conversión de energía (Zhang, *et al.*, 2011).

En general el material resultante de la modificación con metales resulta con actividad fotocatalítica favorable, sin embargo deben diseñarse estrategias para inhibir los procesos de fotocorrosión.

#### 1.3.3.2.2. Dopaje con no metales

El dopaje del tungstato de bismuto con elementos no metálicos como N ha demostrado ser prometedor no sólo para aumentar el rango de absorción de luz en la región visible, sino también para inhibir la recombinación de los pares electrón - hueco incrementando la velocidad de transferencia de los electrones fotogenerados a la superficie del catalizador que podría estar ligada a la mejora en la eficiencia de la actividad fotocatalítica (Shang, *et al.*, 2008). La mejora en la respuesta en el visible de la fotocatálisis está relacionada con que el dopaje con nitrógeno resulta en la formación de un nivel de energía dopante en el fondo de la banda de conducción del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. La energía interbandas más pequeña del N - Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> genera el efecto mencionado anteriormente que fue aprovechado por Zhang y colaboradores (Zhang, *et al.*, 2012) para sintetizar heteroestructuras de TiO<sub>2</sub>/N - Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, en la cual, la interacción entre ambos semiconductores genera un efecto sinérgico donde

los electrones de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  se transfieren a la del N -  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  debido a la unión de los campos eléctricos internos entre los dos materiales. Luego, la separación efectiva de la carga fotoinducida, provee radicales libres más activos que posteriormente participan en la degradación del compuesto orgánico en solución.

El dopaje de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con flúor también ha arrojado resultados favorables en este sentido. Fu y su equipo de trabajo (Fu, *et al.*, 2008) estudiaron en conjunto el poder fotodegradativo de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fluorado sobre rodamina B bajo irradiación solar simulada y observaron una mejora en la eficiencia fotocatalítica debida posiblemente a que el F en la superficie del catalizador servía como trampa de electrones que mejoraba la transferencia electrónica en la interfase. Además, también se pudo determinar que la fluoración del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  promovía la acidez de la superficie, lo cual podría contribuir con una mayor fotoactividad (Zhang, *et al.*, 2011).

La modificación de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  al igual que en el  $\text{TiO}_2$  resulta sumamente prometedora, las eficiencias fotocatalíticas resultan aumentadas en varios órdenes de magnitud, para detalles de estrategias de diseño de modificaciones en estos materiales se recomienda revisar la siguiente literatura: (Schneider, *et al.*, 2014).

#### 1.3.3.2.3. Modificación superficial con colorantes

Zhang y colaboradores realizaron un prometedor estudio donde adsorbieron sobre  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  una ftalocianina de cobre, logrando modificar el espectro del material para una absorción de radiación a todas las frecuencias de la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano del espectro solar. Encontraron que la sensibilización fue efectiva al lograr valores de conversión de rodamina B y fenol (bajo irradiación a 620 nm) representativamente, esto resultó muy superior a los obtenidos usando  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (bajo irradiación a  $\lambda < 450$  nm) (Zhang, *et al.*, 2013). Este tipo de estrategias resulta prometedora, pero requiere evaluar la estabilidad de los colorantes empleados.

#### 1.3.3.2.4. Modificación superficial con cables moleculares

La modificación superficial del tungstato de bismuto es una línea de investigación que a la fecha no se ha desarrollado ampliamente. Sin embargo, con la intención de retrasar la recombinación de portadores de carga para incrementar la eficiencia cuántica de la fotocatalisis se han desarrollado nuevos catalizadores a base de tungstato de bismuto con estructuras con conjugaciones  $\pi$  como  $\text{C}_{60}$ , polianilina, grafito y grafeno (Zhang y Zhou, 2012).

Por otro lado, la modificación con cables moleculares en  $\text{TiO}_2$  resulta una línea de investigación muy reciente, todavía no se repostan estudios de implementación para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . La posibilidad de inhibir la recombinación en un fotocatalizador que ha demostrado ser activo en parte de la región visible del espectro solar, hace llamativo evaluar la factibilidad de llevar a cabo la modificación del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con benzaldehído y *trans*-4-estilbencarboxaldehído (4SC) (Figura 6), estructuras con conjugaciones  $\pi$  capaces de deslocalizar el electrón fotogenerado. Esto parece plausible dado que existen evidencias de que este fotocatalizador posee uno de los requisitos fundamentales para la formación de acetales en su superficie, que es la presencia de OH superficiales (Yu, *et al.*, 2005, Saison, *et al.*, 2011).

Entre las primeras evidencias espectroscópicas de la existencia de grupos OH en las nanohojuelas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , están los estudios de Yu y colaboradores, quienes mediante espectroscopía IR de muestras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  calcinadas a 100, 400, 500, 600 y 700 °C, identificaron la persistencia de una banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a los grupos hidroxilo, excluyendo la posibilidad de que dicha señal se debiese a moléculas de agua en el polvo del tungstato de bismuto (Yu, *et al.*, 2005). Más recientemente, Lv y colaboradores en 2016 determinaron la naturaleza de los enlaces químicos en la superficie del tungstato de bismuto mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Haciendo uso de esta técnica determinaron que el máximo a altas energías de enlace centrado en 532,29 eV puede atribuirse a la coordinación de oxígeno en OH superficiales (Lv, *et al.*, 2016).

En 2011 Saison y colaboradores estudiaron minuciosamente las propiedades superficiales de óxidos a base de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), encontrando que el tungstato de bismuto exhibía la más alta acidez superficial. Esto fue determinado mediante adsorción de piridina verificada con espectroscopía infrarroja. Evaluando la fotodegradación de la rodamina B sobre dichos catalizadores, encontraron que los sitios más ácidos promovían una mejor interacción con el contaminante debido a una menor distancia entre éste y la superficie del catalizador, por lo que los electrones, huecos y radicales fotogenerados alcanzaban más fácilmente al orgánico en solución. A través de un modelo de formación de complejos en múltiples sitios, calcularon la acidez de todos los sitios en varios planos, encontrando que el mayor valor residía en las caras laterales correspondientes a los planos (101), (101'), (100) y (001) como se muestra en la Figura 7. Adicionalmente, empleando ácido esteárico adsorbido sobre la superficie del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , encontraron a través de espectroscopía FTIR que las vibraciones del grupo COOH en la molécula orgánica a 1699  $\text{cm}^{-1}$  desaparecían, indicando una fuerte interacción entre el ácido esteárico y el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  a través del grupo carboxilato debido a los OH superficiales (Saison, *et al.*, 2011).

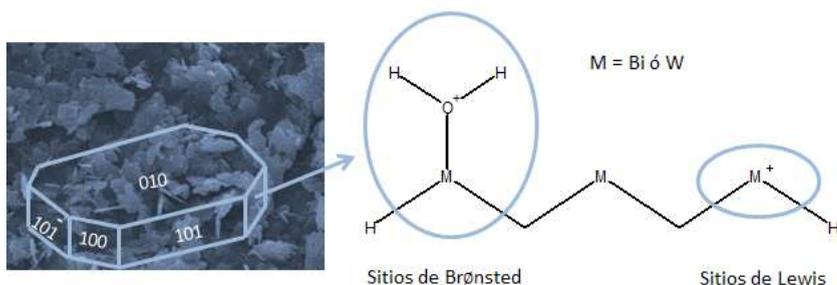


FIGURA 7. Acidez de la superficie del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , donde se muestran los OH superficiales.

Básicamente las referencias comentadas indican que existe la posibilidad de modificar con acetales la superficie del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  de igual manera que los trabajos comentados sobre  $\text{TiO}_2$ . En este sentido, como un primer estudio en este tópico, Parra y colaboradores en el 2016 sintetizaron  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  empleando el método hidrotérmico y adsorbieron benzaldehído y *trans*-4 - estilbencarboxaldehído a distintas concentraciones, resultando en un ajuste a la isoterma de Langmuir, obteniéndose respectivamente para cada aldehído valores de cobertura máxima de la monocapa de  $7 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$  y  $8 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2$  y constantes de equilibrio de adsorción de  $5 \times 10^{-6} \text{ L/mol}$  y  $7 \times 10^{-4} \text{ L/mol}$ . El ajuste de Langmuir y las evidencias espectroscópicas confirmaron la hipótesis de la adsorción de los aldehídos vía formación del acetal, y un estudio cinético de la generación de  $\text{OH}\cdot$  sobre  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  - benzaldehído y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  - *trans* - 4 - estilbencarboxaldehído en un reactor a escala piloto bajo irradiación solar directa, midiendo la desaparición del atrapa radical N,N - dimetil - p - nitrosoanilina mediante espectroscopía UV - Visible, arrojó respectivamente para cada catalizador constantes cinéticas de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Parra, 2016).

## 2. Algunos aspectos fotoelectroquímicos

A través de la electroquímica resulta posible estudiar las transferencias electrónicas entre un electrodo (material conductor) y el medio electrolítico, por lo cual se puede analizar lo que ocurre en la interfase, así como la catálisis debida a la diferencia de potencial aplicado entre el electrodo estudiado y otro electrodo donde se lleva a cabo una reacción complementaria. En la fotocatalisis también se llevan a cabo una gran cantidad de procesos de transferencia electrónica en la interfase del fotocatalizador, por lo cual la electroquímica podría definir las bases del entendimiento y ofrecer una buena metodología para estudiar dichos procesos e incluso mejorar su eficiencia.

## 2.1. Síntesis de electrodos nanoestructurados de $\text{TiO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Existen muchos métodos en la actualidad para formar electrodos de  $\text{TiO}_2$ , en la Figura 3.1 se encuentra un esquema que resume los métodos más destacados, entre los cuales están los métodos electroquímicos y los no electroquímicos, haciendo distinción entre los que permiten formar el catalizador *in-situ* sobre el conductor y los que requieren la síntesis previa del catalizador en polvo para luego adherirlo al conductor (Berger, *et al.*, 2012).

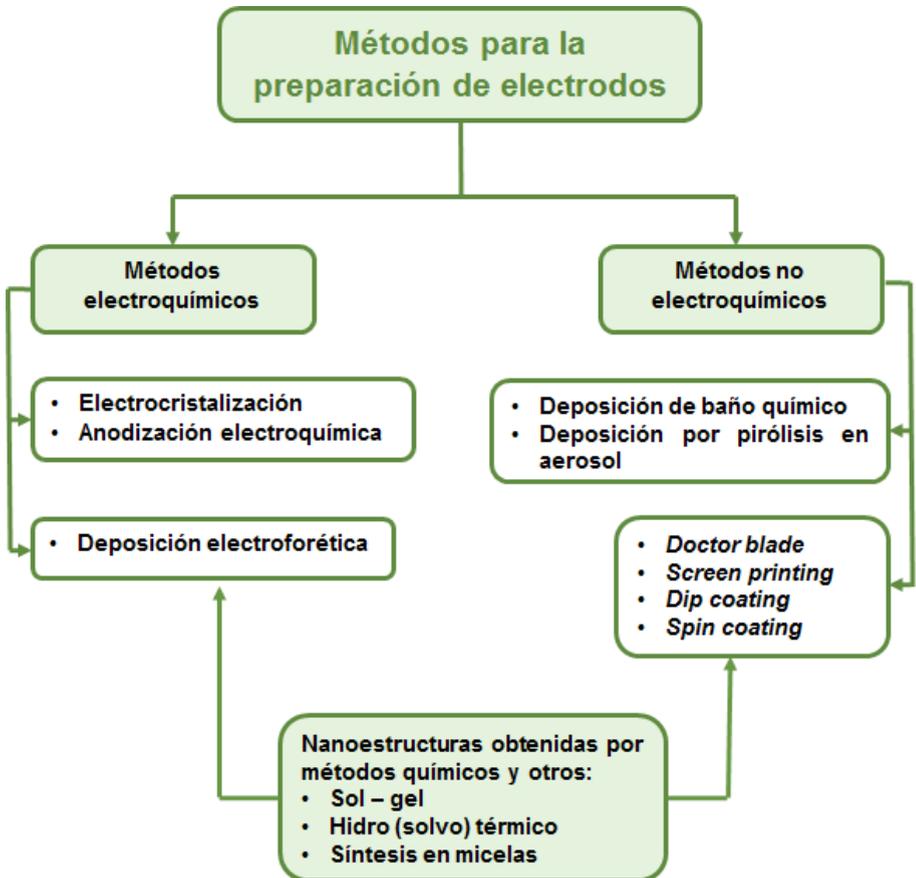


FIGURA 8. Métodos para la preparación de electrodos semiconductores basados en  $\text{TiO}_2$ .

Según el uso que se le quiera dar al electrodo, un método de síntesis es más provechoso que otro, en la tabla II se encuentra un resumen de las técnicas de síntesis en función de dicho uso.

Se puede observar que para realizar estudios y/o aplicaciones basadas en procesos fotocatalíticos, los métodos más destacados son: *Doctor Blade*, *Screen Printing*, *Spin coating*, Síntesis sol-gel, *Chemical bath deposition*, *spray pyrolysis*, anodización electroquímica y deposición por electroforesis. Esta última técnica es una de las más ventajosas gracias a su simplicidad, a su bajo costo, rapidez y reproducibilidad de los electrodos (Acevedo-Peña y González, 2013). La extrapolación de estas metodologías a diversos y/o nuevos materiales semiconductores es posible, pero la evaluación sistemática de la calidad (propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y catalíticas) del electrodo formado resultaría determinante.

**Tabla II.** Principales técnicas de síntesis de electrodos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  y sus posibles usos.

MÉTODO	APLICACIÓN
	Fotocatálisis
<i>Doctor Blade</i>	Baterías ión-litio
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
<i>Screen printing</i>	Celdas solares
	Sensores de gas
<i>Dip coating</i>	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
<i>Spin coating</i>	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
Síntesis Sol-Gel	Baterías ión-litio
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis (nano alambres)
	Baterías ión-litio (nano alambres)
<i>Chemical bath deposition</i>	Celdas solares (nanocolumnas)
	<i>Water splitting</i> (nanoalambres, nanotubos)
	Dispositivos electrocrómicos (nanotubos)
	Fotocatálisis
<i>Spray pirolisis</i>	Celdas solares

Chemical vapor deposition	Fotocatálisis
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
Electrodeposición	Celdas solares
	Baterías ion-Litio
	Fotocatálisis
	Celdas solares
Anodización electroquímica	Sensores de gas
	Baterías ion-litio
	<i>Water splitting</i>
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
Deposición electroforética	Celdas solares

---

Los electrodos basados en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  han sido recientemente estudiados debido a su potencial aplicación en la conversión de la energía luminosa del espectro visible en energía química. En el caso del estudio de propiedades fotoelectroquímicas de dicho material no hay trabajos reportados que evidencien explicaciones basadas en la teoría de electrodos semiconductores, sin embargo, en la literatura se han expuesto métodos de síntesis de estos electrodos, evaluando así, su desempeño en aplicaciones específicas. Por ejemplo, Zhao, *et al.*, 2007, formaron electrodos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sobre ITO por la técnica de deposición por autoensamblado electrostático para la degradación de 4 - clorofenol. Probaron los electrodos bajo los regímenes diferentes, al iluminar los electrodos sin potencial aplicado obtuvieron una disminución del 20% del carbono orgánico total (COT) después de 12 horas, asociaron una constante de *pseudo* primer orden al proceso de magnitud equivalente a  $0,0259 \text{ h}^{-1}$ . Al imponer un potencial de 2 V (vs. electrodo de calomel saturado), obtuvieron un disminución del 25% en el COT y una constante de *pseudo* primer orden de  $0,0282 \text{ h}^{-1}$  después de 12 horas. Pero al aplicar potencial bajo iluminación obtuvieron una disminución del COT de 65% después de 12 horas, y una constante de *pseudo* primer orden de  $0,0765 \text{ h}^{-1}$ . Utilizando luz y potencial se disminuye el COT y se aumenta la constante de *pseudo* primer orden para la degradación del 4 - clorofenol en electrodos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  alrededor de tres veces (Zhao, *et al.*, 2007). Otro ejemplo destacado es reportado por Kang, *et al.*, en el 2014, lograron formar  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sobre bismuto por tratamientos químicos y térmicos suaves de películas dendríticas electrodepositadas de Bi, encontraron que los electrodos tuvieron buena cobertura, continuidad eléctrica y buena adherencia, los electrodos se

aplicaron en la descomposición solar de agua obteniendo buenos resultados (Kang, *et al.*, 2014). Finalmente se cita un tercer ejemplo destacado en la preparación de electrodos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , Lv, *et al.*, en el 2016, prepararon electrodos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  respectivamente sobre ITO usando la técnica de *dip coating* seguido de tratamiento térmico suave al vacío. Evaluaron la fotoelectrocatalisis de 2,4 - diclorofenol y correlacionaron las representativas mejoras catalíticas obtenidas para los electrodos  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  con las vacancias de oxígeno caracterizadas en la estructura del nanomaterial.

Para potenciar las aplicaciones de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es necesario sintetizar sistemáticamente electrodos nanoestructurados mediante al menos una metodología que se considere suficientemente práctica y hacer un estudio de su estabilidad, propiedades catalíticas y electroquímicas. Sobre este último aspecto, resulta determinante evaluar la respuesta capacitiva en oscuridad en relación al modelo de Mott - Schottky (Fabregat-Santiago, *et al.*, 2003, Berger, *et al.*, 2012, Peter, 2016), su respuesta de fotocorriente en iluminación en correspondencia a la teoría derivada desde Gärtner (Oliva, *et al.*, 1990, Berger, *et al.*, 2012, Peter, 2016), su espectro de fotocorriente para asociar las eficiencias de conversión de energía con la longitud de onda (Peter, 1990, Berger, *et al.*, 2012, Peter, 2016), y las técnicas de modulación de irradiación basadas en impedancia para desacoplar los fenómenos que ocurren a diferentes frecuencias (Peter, 1990). Estos estudios permitirán explicar en detalle los fenómenos observados en las aplicaciones del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y adicionalmente permitirán establecer las bases para la predicción de la actividad fotocatalítica de dicho electrodo.

## 2.2. Fotoactividad de electrodos semiconductores bajo iluminación

Los electrodos semiconductores tipo  $n$  no presentan respuesta en oscuridad a potenciales más positivos al potencial de banda plana, mientras que, a potenciales negativos mayores al potencial de banda plana sí hay respuesta; y debido a que los electrones son los portadores mayoritarios en este tipo de semiconductor, se pueden llevar a cabo reacciones de reducción. En contraste, bajo régimen de iluminación y a potenciales positivos (mayores al potencial de banda plana), se obtiene una respuesta debido a la formación de los portadores de carga, ya que se aumenta considerablemente la densidad de los portadores minoritarios (huecos) con respecto al caso en oscuridad, y estos al llegar a la interfase pueden reaccionar con especies adsorbidas o especies en solución.

En principio, al incidir la luz desde la interfase en el semiconductor, esta llega hasta una zona de espesor igual a  $\lambda / 4n$ , donde  $n$  es el coeficiente de absorción de la luz en el semiconductor. En toda esta región se produce la separación de portadores de carga. Hay otras dos regiones importantes a

considerar: la región de espesor inferior de  $1/\alpha$ , conocida como la longitud de Debye, donde teóricamente la recombinación es despreciable; y la zona cercana a la interfase, donde existe la región de carga espacial, donde ocurre el doblamiento de las bandas. Estas zonas son características en todos los semiconductores (Figura 9).

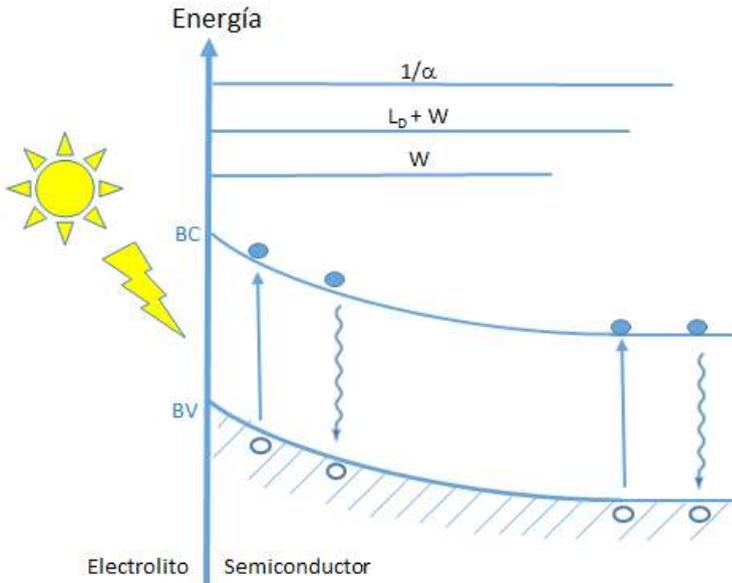


FIGURA 9. Diagrama de bandas dentro del semiconductor luego de la separación de cargas.

El doblamiento de las bandas es un fenómeno de gran importancia para la disminución de la recombinación. Este fenómeno ocurre en semiconductores debido a su baja densidad de electrones ( $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), por lo cual la caída de potencial en la interfase se produce en el semiconductor y no en el electrolito (como en el caso metal - electrolito). Al cambiar el potencial con respecto al electrodo de referencia, el nivel energético de las bandas en el seno del semiconductor varía con el respecto al nivel energético de las mismas en la interfase, produciendo así el doblaje antes mencionado. Este fenómeno es importante debido a que ayuda a la movilidad los portadores de carga minoritarios en el semiconductor. Los huecos recorren el camino desde el sitio donde son formados hasta la interfase, este trayecto se produce por difusión, pero en la zona donde se doblan las bandas (a potenciales mayores a potencial de banda plana), el gradiente eléctrico obliga a los huecos a moverse a la interfase por migración.

Como se observa en la Figura 10, al trabajar a un potencial igual al potencial de banda plana, las bandas tienen la misma energía en todas las zonas

de semiconductor. Al llevar el potencial a valores mayores del potencial de banda plana, empiezan a doblarse las bandas cerca de la interfase y comienza a producirse un campo eléctrico que causa la migración. Al llevar el potencial a valores mucho mayores al potencial de banda plana, las bandas se doblan mucho más y aumenta el campo eléctrico en la interfase. Este doblamiento permite disminuir la recombinación al aumentar las probabilidades de que los huecos lleguen a la interfase.

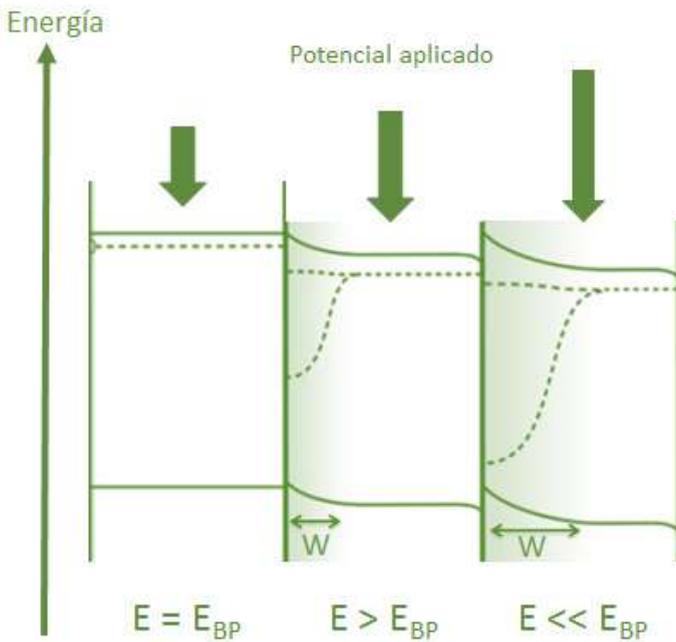


FIGURA 10. Flexión de la banda de valencia y de la banda de conducción en semiconductores tipo p en función del potencial frente al potencial de banda plana.

Por otro lado, el doblamiento de la banda de conducción obliga a los electrones a alejarse de la interfase a ir al seno del semiconductor (ir de una zona de mayor energía a una zona de menor energía), pero como el semiconductor forma parte de un sistema electroquímico el electrón puede circular por el sistema e ir al contraelectrodo, donde ocurre un proceso complementario a la reacción en el electrodo de trabajo. Esto ayuda disminuir la recombinación al mejorar la separación de cargas (ver Figura 11).

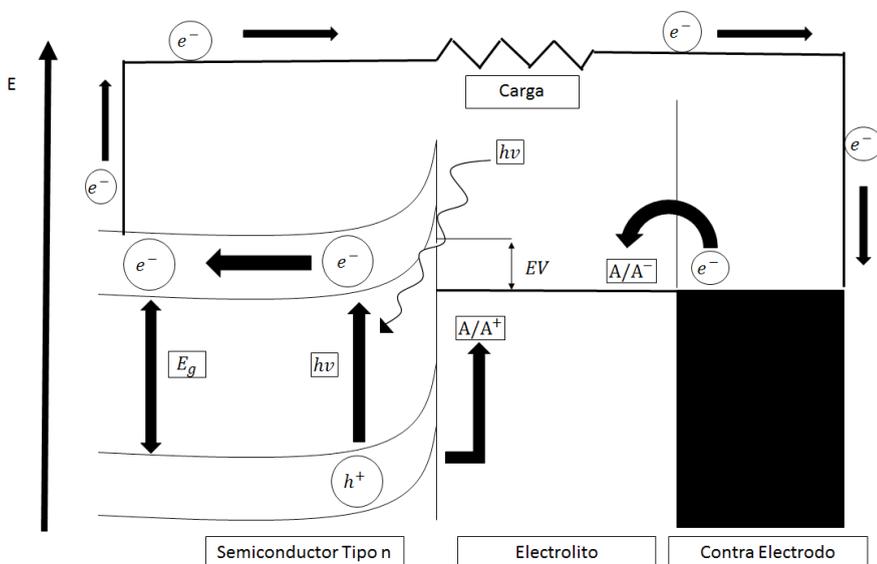


FIGURA 11. Esquema de una celda fotoelectroquímica.

La Figura 11 resume lo expuesto, la respuesta típica de la corriente en función del potencial aplicado al electrodo semiconductor tipo *n* bajo iluminación. En primer lugar se destaca que en oscuridad no se observa señal de corriente anódica, debido a que no existe la posibilidad de la separación de carga. Pero al iluminar se observa que ocurre una respuesta de corriente, debido a que se forman los pares electrón - hueco, la Figura 12 muestra las respuesta esperada para la reacción de un donador de electrones en solución, esta reacción proviene de la transferencia electrónica en la interfase entre los huecos fotogenerados y las moléculas del donador, lo cual induce la oxidación de dichas moléculas. A ciertos potenciales la fotocorriente aumenta hasta llegar a un valor constante, en los potenciales comprendidos en esta zona ocurre el doblaje de las bandas que fuerzan a los huecos a poblar la interfase aumentando la probabilidad de transferencia electrónica y a los electrones a ir al contraelectrodo. Después de esta zona la velocidad de la reacción promovida llega a un estado estacionario, ya que no se puede mejorar la separación de carga en este caso. Pero al iluminar el electrodo con una intensidad de iluminación mayor, se puede fotogenerar mayor cantidad de portadores de carga y posteriormente aumentar el potencial para mejorar su separación. En otras palabras, el estado estacionario de fotocorriente lo define la densidad de los portadores de carga fotogenerados.

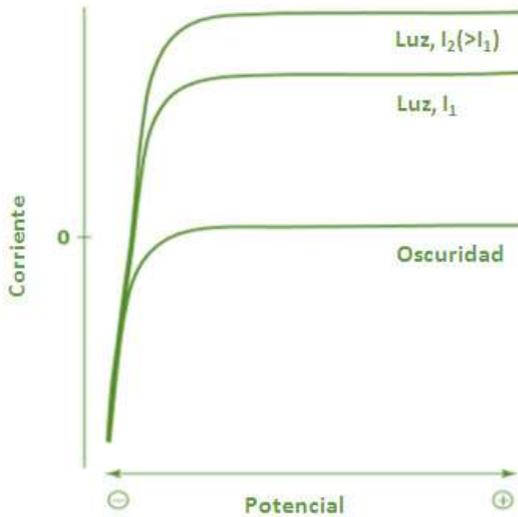


FIGURA 12. Respuesta de la corriente en función del potencial y la iluminación en un semiconductor tipo  $n$ .

El estudio de los fenómenos fotoelectrocatalíticos sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , resulta relevante debido a la posibilidad de realizar eficientemente los procesos de separación de carga para disminuir la recombinación de portadores. Además, existe la posibilidad de oxidar materia orgánica disuelta y coleccionar electrones mediante estos fotoánodos, en este sentido la posibilidad de usar estos nanomateriales como elementos activos en celdas de combustibles fotocatalíticas resulta interesante (Lianoas, 2016). La reacción secundaria de este proceso en ausencia de oxígeno podría ser la reacción de evolución de hidrógeno, dicho proceso podría electrocatalizarse mediante la imposición de una condición de potencial que asista el proceso sin comprometer la conversión eficiente y práctica del mismo, o en el caso ideal podría inducirse mediante la iluminación solar para un catalizador con propiedades electroquímicas adecuadas (Ismail y Bahnemann, 2014; Park, *et al.*, 2013).

### 3. Perspectivas en la fotocatalisis basada en $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Los aspectos hasta ahora señalados indican que el semiconductor  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  presenta alto potencial como catalizador para el desarrollo de diversas reacciones químicas, estudios recientes han reportado muchos métodos de

síntesis que le otorgan al material propiedades interesantes. Por ejemplo Zhou en el 2015 reportó un método de síntesis de autoensamblaje de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  asistido por el surfactante CTAB, el cual permite obtener estructuras tipo emparedado de  $[\text{BiO}]^+ - [\text{WO}_4]^{2-} - [\text{BiO}]^+$  y simula una interfase de hetero - unión que facilita la separación ultra rápida de portadores de carga fotogenerados. Bajo irradiación, los huecos se generan directamente sobre una superficie altamente activa originando una excelente eficiencia para la degradación de rodamina B y además, la configuración del material en monocapas permite favorecer la reacción de evolución de hidrógeno bajo radiación visible (Zhou, *et al.*, 2015). Por otro lado Zhang, también en el 2015, reportó un método para sintetizar nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sobre óxido de grafeno reducido (rGO), resultando en un material con una elevada conducción eléctrica aportada por el rGO que presenta buena conductividad. Esta característica le aporta alta capacitancia específica, alta densidad de energía y un gran ciclo de vida, haciéndolo apto para emplearlo como supercapacitor electroquímico de alto desempeño, lo cual representaría el desarrollo de una nueva tecnología eficiente en el campo del almacenamiento de energía (Zhang, *et al.*, 2015). Y en el 2017, Wang y colaboradores sintetizaron estructuras tipo capa - núcleo de óxido de grafeno reducido (rGO) y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ ) para ser utilizadas como fotoelectrodos con alta eficiencia para la degradación fotoelectrocatalítica de contaminantes orgánicos, generando una densidad de fotocorriente 1,56 y 23,8 veces mayor a las obtenidas con estructuras del tipo  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  puro, y con eficiencias de 43,0 % y 65,6 % mayor que para los procesos fotocatalítico y electrocatalítico respectivamente, para el caso de la oxidación de rodamina B. Estas mejoras se originaron debido a que el óxido de grafeno reducido actúa como mediador electrónico aumentando la absorción de luz visible, y a que en este tipo de estructuras se maximiza el contacto entre el rGO y el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (Wang, *et al.*, 2017).

Estas son sólo algunas de las muchas investigaciones que se están llevando a cabo sobre el uso del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  para inducir reacciones químicas. Las propiedades fisicoquímicas, la capacidad de absorción de luz, la posibilidad de sintetizarlo como nanoestructura y en combinación con diferentes materiales, la capacidad de generar radicales oxidantes y la resistencia a la fotocorrosión, son características sobresalientes que le dan al  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  un punto de atención en la ciencia moderna, para destacar como fotocatalizador con aplicaciones tanto en conversión de energía como en química ambiental.

## Agradecimientos

A los integrantes del Grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar por las discusiones sobre el tema.

## Referencias

- Acevedo-Peña, P., and González, I. (2013).  $\text{TiO}_2$  photoanodes prepared by cathodic electrophoretic deposition in 2-propanol: effect of the electric field and deposition time. *Journal of Solid States Electrochemistry*, 17, 519-526.
- Araña, J., Martínez, J., Herrera, H., Rodríguez, J., González, O., Peña, J., and Méndez, J. (2004). Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere*, 55(6), 893-904.
- Banhemann, D., Kormann, C., and Hoffmann, M. (1987). Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed. *Journal of Physical Chemistry*, 3789-3798.
- Ismail, A., and Bahnemann, D. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85-101.
- Bard, A., Parsons, R., and Jordan, J. (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villareal, T., and Gómez, R., (2012). The electrochemistry of nanostructure titania dioxide electrodes. *Chem Phys Chem*, 13, 2824-2875.
- Bloh, J. Z., Dillert, R., and Bahnemann, D. W. (2012). Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 25558-25562.
- Butler, M. A., and Ginley, D. S. (1978). Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *Journal of the electrochemical society*, 125(2), 228-232.
- Carvajal, D., Vargas, R., Borrás, C., Blanco, S., Mostany, J., and Scharifker, B. R. (2016). Photo(electro)oxidation of organic compounds with strong adsorption properties on  $\text{TiO}_2$ : Kinetic model. *Catalysis*, 5, 89-96.
- Chen, C., Qi, X., and Zhou, B. (1997). Photosensitization of colloidal  $\text{TiO}_2$  with a cyanine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109(2), 155-158.
- Chen, Y., Cao, X., Kuang, J., Chen, Z., Chen, J., and Lin, B. (2010). The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene over visible-light-driven  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ @C microspheres. *Catalysis Communications*, 12(4), 247-250.
- Chen, Y., Zhang, Y., Liu, C., Lu, A., and Zhang, W. (2012). Photodegradation of Malachite Green by Nanostructured  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Visible Light-Induced Photocatalyst. *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, Article ID 510158, 6 pages, 2012. doi:10.1155/2012/510158.
- Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized  $\text{TiO}_2$ : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 13669-13678.
- Chun, H., Yizhong, W., and Hongxiao, T. (2000). Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, 41(8), 1205-1209.
- Cifuentes, L., Flores, D., Madriz, L., and Vargas, R. (2015). Electrochemical oxidation of lambdacialotrina on Bi doped  $\text{PbO}_2$  electrodes. *Química Nova*, 38, 1009-1013.

- Ding, H., Sun, H., and Shan, Y. (2005). Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169(1), 101-107.
- Doménech, X., Jardim, W., Litter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Blesa, M. (Ed.), *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp 4-26). Buenos Aires, Argentina: Red CYTED VIII-G
- Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J., Bogdanoff, P., and Zaban, A. (2003). Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on  $\text{SnO}_2$  (F) conducting substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6), E293–E298.
- Falaras, P. (1998). Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53(1-2), 163-175.
- Friedmann, D., Mendiveb, C., and Bahnemann, D. (2010).  $\text{TiO}_2$  for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 398-406.
- Fu, H., Pan, C., Yao, W., and Zhu, Y. (2005). Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . *Journal of Physical Chemistry*, 22432-22439.
- Fu, H., Zhang, S., Xu, T., Zhu, Y., and Chen, J. (2008). Photocatalytic Degradation of RhB by Fluorinated  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and Distributions of the Intermediate Products. *Environmental Science y Technology*, 42(6), 2085-2091.
- Gaya, U. (2014). *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids*. Springer Science + Business Media.
- Gaya, U., and Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.
- Gupta, H., and Luthra, V. (2011). Lattice dynamical investigations for Raman and infrared frequencies of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . *Journal of Molecular Structure*, 1005(1-3), 53-58.
- Hakki, A., Schneider, J., and Bahnemann, D. (2016). Understanding the chemistry of photocatalytic processes. Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* (pp. 29-50). United Kingdom: RSC Energy and Environmental Series.
- Hoffman, M., Martin, S., Choi, W., and Banhemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.
- Housecroft, C., and Sharpe, A. (2012). *Inorganic Chemistry*. 4<sup>th</sup> edition. Pearson.
- Izumi, I., Dunn, W., Wilbourn, K., Fan, F., and Bard, A. (1980). Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinumized titanium dioxide powders. *Journal of Physical Chemistry*, 3207-3210.
- Jaffrezic-Renault, N., Pichat, P., Foissy, A., and Mercier, R. (1986). Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption. *Journal of Physical Chemistry*, 2733-2738.

- Jie, H., Lee, H., Chae, K., Huh, M., Matsuoka, M., Cho, S., and Park, J. (2012). Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders prepared by chemical vapor synthesis: band structure and photocatalytic activity under visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 1171-1180.
- Kang, D., Park, Y., Hill, J.C., and Choi, K.S. (2014). Preparation of Bi-based ternary oxide photoanodes BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, and Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> using dendritic Bi metal electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(17), 2994-2999.
- Kendall, K., Navas, C., Thomas, J., and Loye, H. (1996). Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases. *Chemistry of Materials*, 8, 642-649.
- Lai, K., Zhu, Y., Lu, J., Dai, Y., and Huang, B. (2013). N- and Mo-doping Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> in photocatalytic water splitting. *Computational Materials Science*, 67, 88-92.
- Lasca, L. (2012). Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura Aurivillius. *Revista de divulgación científica en física y matemática*, (14), 1-15.
- Li, H., Cui, Y., Hong, W., Hua, L., and Tao, D. (2012). Photodegradation of methyl orange by BiOI-sensitized TiO<sub>2</sub>. *Rare Metals*, 31(6), 604-610.
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, Ch., Fujishima, A., and Nakata, K. (2014). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8751-8760.
- López, T., Sánchez, E., Gómez, R., Ioffe, L., and Borodko, Y. (1997). Platinum acetylacetonate effect on sol-gel derived titania catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 289-295.
- Lv, Y., Tao, W., Zong, R., and Zhu, Y. (2016). Fabrication of Wide-Range-Visible Photocatalyst Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-x nanoplates via Surface Oxygen Vacancies. *Scientific Reports*, 6: doi:10.1038/srep19347.
- Machuca-Martínez, F., Mueses, M. A., Colina-Márquez, J., and Li Puma, G. (2016). Photocatalytic reactor modeling. Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* (pp. 29-50). United Kingdom: RSC Energy and Environmental Series.
- Madriz, L., Carrero, H., Herrera, J., Cabrera, A., Canudas, N., and Fernández, L. (2011). Photocatalytic Activity of Metalloporphyrin-Titanium Mixtures in Microemulsions. *Topics in Catalysis*, 54, 236-243.
- Madriz, L., Carrero, H., Núñez, O., Vargas, R., and Herrera, J. (2016). Mechanistic aspects of photocatalytic activity of metalloporphyrin - titanium mixtures in microemulsions. *Química Nova*, 39(8), 944-950.
- Madriz, L., Tatá, J., Cuartas, V., Cuéllar, A., y Vargas, R. (2014a). Celdas solares fotoelectroquímicas basadas en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Química Nova*, 37(2), 226-231.
- Madriz, L., Tatá, J., and Vargas, R. (2014b). The Photocatalytic Oxidation of 4-Chlorophenol Using Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *International Journal of Photochemistry*, vol. 2014, Article ID 387536, 6 pages, 2014. doi:10.1155/2014/387536
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., and Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Mansilla, H., Bravo, C., Ferreyra, R., Litter, M., Jardim, W., Lizama, C., and Fernández, J. (2006). Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2-3), 188-194.

- Méndez, D., Vargas, R., Borrás, C., Blanco, S., Mostany, J., and Scharifker, B. R. (2015). A rotating disk study of the photocatalytic oxidation of p-nitrophenol on phosphorus-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *D. Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 529-534.
- Mrowetz, M., and Selli, E. (2006). Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 15-22.
- Neamen, D. (2006). *Semiconductor Physics and Devices*. 3<sup>rd</sup> Edition. New Mexico: McGraw-Hill.
- Núñez, O., Rivas, C., and Vargas, R. (2014). Photopotential decay delay on TiO<sub>2</sub> surface modified with p-benzaldehydes: consequences and applications. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 28(3), 191-198.
- Núñez, O., Rivas, C., and Vargas, R. (2016). Minimizing electron-hole recombination in modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis: electron transfer to solution as rate-limiting step in organic compounds degradation. *Journal of Physical Organic Chemistry*. doi: 10.1002/poc.3659
- Oliva, F., Avalle, L., Santos, E., and Cámara, O. R. (2002). Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films on titanium substrates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 175-188.
- Pardo, G., Vargas, R. and Núñez, O. (2008). Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-assisted decomposition of Triton X-100: Inhibition of p-nitrophenol degradation. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 21 (12) 1072-1078.
- Park, H., Lee, H.C., Leonard, K.C., Liu, G., and Bard, A. (2013). Unbiased photoelectrochemical water splitting in Z-scheme device using W/Mo-doped BiVO<sub>4</sub> and Zn(x)Cd(1-x)Se. *ChemPhysChem*, 14, 2277-2287.
- Parra, M. (2016). *Química de la interfase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> | aldehídos y sus implicaciones en procesos fotocatalíticos*. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- Patrick, B., and Kamat, P. (1992). Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. 17. Photosensitization of large-bandgap semiconductors: charge injection from triplet excited thionine into zinc oxide colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 96(3), 1423-1428.
- Pei, C., and Chu, W. (2013). The photocatalytic degradation and modeling of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by bismuth tungstate/peroxide. *Chemical Engineering Journal*, 223, 665-669.
- Peter, L.M. (1990). Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry. *Chemical Reviews*, 90, 753-769.
- Peter, L.M. (2016). Photoelectrochemistry: From Basic Principles to Photocatalysis. Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* (pp. 1-28). United Kingdom: RSC Energy and Environmental Series.
- Rakoff, H., and Rose, N. (2006). *Química Orgánica Fundamental*. México: Limusa.
- Ren, J.; Wang, W.; Zhang, L.; Chang, J.; Hu, Sh. (2009). Photocatalytic inactivation of bacteria by photocatalyst Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under visible light. *Catalysis Communications*, 10, 1940-1943.

- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., and Jolivet, J. (2011).  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(5), 5657-5666.
- Saison, T., Gras, P., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Brezová, V., and Jolivet, J. (2013). New Insights into  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Properties as a Visible-Light Photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry*, 22656-22666.
- Sánchez, E., López, T., Gómez, R., Morales, A., and Novaro, O. (1996). Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/ $\text{TiO}_2$  Catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 309-314.
- Sato, N. (1998). *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Amsterdam: Elsevier.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., and Banhemann, D. (2014). Understanding  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114 (19), 9919-9986.
- Shang, M., Wang, W., Sun, S., Zhou, L., and Zhang, L. (2008).  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanocrystals with High Photocatalytic Activities under Visible Light. *Journal of Physical Chemistry*, 10407-10411.
- Shang, M., Wang, W., Zhang, L., and Xu, H. (2010).  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with significantly enhanced photocatalytic activities by nitrogen doping. *Materials Chemistry and Physics*, 120, 155-159.
- Song, X., Zheng, Y., Ma, R., Zhang, Y., and Yin, H. (2011). Photocatalytic activities of Mo-doped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  three-dimensional hierarchical microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (1), 186-191.
- Sun, S., and Wang, W. (2014). Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application. *RSC Advances*, 4, 47136-47152.
- Tang, J., Zou, Z., and Ye, J. (2004). Effects of Substituting  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  for  $\text{Ca}^{2+}$  on the Structural Properties and Photocatalytic Behaviors of  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ . *Chemistry and Materials*, 16, 1644-1649.
- Tariq, M., Faisal, M., Muneer, M., and Bahnemann, D. (2007). Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231-236.
- Tatá, J. (2014). *Fotocatálisis heterogénea basada en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  bajo radiación visible*. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- US Environmental Protection Agency. (2000). *Release and Pollution Prevention Report*.
- Vargas, E., Vargas, R., and Núñez, O. (2014). A  $\text{TiO}_2$  surface modified with copper(II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt as a catalyst during photoinduced dichlorvos mineralization by visible solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8-14.
- Vargas, R., and Núñez, O. (2009). Hydrogen bond interactions at the  $\text{TiO}_2$  surface: Their contribution to the pH dependent photo-catalytic degradation of pnitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 300, 65-71.

- Vargas, R., and Núñez, O. (2010). Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale. *Solar Energy*, 84, 345-351.
- Veselý, M., Čeppan, M., Brezová, M., and Lapčík, L. (1991). Photocatalytic degradation of hydroxyethylcellulose in aqueous Pt@TiO<sub>2</sub> suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 399-406.
- Vinodgopal, K., and Kamat, P. (1995). Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science y Technology*, 29(3), 841-845.
- Visintin, A. (1996). *Models of Phase Transitions*. Boston: Birkäuser.
- Wang, C., Liu, C., Wang, W., and Shen, T. (1997). Photochemical events during the photosensitization of colloidal TiO<sub>2</sub> particles by a squaraine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109(2), 159-164.
- Wang, H., Liang, Y., Liu, L., Hu, J., and Cui, W. (2017). Reduced graphene oxide wrapped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hybrid with ultrafast charge separation and improved photoelectrocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 392(15), 51-60.
- Wang, W. (2007). Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and Nafion-coated TiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 261-268.
- Wilke, K., and Breuer, D. (1999). The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Nanomaterials*, 121, 49-53.
- Wolfe, R., and Newnam, R. (1969). Crystal Structure of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Solid State Communication*, 7(7), 1797-1801.
- Xing, M., Zhang, J., and Chen, F. (2009). Photocatalytic Performance of N-Doped TiO<sub>2</sub> Adsorbed with Fe<sup>3+</sup> Ions under Visible Light by a Redox Treatment. *Journal of Physical Chemistry*, 12848-12853.
- Xu, C., Wei, X., Ren, Z., Wang, Y., Xu, G., Shen, G., and Han, G. (2009). Solvothermal preparation of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 63, 2194-2197.
- Xu, Y., and Schoonen, M. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85, 543-556.
- Yan, L., Wang, Y., Shen, H., Zhang, Y., Li, J., and Wang, D. (2017). Photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions: the facilitation of exposed facets of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> substrate. *Applied Surface Science*, 393, 496-503.
- Yang, J., Chen, D., Zhu, Y., Zhang, Y., and Zhu, Y. (2017). 3D-3D porous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/grapheme hydrogel composite with excellent synergistic effect of adsorption-enrichment and photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 228-237.
- Yu, J., Xiong, J., Cheng, B., Yu, Y., and Wang, J. (2005). Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 1968-1972.

- Zaleska, A. (2008). Doped- $\text{TiO}_2$ : A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.
- Zhang, C., and Zhu, Y. (2005). Synthesis of square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 17, 3537-3545.
- Zhang, J., Huang, Z., Xu, Y., and Kang, F. (2012). Sol-Gel-Hydrothermal Synthesis of the Heterostructured  $\text{TiO}_2/\text{N-Bi}_2\text{WO}_6$  Composite with High-Visible-Light- and Ultraviolet-Light-Induced Photocatalytic Performances. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-12.
- Zhang, J., Liu, P., Zhang, Y., Xu, G, Lu, Z., Wang, X., Wang, Y., Yang, L., Tao, X., Wang, H., Zhang, E., Xi, J., and Ji, Z. (2015). Enhanced Performance of nano- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -Graphene as Pseudocapacitor Electrodes by Charge Transfer Channel. *Scientific Reports*, 5, 8624.
- Zhang, L., Wang, W., Chen, Z., Zhou, L., Xu, H., and Zhu, W. (2007). Fabrication of flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *Journal of Material Chemistry*, 2526-2532.
- Zhang, L., and Zhu, Y. (2012). A review of controllable synthesis and enhancement of performance of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts. *Catalysis Science and Technology*. doi:10.1039/c2cy00411a
- Zhang, Y., Ma, Y., Liu, Q., Jiang, H., Wang, Q., Qu, D., and Shi, J. (2017). Synthesis of  $\text{Er}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  co-doped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with highly efficient photocatalytic performance under natural indoor weak light illumination. *Ceramics International*, 43(2), 2598-2605.
- Zhang, Z., Wang, W., and Zhang, L. (2013). Large improvement of photo-response of CuPc sensitized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with enhanced photocatalytic activity. *Dalton Transactions*, 42, 4579-4585.
- Zhang, Z., Wenzhong, W., Xu, J., Shang, M., Ren, J., and Sun, S. (2011). Enhanced photoatlytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  doped with upconversion luminescence agent. *Catalysis Communications*, 13, 31-34.
- Zhao, X.; Xu, T.; Yao, W.; Zhang, C.; Zhu, Y. (2007). Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoflake film electrode under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 92-97.
- Zheng, H., Guo, W., Li, Sh., Yin, R., Wu, Q, Feng, X, and Ren, X. (2017) Surfactant (CTAB) assisted flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  through hydrothermal method: unintentional bromide ion doping and photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 88, 68-72.
- Zheng, J., and Zhengbo, J. (2017). Modified  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 234 - 239.
- Zhou, Y., Zhang, X., Zhao, Z., Zhang, Q., Wang, F. and Lin, Y. (2014). Effects of pH on the visible-light induced photocatalytic and photoelectrochemical performances of hierarchical  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres. *Superlattices and Microstructures*, 72, 238 - 244.
- Zhou, Y., Zhang, Y., Lin, M., Long, J., Zhang, Z., Lin, H., Wu, J. C.-S. and Wang, X. (2015). Monolayered  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. *Nature Communications*, 6, 8340 - 8348.

# Recubrimientos comestibles a base de almidón de yuca, ácido salicílico y aceites esenciales para la conservación de mango cortado

*Marlon Castro*  
*Christian Rivadeneira*  
*Stalin Santacruz\**

---

## RESUMEN

El mango presenta un corto tiempo de vida luego de la cosecha. El uso de recubrimientos comestibles en la elaboración de mango mínimamente procesado es una alternativa para su comercialización. En este estudio se aplicó películas de quitosano, almidón de yuca-ácido salicílico o almidón de yuca-cinamaldehído-timol a mango Tommy Atkins cortado con posterior almacenamiento a 8°C y 90% de humedad relativa. Se analizó la pérdida de peso, sólidos solubles, acidez titulable, textura instrumental, color y análisis microbiológico del mango. Los resultados mostraron que la mayor y menor acidez titulable se obtuvo para las frutas recubiertas con quitosano y almidón-ácido salicílico, respectivamente. En cuanto a textura instrumental la fruta recubierta con quitosano tuvo una mayor fuerza de penetración que la fruta tratada con almidón y el control. A nivel microbiológico todas las películas inhibieron el desarrollo de hongos y levaduras mientras el control presentó un incremento durante el almacenamiento.

**PALABRAS CLAVE:** quitosano; almidón de yuca; ácido salicílico; aceites esenciales; mango.

\* Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Vía a San Mateo S/N, P.O. Box 13-05-2732, Manta, Ecuador, stalin.santacruz@gmail.com

## *Edible films based on cassava starch, salicylic acid and essential oils for preservation of fresh-cut mango*

---

### ABSTRACT

Mango has a short shelf life after harvesting mainly. The use of edible films on the elaboration of minimally processed mango is an alternative for its commercialization. In the present work edible films based on chitosan, starch - salicylic acid and starch - cinnamaldehyde - thymol were applied to mango and weight loss, soluble solids, titrable acidity, colour and microbiological analyses were studied along storage for 12 days at 8 °C and 90% relative humidity. Titrable acidity was the highest and the lowest for mangoes coated with chitosan and starch - salicylic acid respectively. Regarding instrumental texture, fruit coated with chitosan showed a higher penetration force compared to fruit coated with starch and uncoated samples. Microbiological results showed that all coated mangoes inhibited growing of fungi and yeast whereas uncoated samples showed an increase of both microorganisms along the storage time.

KEYWORDS: chitosan; cassava starch; salicylic acid; essential oils; mango.

### Introducción

El mango (*Mangifera indica* L.) es una de las cinco frutas tropicales de mayor consumo a nivel mundial. Tommy Atkins es la variedad más exportada en el Ecuador con el 65% de las exportaciones totales de mango. Los mangos Tommy Atkins tienen alta resistencia a la manipulación por lo que tienen potencial para la industria de procesamiento mínimo (Chiumarelli *et al.*, 2011).

La fruta cortada es altamente perecible, las pérdidas poscosecha de mango varían entre 20% y 50% (Dávila, 1998; Singh *et al.*, 2013), siendo los problemas más comunes pérdida de peso, daño mecánico y ataque de bacterias y hongos. Propiedades fisicoquímicas como color, firmeza, entre otras, se ven afectadas por los trastornos metabólicos ocasionados por el corte (Tovar, 2001). Es necesario por lo tanto el uso de técnicas que permitan preservar de los atributos de calidad del mango mínimamente procesado.

Los recubrimientos comestibles son una alternativa para preservar la calidad y la frescura de los productos mínimamente procesados y prolongar su vida útil. La aplicación de recubrimientos crea una barrera semipermeable a gases y al vapor de agua, reducen la velocidad de respiración y la deshidratación de los productos recubiertos y crean condiciones similares a los alimentos sometidos a atmósferas modificadas (Chiumarelli *et al.*, 2011).

Los polímeros más comunes en la elaboración de recubrimientos comestibles son proteínas, polisacáridos y lípidos (Sothornvit *et al.*, 2001). Entre los polisacáridos, el almidón de yuca ha sido ampliamente empleado gracias a su disponibilidad y relativo bajo costo (Santacruz *et al.*, 2015; Souza, 2012; Kampeerappun *et al.*, 2007; Flores *et al.*, 2007). Se ha estudiado el uso de mezclas de almidón con quitosano aplicado en guayaba (Bezerra *et al.*, 2015), con ácido ascórbico y N-acetil-cisteína en plátano (Palacín, 2012), con proteína de soja en fresas (Saavedra y Algecira, 2010), almidón modificado de yuca en tomate (Hernández, 2011) y una mezcla de almidones de yuca y papa en la conservación del mango (Trujillo *et al.*, 2012). No se han realizado hasta el momento estudios de preservación de mango Tommy Atkins empleando recubrimientos comestibles a base de yuca.

Los recubrimientos comestibles se pueden utilizar solos o conjuntamente con aditivos alimentarios que permitan retardar el pardeamiento enzimático, el crecimiento microbiano y la pérdida de textura. El uso de aceites esenciales (AE) o principios activos de aceites esenciales tales como: carvacrol, carvona, cinamaldehído, citral, p-cimene, eugenol, limoneno, mentol y timol ha sido particularmente destacado a lo largo de los años, debido a que permite extender el tiempo de vida de los alimentos (Sung *et al.*, 2013). Perdonés *et al.* (2012) reportaron cambios mínimos en las características fisicoquímicas y microbiológicas de fresas recubiertas con quitosano y AE de limón durante 15 días en almacenamiento a 4 °C, en comparación con frutas sin recubrimiento o frutas recubiertas solo con quitosano. Santos *et al.* (2012) verificó que uvas recubiertas con quitosano y aceite esencial de orégano mostraron ligeros cambios en su calidad fisicoquímica cuando fueron almacenadas a 25 °C por 12 días.

Otro aditivo utilizado conjuntamente con los recubrimientos comestibles es el ácido salicílico. Este, retrasa la maduración de las frutas, debido probablemente a la inhibición o acción de la biosíntesis de etileno (Srivastava y Dwivedi, 2000). Se ha utilizado ácido salicílico para controlar el envejecimiento en refrigeración de peras (Asghari *et al.*, 2007), frutillas (Babalar *et al.*, 2007) y uvas (Asghari *et al.*, 2009). No se han realizado hasta el momento estudios sobre el uso de ácido salicílico, cinamaldehído o timol para la preservación de mango Tommy Atkins.

En años recientes, el quitosano ha despertado considerable interés en la industria debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad (Dash, 2011). Las soluciones de quitosano exhiben buena capacidad para

la formación de recubrimientos así como actividad antimicrobiana, que lo hacen potencialmente útil para el desarrollo de biopolímeros antimicrobianos (Dutta *et al.*, 2009). El efecto antimicrobiano parece ser el resultado de cambios en la permeabilidad celular producida por la carga del quitosano (Devlieghere *et al.*, 2004) así como características propias del quitosano como su peso molecular y grado de desacetilación (Zheng *et al.*, 2003). El pH y el tipo de ácido donde es disuelto el quitosano, así como las condiciones de almacenamiento pueden también influenciar las propiedades antimicrobianas (Begin y Van Calsteren, 1999), (Leceta *et al.*, 2013).

En base a lo expuesto anteriormente en el presente trabajo se estudió el uso de recubrimientos comestibles a base de almidón de yuca conjuntamente con ácido salicílico, cinamaldehído y timol así como de quitosano para la preservación de mango Tommy Atkins cortado almacenado en refrigeración.

## 1. Materiales y métodos

El quitosano (peso molecular 149 kDa, grado de desacetilación 95%) utilizado fue donado por la Universidad Pública de Navarra (Pamplona, España). Los mangos de la variedad Tommy Atkins fueron adquiridos en un mercado local de la ciudad de Manta, Ecuador. Los mangos debían presentar un grado de madurez correspondiente a media sazón, tamaño homogéneo y sin daños en la corteza.

Los mangos seleccionados fueron lavados, pelados manualmente y cortados en rodajas de 8 x 1,5 cm. Las rodajas se sumergieron en las soluciones de recubrimiento correspondiente (quitosano, almidón+ácido salicílico, almidón+cinamaldehído+timol), luego de lo cual se secaron a temperatura ambiente (aprox. 25°C). Posteriormente las rodajas de mango (aprox. 100 g) fueron colocadas en bandejas de poliuretano y cubiertas con film adherente para alimentos previo a su almacenamiento en refrigeración a 8°C y 90% de humedad relativa. Las muestras de mango se analizaron cada 4 días durante 12 días. Los análisis realizados fueron textura instrumental, acidez titulable, color y análisis microbiológico.

### 1.1. Preparación de los recubrimientos

El recubrimiento de quitosano se preparó mediante una solución de quitosano al 1% en solución de ácido acético al 1%. A la solución se añadió 1% de Tween 20, 0,5% de glicerol y 0.5% de glucosa. La solución fue posteriormente homogenizada mediante un ultraturrax (Politron, Suiza) a 11000 rpm por 4 minutos.

El recubrimiento de almidón fue preparado de acuerdo a Santacruz *et al.* (2015). Una solución de almidón de yuca al 0,5% fue calentada a 90°C en donde permaneció por 5 minutos. Enseguida se añadió 1% de Tween 20, 0,5%

de glicerol y 2 mmol/L de ácido salicílico. Una vez que la solución alcanzó la temperatura ambiente se añadió 0,5% de glucosa, 0,15% de cinamaldehído y 0,15 % de timol. Finalmente, la solución fue homogenizada tal como se describió anteriormente. Los porcentajes indicados anteriormente corresponden a una relación peso/volumen.

## 1.2. Textura instrumental

Se realizaron análisis de penetración de acuerdo a Castro *et al.* (2014). Los análisis se efectuaron mediante un texturómetro marca Shimadzu (Modelo EZ LX, Japón). Se utilizó una sonda de acero inoxidable de 3 mm de diámetro y 8 cm de longitud. La sonda se introdujo en la fruta a una profundidad de 15 mm con velocidad de 10 mm/s. Se reportó la fuerza máxima resultante de tres mediciones realizadas.

## 1.3. Sólidos solubles

La fruta fue desintegrada utilizando una licuadora doméstica y el jugo obtenido fue filtrado en tela de lienzo. El jugo obtenido fue analizado por medio de un refractómetro digital (KRÜSS, Germany) de acuerdo al método de la AOAC (1990). Los resultados se reportaron como °Brix.

## 1.4. Acidez titulable

La acidez titulable se determinó por valoración con solución de NaOH 0,01 M de acuerdo al método de la AOAC (1984). Los resultados fueron reportados como porcentaje de ácido cítrico.

## 1.5. Análisis de color

El color de la superficie de las rodajas de mango se midió utilizando un colorímetro marca Kónica Minolta (Japan) conjuntamente con una escala L\*, a\*, b\*. Las mediciones de color se expresaron con base en los parámetros de cromaticidad a\* (verde [-], rojo [+]) y b\* (azul [-], amarillo [+]). Las mediciones se realizaron por triplicado.

## 1.6. Análisis microbiológico

El conteo de hongos y levaduras se realizó en muestras de mango almacenadas luego de 0, 4, 8, y 12 días. Se usaron diez gramos de muestra la cual se mezcló con 90 mL de solución de KCl al 0,1% (p/v). Posteriormente se

preparó el inóculo mediante la mezcla de 1 mL de la solución obtenida con 9 mL de agua destilada. Los recuentos de mohos y levaduras se realizaron por el método de vertido utilizando 1 mL del inóculo de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana (1994). Se realizaron tres repeticiones por cada muestra.

## 2. Resultados y discusión

### 2.1. Textura instrumental

Los resultados del análisis de textura instrumental revelaron que la fuerza máxima de penetración (fuerza de penetración) disminuyó para todas las muestras de mango, recubiertas y no recubiertas, a lo largo de los 12 días de almacenamiento con valores que oscilaron entre 6,0 y 0,47 N (Figura 1).

No existió diferencia estadística significativa en la fuerza de penetración entre las muestras para el día 4 de almacenamiento (Tabla 1). Sin embargo, a partir del día 8 la fuerza de penetración fue mayor para las muestras recubiertas con quitosano mientras que se registró la menor fuerza de penetración para las muestras de mango recubiertas con ácido salicílico y cinamaldehído+timol. La fuerza de penetración en el mango recubierto con quitosano se mantiene probablemente debido a la reducción de la tasa de respiración (Cissé, 2015). Resultados similares fueron encontrados por Zhu *et al.* (2008) utilizando quitosano a diferentes concentraciones en mangos cv 'Tainong'.

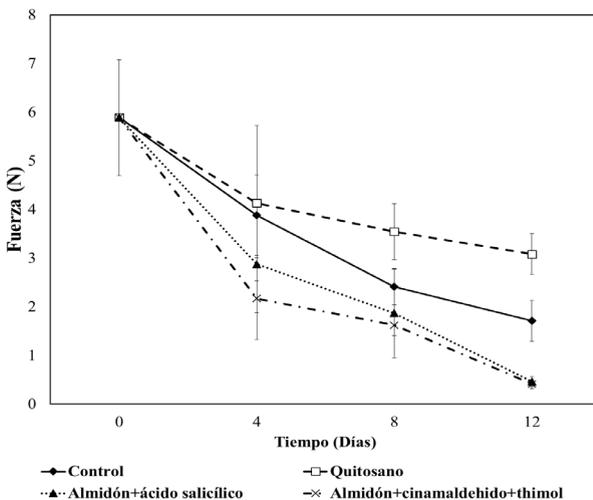


FIGURA 1. Fuerza máxima de penetración en rodajas de mango Tommy Atkins con y sin recubrimiento comestible almacenadas durante 12 días a 8 °C y 90 % de humedad relativa. □ Quitosano, ▲ Almidón de yuca+ácido salicílico, × Almidón de yuca+cinamaldehído+timol y ◆ Sin recubrimiento

## 2.2. Sólidos solubles

Los datos obtenidos no muestran diferencia significativa en el contenido de sólidos solubles (SS) entre el control y las muestras de mango con recubrimiento a lo largo del almacenamiento. Las muestras inician en el día 0 con un contenido de SS de aproximadamente 9.5 °Brix y terminan luego de 12 días de almacenamiento con un valor de alrededor de 8.5 °Brix (Tabla 1). Un descenso en el contenido de sólidos solubles lo encontraron Bueno *et al.* (2005) en piña mínimamente procesada almacenada a 5°C. La reducción de los sólidos solubles es probablemente debida al proceso respiratorio que implica un mayor consumo de sustrato orgánico, es decir, azúcares (Kader, 2002).

Tabla 1. Acidez titulable, sólidos solubles (°brix) y fuerza máxima de penetración en rodajas de mango tomy atkins recubiertas con quitosano, almidón de yuca, ácido salicílico, cinamaldehído y timol, almacenados durante 12 días a 8 °c y 90% de humedad relativa.

	Días								
	4			8			12		
	Acidez	°Brix	Fuerza <sup>5</sup>	Acidez	°Brix	Fuerza <sup>5</sup>	Acidez	°Brix	Fuerza <sup>5</sup>
ACT <sup>1</sup>	16,75 <sup>A</sup>	7,85 <sup>A</sup>	1,25 <sup>A</sup>	10,75 <sup>A</sup>	9,05 <sup>A</sup>	1,85 <sup>A</sup>	13,88 <sup>A</sup>	8,80 <sup>A</sup>	0,50 <sup>A</sup>
AAS <sup>2</sup>	17,05 <sup>A</sup>	8,80 <sup>A</sup>	2,88 <sup>A</sup>	12,55 <sup>A</sup>	8,85 <sup>A</sup>	1,87 <sup>A</sup>	15,40 <sup>A</sup>	8,85 <sup>A</sup>	0,48 <sup>A</sup>
Q <sup>3</sup>	19,20 <sup>A</sup>	9,20 <sup>A</sup>	4,13 <sup>A</sup>	20,45 <sup>B</sup>	8,65 <sup>A</sup>	3,55 <sup>B</sup>	36,45 <sup>C</sup>	8,40 <sup>A</sup>	3,09 <sup>C</sup>
C <sup>4</sup>	20,00 <sup>A</sup>	7,20 <sup>A</sup>	3,88 <sup>A</sup>	20,30 <sup>B</sup>	7,60 <sup>A</sup>	2,41 <sup>A,B</sup>	20,38 <sup>B</sup>	8,80 <sup>A</sup>	1,72 <sup>B</sup>

<sup>1</sup>Almidón+cinamaldehído+timol

<sup>2</sup>Almidón+ácido salicílico

<sup>3</sup>Quitosano

<sup>4</sup>Control

<sup>5</sup>Máxima fuerza de penetración

Los valores corresponden a la media de 3 réplicas. Dentro de cada columna, letras distintas (superíndices) corresponden a valores estadísticamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ ).

## 2.3. Acidez titulable

Los resultados de acidez titulable revelan que las muestras de quitosano y el control presentaron diferencia significativa con respecto a las muestras

tratadas con ácido salicílico y cinamaldehído + timol (Tabla 1). Los valores de acidez fueron más altos para el tratamiento de quitosano con 0,45% para el día 0, llegando a 0,85% para el día 12, seguido de las muestras control con 0,65% para el día 12 de almacenamiento. Los valores más bajos fueron para las muestras tratadas con ácido salicílico que presentaron valores de 0,45% para el día 0 y 0,49% para el día 12. En cuanto a los resultados obtenidos del tratamiento con cinamaldehído + timol se observó una reducción de acidez de 0,45% para el día 0 a 0,44% para el día 12 de almacenamiento. Incrementos en la acidez titulable fueron encontrados por Bueno *et al.* (2005) para piña mínimamente procesada almacenada a 5°C. Rathore *et al.* (2007), asocian este comportamiento a la atmósfera modificada generada por los recubrimientos. Esto permite ralentizar el proceso metabólico en los frutos mediante el retraso de la degradación enzimática del ácido cítrico a azúcares.

## 2.4. Color

En la tabla 2 se muestran los resultados de la medición de color de las rodajas de mango durante el almacenamiento a través de las coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . No existió diferencia estadística significativa para los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  entre las muestras con y sin recubrimiento. La única excepción fue el valor de  $L^*$  de la muestra tratada con almidón+ácido salicílico luego de 12 días de almacenamiento, la cual fue menor y estadísticamente diferente a las otras muestras. El valor de  $L^*$  decreció un 10% a lo largo del almacenamiento para las muestras tratadas con ácido salicílico y un 7,9% para las tratadas con cinamaldehído + timol, mientras que la muestra sin recubrimiento por el contrario incremento un 9% en el valor de  $L^*$ . La disminución en el valor de  $L^*$  implica que la pulpa de mango se tornó menos brillante durante el almacenamiento. No existió diferencia en los valores de  $a^*$  y  $b^*$  entre todas las muestras a lo largo del almacenamiento.

Robles *et al.* (2013) utilizaron recubrimientos comestibles con antioxidantes para cubos de mango de la variedad Kent. Se encontró que al final del almacenamiento las muestras con recubrimiento solo perdieron 2,5% del valor inicial de  $L^*$  en comparación con una pérdida del 7% en las muestras que no tenían recubrimiento comestible. Lee *et al.*, (2003) utilizaron recubrimientos comestibles a base de polisacáridos y antioxidantes para retrasar el pardeamiento en manzanas recién cortadas. Fontes *et al.* (2008) usaron recubrimiento de almidón de yuca para preservar el color de manzanas recién cortadas, manteniendo los valores de  $L^*$  durante todo el almacenamiento. Chiumarelli *et al.* (2011) reportaron que recubrimientos de almidón de yuca, ácido cítrico y glicerol ofrecen un efectivo mantenimiento de las características de color en muestras de mango cortado, debido al efecto combinado del recubrimiento y el ácido cítrico. A pesar de que los

recubrimientos comestibles a base de polisacáridos como el almidón son una buena barrera para los gases (Dussán *et al.*, 2014), en el presente estudio, la utilización de ácido salicílico o cinamaldehído+timol conjuntamente con un recubrimiento a base de almidón no logra un retraso efectivo en el pardeamiento.

Tabla 2. Cambios en los valores de coordenadas (L\*), (a\*) y (b\*) en rodajas de mango tommy atkins recubiertas con quitosano, almidón de yuca, ácido salicílico, cinamaldehído + timol, almacenados durante 12 días a 8°C y 90% de humedad relativa.

Tratamientos	Días								
	0			8			12		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Control	67,3 <sup>A</sup>	-3,4 <sup>A</sup>	60,6 <sup>A</sup>	73,5 <sup>A</sup>	-4,9 <sup>A</sup>	62,6 <sup>A</sup>	73,4 <sup>B</sup>	-4,5 <sup>A</sup>	62,2 <sup>A</sup>
Quitosano	67,3 <sup>A</sup>	-3,4 <sup>A</sup>	60,6 <sup>A</sup>	68,5 <sup>A</sup>	-1,9 <sup>A</sup>	66,8 <sup>A</sup>	65,2 <sup>B</sup>	-2,8 <sup>A</sup>	59,2 <sup>A</sup>
AAS <sup>1</sup>	67,3 <sup>A</sup>	-3,4 <sup>A</sup>	60,6 <sup>A</sup>	62,4 <sup>A</sup>	-2,1 <sup>A</sup>	62,1 <sup>A</sup>	60,6 <sup>A</sup>	-0,5 <sup>A</sup>	61,1 <sup>A</sup>
ACT <sup>2</sup>	67,3 <sup>A</sup>	-3,4 <sup>A</sup>	60,6 <sup>A</sup>	63,4 <sup>A</sup>	-4,3 <sup>A</sup>	58,1 <sup>A</sup>	62,0 <sup>B</sup>	-2,9 <sup>A</sup>	55,6 <sup>A</sup>

<sup>1</sup>Almidón+ácido salicílico

<sup>2</sup>Almidón+cinamaldehído+timol

Los valores corresponden a la media de 3 réplicas. Dentro de cada columna, letras distintas (superíndices) corresponden a valores estadísticamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ ).

## 2.5. Análisis microbiológico

Los resultados del análisis microbiológico (Tabla 3) muestran que todos los tratamientos inhibieron el desarrollo de hongos y levaduras en comparación con las muestras control que mostraron un incremento en el conteo de colonias pasando de 1 log UFC g<sup>-1</sup> para el día 0 a 1.8 log UFC g<sup>-1</sup> para el día 12 del estudio. Estudios realizados demuestran que el quitosano a concentraciones menores del 1% afecta la esporulación de *Botrytis cinerea* y *Penicillium expansum* (Liu *et al.*, 2007). La afectación inducida por el quitosano sobre la germinación de las esporas de *Rhizopus stolonifer* ha sido reportada previamente a diferentes concentraciones que oscilan desde 1 hasta 2 mg mL<sup>-1</sup> (Hernández *et al.*, 2007), (Hernández *et al.*, 2008). Resultados reportados recientemente por Badawy y Rabea (2009) demostraron que el quitosano aplicado en concentraciones de 2

a 4 mg mL<sup>-1</sup> puede controlar infecciones de *Botritis cinerea* en frutos de tomate. En investigaciones realizadas con *Colletotrichum gloeosporioides* en frutos de papaya se observó que el tratamiento con quitosano controló la antracnosis en los frutos (Bautista *et al.*, 2003). En cuanto a estudios de quitosano Bautista-Baños *et al.* (2003) y Bautista *et al.* (2004), lograron la inhibición completa del crecimiento de hongos como *Fusarium oxysporum*, *R. stolonifer*, *Penicillium digitatum* y *C. gloeosporioides* a concentraciones de 3 % de quitosano.

La eficacia del cinamaldehído en la inhibición del crecimiento de hongos de los géneros *Aspergillus* y *Penicillium* ha sido demostrada por varios autores. López *et al.* (2007a) encontraron que *Penicillium islandicum* y *A. flavus* fueron completamente inhibidos por 4,36 µl/L y 34,9 µl/L, respectivamente de cinamaldehído-fortificado en fase de vapor. Tunc *et al.* (2007) encontraron que cinamaldehído es uno de los inhibidores más fuertes de crecimiento de *Penicillium notatum*. Películas antimicrobianas de polipropileno que incorporan 2% de cinamaldehído también mostraron una inhibición completa de *A. flavus*, *Penicillium comuna*, *P. expansum*, *Penicillium nalgiovense*, *Penicillium roqueforti*, y *P. islandicum* (López *et al.*, 2007b). Camele *et al.* (2012) registraron actividad fungistática para timol contra *P. citrophthora* y *R. stolonifer*. El crecimiento del micelio de *P. expansum* fue inhibido por timol y carvacrol a 250 ppm de concentración. Plotto *et al.* (2003) también reportan que los compuestos de carvacrol, timol, y citral mostraron inhibición del crecimiento micelial de *Botrytis cinerea*, *Alternaria arborescens* y *Rhizopus stolonifer*. Los resultados positivos de inhibición del desarrollo de microorganismos por parte de los aceites esenciales podrían atribuirse a que estos afectan etapas del desarrollo de los hongos como la germinación de esporas, formación de estructuras de penetración, y desarrollo de micelio y esporulación.

Tabla 3. Recuento de hongos y levaduras en rodajas de mango tomy atkins tratadas con quitosano, almidón de yuca, ácido salicílico, cinamaldehído + timol, almacenados durante 12 días a 8 °c y 90% de humedad relativa.

Tratamientos	Día 7 (log UFC g <sup>-1</sup> )	Día 14 (log UFC g <sup>-1</sup> )	Día 21 (log UFC g <sup>-1</sup> )	Día 28 (log UFC g <sup>-1</sup> )
Control	1,00 <sup>A</sup>	1,2 <sup>A</sup>	1,4 <sup>A</sup>	1,8 <sup>A</sup>
Quitosano	1,00 <sup>A</sup>	ND	ND	ND
AAS <sup>1</sup>	1,00 <sup>A</sup>	ND	ND	ND
ACT <sup>2</sup>	1,00 <sup>A</sup>	ND	ND	ND

<sup>1</sup>Almidón+ácido salicílico

<sup>2</sup>Almidón+cinamaldehído+timol

Los valores corresponden a la media de 3 réplicas. Dentro de cada columna, letras distintas (superíndices) corresponden a valores estadísticamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ ). ND, no detectado.

## Conclusiones

El uso de recubrimientos comestibles a base de quitosano reduce la pérdida de textura en mango cortado almacenado en refrigeración en relación a las muestras sin tratamiento. A nivel microbiológico todos los tratamientos fueron eficaces para inhibir el crecimiento de hongos y levaduras en comparación con el control. Se recomienda realizar estudios de solubilización de quitosano en otros ácidos así como análisis sensorial de las muestras recubiertas para ver la aceptabilidad de los consumidores.

## Referencias

- AOAC. (1984). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14<sup>th</sup> ed. Washington DC, USA, Association of Official Analytical Chemists.
- AOAC. (1990). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 15<sup>th</sup> ed. Washington DC: Association of Official Analytical Chemists.
- Asghari, M., Hajitagilo, R., Shirzad, H. (2007). Postharvest treatment of salicylic acid effectively controls pear fruit diseases and disorders during cold storage. COST action 924. In Proceedings of the international congress on Novel Approaches for the Control of postharvest diseases and disorders. 355-360.
- Asghari, M., Hajitagilo, R., Jalilimarandi, R. (2009). Postharvest application of salicylic acid before coating with chitosan affects the pattern of quality changes in table grape during cold storage. In 6th International Postharvest Symposium. Antalya, Turkey.
- Babalar, M., Asghari, M., Talaei, A., Khosroshahi, A. (2007). Effect of pre- and postharvest salicylic acid treatment on ethylene production, fungal decay and overall quality of Selva strawberry fruit. *Food Chem.*, 105, 449-453.
- Badawy, M., Rabea, E. (2009). Potential of the biopolymer chitosan with different molecular weights to control postharvest gray mold of tomato fruit. *Postharvest Biology and Technol.*, 51, 110-117.
- Bautista, S., Hernández, M., Bósquez, E., Wilson, C. (2003). Effects of chitosan and plant extracts on growth of *C. gloeosporioides*, anthracnose levels and quality of papaya fruit. *Crop Protection.*, 22, 1087-1092.
- Bautista, S., Hernández, M., Bósquez, E. (2004). Growth inhibition of selected fungi by chitosan and plant extracts. *Mexican J of Phytopathol.*, 22, 178-186.
- Begin, A., Van Calsteren, M. (1999). Antimicrobial films produced from chitosan. *Int J of Biological Macromol.*, 26, 63-67.

- Bezerra, A., Fitzgerald, A., Lins L. (2015). Impact of edible chitosan-cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. *Food Chem.*, 171, 108-116.
- Bueno, S., Boas, J., Elisabeth, E., Pinheiro T. (2005). Da qualidade do abacaxi “pérola” minimamente processado armazenado sob atmosfera modificada. *Ciência e Agrotecnologia*, 29, 353-361.
- Camele, I., Altieri, L., Mancini, E., Rana, G. (2012). In vitro control of post-harvest fruit rot fungi by some plant essential oil components. *Int J of Molecular Sci.*, 13, 2290-2300.
- Castro, M., Rivadeneira, C., Mantuano, M., Santacruz, S., Ziani, K. (2014). Aplicación de recubrimientos comestibles a base de quitosano y áloe vera sobre papaya (*Carica papaya* L. cv. “Maradol”) cortada. *Alimentos, Ciencia e Ingeniería*, 22, 05-12.
- Chiumarelli, M., Ferrari, C., Sarantópoulos, C., Hubinger, M. (2011). Fresh Cut Mango Pre-treated with Citric Acid and Coated with Cassava Starch or Sodium Alginate. *Innovative Food Sci & Emerging Technologies*, 12, 381-387.
- Cissé, M. (2015). Preservation of mango quality by using functional chitosan-lactoperoxidase systems coatings. *Postharvest Biology and Technol.*, 10 - 14.
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R., Chiellini, E. (2011). Chitosan: A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Sci.*, 36, 981-1014.
- Dávila, J. (1998). Manual poscosecha de mango. Quito, Proyecto BID-Fundacyt-EPN-090.
- Devlieghere, F., Vermeulen, A., Debevere, J. (2004). Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiol.*, 21, 703-714.
- Dussán, S., Torres, C., Hleap, J. (2014). Effect of Edible Coating and Different Packaging during Cold Storage of Fresh-cut Mango. *Información Tecnológica*, 25, 123-130.
- Dutta, P., Tripathi, S., Mehrotra, G., Dutta, J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chem.*, 114, 1173-1182.
- Flores, S., Famá, L., Rojas, A., Goyanes, S., Gerschenson, L. (2007). Physical properties of tapioca-starch edible films: influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Res Int.*, 40, 257-265.
- Fontes, L., Sarmiento, S., Spoto M., Dias, C. (2008). Preservation of minimally processed apple using edible coatings. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 872-880.
- Hernández, A., Hernández, M., Velázquez, M., Guerra, M., Melo, G. (2007). Actividad antifúngica del quitosano en el control de *R. stolonifer* y *Mucor* spp. *Revista Mexicana de Fitopatología*, 25, 109-113.
- Hernández, A., Bautista, S., Velázquez, M., Méndez, M., Sánchez, M., Bello, L. (2008). Antifungal effects of chitosan with different molecular weights on in vitro development of *R. stolonifer*. *Carbohydrate Polymers*, 73, 541-547.

- Hernández, P., Burbano, A., Mosquera, S., Villada, H., Navia, D. (2011). Efecto del recubrimiento a base de almidón de yuca modificado sobre la maduración del tomate. *Revista Lasallista de Investigación*, 8, 96-103.
- Kader, A. (2002). Post-harvest technology of horticultural crops. Oakland, University of California.
- Kampeerapappun, P., Aht-Ong, D., Pentrakoon, D., Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67, 155-163.
- Leceta, I., Guerrero, P., Ibarburu, I., Dueñas M., Caba, K. (2013). Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films. *J of Food Eng.*, 116, 889-899.
- Lee, J., Park, H., Choi, W. (2003). Extending shelf-life of minimally processed apples with edible coatings and antibrowning agents. *LWT Food Sci and Technol.*, 36, 323-329.
- Liu, J., Tian, S., Meng, X., Xu, Y. (2007). Effects of chitosan on control of postharvest diseases and physiological responses of tomato fruit. *Postharvest Biology and Technol.*, 44, 300-306.
- López, P., Sánchez, C., Batlle, R., Nerin, C. (2007a). Vapor-phase activities of cinnamon, thyme, and oregano essential oils and key constituents against foodborne microorganisms. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 4348-4356.
- López, P., Sánchez, C., Batlle, R., Nerin, C. (2007b). Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 8814-8824.
- Norma Oficial Mexicana NOM-111-SSA1-1994, bienes y servicios. (1994). Método para la cuenta de mohos y levaduras en alimentos. En línea [www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/111ssa14.html](http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/111ssa14.html). 15.01.2015
- Palacín, J. (2012). Efectos de recubrimientos de almidón de yuca, ácido ascórbico, N-acetil-cisteína en la calidad del plátano. Tesis. Cartagena, Universidad Nacional de Colombia.
- Perdones, A., Sánchez, L., Chiralt, A., Vargas, M. (2012). Effect of chitosan-lemon essential oil coatings on storage of strawberry. *Postharvest Biol and Technol.*, 70, 32-41.
- Plotto, A., Roberts, D., Roberts, R. (2003). Evaluation of plant essential oils as natural postharvest disease control of tomato. *Acta Hort.*, 628, 737-745.
- Rathore, H., Masud, T., Soomro, A. (2007). Effect of storage on physico-chemical composition and sensory properties of mango. *Pakistan J of Nutrition*, 6, 143-148.
- Robles, R., Rojas, M., Odriozola, I., Gonzales, G., Martin O. (2013) Influence of alginate-based edible coating as carrier of antibrowning agents on bioactive compounds and antioxidant activity in fresh-cut Kent mangoes. *Food Sci and Technol.*, 50, 240-246.
- Saavedra, N., Algecira, N. (2010). Evaluación de películas comestibles de almidón de yuca y proteína de soya en la conservación de fresas. *Revista Nova*, 8, 171-182.
- Santacruz, S., Rivadeneira, C., Castro, M. (2015). Edible films based on starch and

- chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. *Food Hydrocolloids*, 49, 89-94.
- Santos, N., Alves, A., Aguiar, A., Oliveira, C., Sales, C., Silva, S. (2012). Efficacy of the application of a coating composed of chitosan and *Origanum vulgare* L. essential oil to control *R. stolonifer* and *A. niger* in grapes. *Food Microbiol.*, 32, 345-353.
- Singh, Z., Singh, R., Sane, V., Nath P. (2013). Mango - Postharvest Biology and Biotechnology. *Critical Rev. Plant Sci.*, 32, 217-236.
- Sothornvit, R., Krochta, J. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of b-lactoglobulin films. *J. Food Eng.*, 50, 149-155.
- Souza, A., Benze, R., Ferrão, E., Ditchfield, C., Coelho, A., Tadini, C. (2012). Cassava starch films: Influence of glycerol and clay nanoparticle content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Sci and Technol.*, 46, 110-117.
- Srivastava, M., Dwivedi, U. (2000). Delayed ripening of banana fruit by salicylic acid. *Plant Sci.*, 158, 87 - 96.
- Sung, S., Sina, L., Tee, T., Bee, S., Rahmat, A., Rahman, W. (2013). Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Sci & Technology*, 33, 110-123.
- Tovar, B., García, H., Mata, M. (2001). Physiology of Pre-cut Mango II. Evolution of Organic Acids. *Food Res Int.*, 34, 705-714.
- Trujillo, Y., Pérez, J., Durán, D. (2012). Empleo de recubrimientos comestibles con base en almidón de papa y yuca en la conservación del mango. *Revista Alimentech*, 10, 5-17.
- Tunc, S., Chollet, E., Chalier, P., Gontard, N. (2007). Combined effect of volatile antimicrobial agents on the growth of *P. notatum*. *Int. J. Food Microbiol.*, 113, 263-270.
- Zheng, L., Zhu, J.-F. (2003). Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. *Carbohydrate Polymers*, 54, 527-530.
- Zhu, X., Qiuming, W., Jiankang, C., Weibo, J. (2008). Effects of chitosan coating on postharvest quality of mango. *J. of Food Processing and Preservation*, 32, 770-784.

## Registro de dos eventos de *mobbing* en zonas urbanas de la ciudad de Caracas (Venezuela)

Cristina Sainz-Borgo\*

---

### RESUMEN

En esta nota se describe la observación de dos episodios de “*mobbing*” o amedrentamiento del depredador en zonas urbanas; el primero por parte de una pareja de *Psittacula krameri* sobre el marsupial omnívoro *Didelphis marsupialis*, y el segundo por parte de un individuo de *Mimus gilvus* sobre un juvenil de *Buteo albicaudatus*.

PALABRAS CLAVE: amedrentamiento antidepredador; comportamiento; *Mimus*; *Psittacula krameri*.

\*Universidad Simón Bolívar, Departamento de Biología de Organismos, Laboratorio de Ornitología, Caracas, cristinasainzb@usb.ve

## Reports of two events of mobbing in urban areas in Caracas city (Venezuela)

---

### ABSTRACT

This note describes two mobbing events in urban habits, one by a couple of *Psittacula krameri* towards an omnivorous marsupial *Didelphis marsupialis*, and another by an individual of *Mimus gilvus* towards a juvenil of *Buteo albicaudatus*.

**KEYWORDS:** antipredator mobbing; behavior; Tropical Mockingbird; Rose-winged Parakeet.

### Introducción

El *mobbing* o amedrentamiento es una conducta conformada por despliegues y vocalizaciones realizadas en contra de un potencial depredador de una especie diferente (Hartley, 1950; Cunha *et al.*, 2013). Son numerosos los casos reportados de esta conducta (Motta-Júnior, 2008; Betts *et al.*, 2005), sin embargo son pocos los casos registros para Venezuela y para zonas urbanas. En la presente nota se describen dos episodios de *mobbing*, uno realizado por dos Cotorras de Kramer (*Psittacula krameri*) sobre un Rabipelado (*Didelphis marsupialis*), y otro por un individuo de Paraulata Llanera (*Mimus gilvus*) sobre un juvenil de Gavilán Teje (*Buteo albicaudatus*).

## 1. Materiales y métodos

### 1.1. Área de estudio

Las observaciones se realizaron en dos zonas de la ciudad de Caracas: 1) en el Parque del Este (82 hectáreas de superficie, 10° 29'48"N 66° 50'28"O, Municipio Sucre); y una zona de jardines del *campus* de la Universidad Simón Bolívar (USB) (230 hectáreas de superficie, 10° 24'24.31"N, 66° 52'49.79"O, Sartenejas, Municipio Baruta).

### 1.2. Metodología

Las observaciones fueron realizadas durante la realización de censos de aves, utilizando binoculares 8x40 y a ojo desnudo.

## 2. Resultados y discusión

En el Parque del Este se observó el 10 de febrero de 2016 a las 7:15 am, una pareja de la especie invasora *P. krameri* realizando la conducta de *mobbing* sobre un *D. marsupialis*. El Rabipelado se encontraba en un ejemplar de Palma de la Reina (*Syagrus romanzoffiana*), caminando por una de las ramas en dirección hacia el tallo; donde posiblemente se encontraría algún nido o algún recurso de valor para las *P. krameri*. El despliegue era ruidoso y consistía en una serie de vocalizaciones repetidas junto con vuelos cortos y batido de las alas por parte de ambas aves. Por un espacio de aproximadamente 40 minutos las aves estuvieron realizando el *mobbing*, y cesó cuando el *D. marsupialis* se fue de la palma.

El 17 de febrero de 2016 a las 11:00 am se observó a un individuo juvenil de *B. albicaudatus*, posado en un poste de luz ubicado en una zona de jardines de la USB. Aproximadamente a un metro del ave se encontraba un individuo de *M. gilvus* realizando *mobbing*, que consistía en sobrevolar al gavián y emitir llamadas de alarma. Dicho despliegue lo realizó en intervalos de aproximadamente cada 20 segundos. El gavián no se movió, hasta que aproximadamente unos 10 minutos después de comenzar observación; voló hasta el suelo, tomó una hoja seca de Yagrumo (*Cecropia peltata*) y la sostuvo por unos 4 minutos, incluso tomó una parte con el pico, pero la hoja se le cayó al suelo. Unos 20 minutos después de la observación, el individuo de *M. gilvus* se alejó volando y el *B. albicaudatus* permaneció en el poste.

Si bien en diversas especies del género *Mimus* (Altmann, 1956; Gloag *et al.*, 2013; Sazima, 2015), se ha reportado la realización de esta conducta, no se había registrado para *M. gilvus*. Para el caso de *P. krameri* la observación no se había registrado para la especie ni para el género; siendo esta conducta no muy reportada en Psittacidos en general. Ambas observaciones además forman parte de los pocos reportes urbanos que se tienen de esta conducta. En este sentido, se han registrado aumentos en las tasas de depredación en hábitats urbanos (Jokimaki y Huhta, 2000; Thorington y Bowman, 2003); por lo cual es previsible que esto se corresponda con un aumento de realización de *mobbing*s por parte de las especies que habitan la ciudad. Sin embargo, debido a que estas conductas han sido pobremente descritas en zonas urbanas, se considera importante realizar una revisión de estas en dichas zonas.

## Conclusiones

Esta observación aumenta el conocimiento que se tiene sobre los episodios de *mobbing* en hábitats urbanos para Venezuela. Por otra parte, contribuyen al conocimiento del comportamiento de *P. krameri* en el país,

del cual se sabe muy poco; solo se conoce observaciones de pequeños grupos en Caracas (Restall *et al.*, 2006): una de 6 individuos en el Parque del Este y otro de tres en las zonas del cafetal (observación personal). Esta especie, originaria de África y Asia (Juniper y Parr 2003) ha invadido diversos países, convirtiéndose en una plaga en algunos casos (Khan 2002), por lo cual es necesario realizar un estudio sistemático del incremento de las poblaciones de esta especie en el país.

En cuanto a *M. gilvus*, es una observación relevante ya que constituye el primer reporte de esta conducta en hábitats urbanos; y debido a que aparentemente esta conducta es común es el género *Mimus*, un estudio sistemático sería recomendable para comprender la naturaleza de esta compleja conducta.

## Agradecimientos

A Elena Raymunde por suministrarme bibliografía necesaria para la identificación de la especie de palma.

## Referencias

- Altmann, S. A. (1956). Avian mobbing behavior and predator recognition. *Condor*, 58(4): 241-253.
- Betts, M.G., Hadley, A.S. y Doran, P.J. (2005). Avian mobbing response is restricted by territory boundaries: experimental evidence from two species of forest warblers. *Ethology*, 111: 821-835.
- Gloag, R., Fiorini, V. D., Reboreda, J. C., y Kacelnik, A. (2013). The wages of violence: mobbing by mockingbirds as a frontline defence against brood-parasitic cowbirds. *Anim. Behav.*, 86 (102): 3e1029.
- Hartley, P. H. T. (1950). An experimental analysis of interspecific recognition. *Symp. Society Experim. Biol.*, 4: 313-336.
- Jokimaki, J. y Huhta, E. (2000). Artificial nest predation and abundance of birds along an urban gradient. *Condor*, 102: 838-847.
- Juniper, T. y Parr, M. (2003). Parrots - A Guide to the Parrots of the World. Christopher Helm Publishers Ltd.
- Khan, H. A. (2002). Diurnal Rhythms of the Rose-Ringed Parakeet (*Psittacula krameri*) in Daylight Hours in its Communal Roost. *Online J. Biol. Scienc.* 2(8): 551-553.
- Motta-Júnior, J.C. (2007). Ferruginous Pygmy-owl (*Glaucidium brasilianum*) predation on a mobbing Fork-tailed Flycatcher (*Tyrannus savana*) in south-east Brazil. *Biota Neotrop.*, 7: 321-324.
- Restall, R., Rodner, C. y Lentino, M. (2006). **Birds of Northern South America. Volume 2: An Identification Guide.** Christopher Helm, London, UK.

- Sazima, I. (2015). Predation attempts on birds by the snake *Philodryas olfersii* prevented by mobbing mockingbirds. *Herpetol. Notes*, 8: 231-233.
- Thorington, K.K. y Bowman, R. (2003). Predation rate on artificial nests increases with human housing density in suburban habitats. *Ecography*, 26: 188-196.

# Reconstrucción nasal empleando injerto óseo autólogo proximal de cúbito debido a trauma por accidente de tránsito

*Juan Bracho Rincón\**

*Daniel Vivas L.\**

*Fernando Guzmán T.\**

---

## RESUMEN

El incremento de los traumas faciales por no cumplir las medidas de seguridad en vehículos automotores livianos tipo motocicleta se ha incrementado exorbitantemente en los últimos años a nivel mundial. Cada día observamos lesiones más graves y difíciles de reconstruir. La valoración y la atención de los pacientes con trauma facial debe ser soportada por estudios de imágenes como la Tomografía Axial Computarizada (TAC), herramienta esencial para la planificación de la reconstrucción. A pesar de los adelantos tecnológicos en el campo de la medicina, aún el uso de injertos autólogos óseos, son herramientas muy útiles para lograr los resultados que se desean obtener. El uso del injerto óseo de Olécranon fue empleado como parte del tratamiento del trauma nasal, que afectó a este paciente, el cual presentó una fractura Nasofrontoetmoidal, posterior a un accidente de tránsito en motocicleta. La rectificación del Septum Nasal es clave para corregir este tipo de deformidad. La reducción y osteosíntesis deben realizarse posteriormente a la etapa inflamatoria del trauma con la finalidad de que no ocurra una consolidación viciosa de los fragmentos óseos, y así obtener mejores resultados. La morbilidad de la zona donante es mínima en comparación

\*Hospital Universitario de Maracaibo (Venezuela). Servicio de Cirugía Plástica y Reconstructiva.  
E mail: dr.juanmarcosbracho@gmail.com

con otras áreas del cuerpo. La integración del injerto óseo de olécranon es bastante rápida.

PALABRAS CLAVE: injerto; autólogo; olécranon; septum nasal; nasofrontoetmoidal.

## *Nasal reconstruction using proximal ulna autologous bone graft due to a trauma by traffic accident*

---

### ABSTRACT

Nowadays Facial Trauma Injuries are more frequently seen worldwide, one of the issues that has been involved is the unsafety way that people ride motor vehicles like motorcycles. That is why Injuries has become dramatically worse, and the reconstruction process is harder. CT Scan is an essential diagnostic tool for reconstruction. Besides the technological approaches and inventions in the medical field, Autologous bone grafts are a relevant resource to consider at the moment of the facial trauma reconstruction. Ulna bone graft was part of the whole treatment in the reconstruction process of this patient, who had a Nasofrontoethmoidal fracture because of a motorcycle accident. The alignment of the Nasal Septum is a huge key to achieve the best results. In order to obtain better results, bone fracture reduction and osteosynthesis must be done followed by the inflammatory process, avoiding the vicious consolidation of the facial bones. The Donor site morbidity is less than other body areas. The Ulna bone graft integration is fast enough compared with other bone grafts.

KEYWORDS: Graft; Autologous; Olecranon; Nasal Septum; Nasofrontoethmoidal.

## Introducción

Las fracturas nasales representan más del 50% de todas las fracturas faciales en adultos. El mecanismo más común de lesión es el traumatismo cerrado en la parte media de la cara, generalmente el resultado de colisiones de vehículos motorizados, lesiones relacionadas con deportes o alteraciones

físicas (Brian P. Kelley; Cara R. Downey; Samuel Stal, 2010). No es un secreto que el incremento de los vehículos livianos en Venezuela se ha incrementado en forma exorbitante, el incumplimiento de las normas de seguridad y las altas velocidades alcanzadas, sin protección adecuada (cascos de seguridad), hacen que las lesiones sean más aparatosas y letales. El número de casos va incrementándose de forma alarmante sin tener ningún registro local, regional y nacional, de la etiología de la entidad en cuestión.

La proyección natural y la fragilidad de las estructuras distales de la nariz contribuyen a su propensión a la lesión. Los huesos y el cartilago de la nariz proporcionan tanto apoyo estético como estructural para la parte media y la vía aérea. Por lo tanto, la evaluación adecuada y la gestión es necesaria para prevenir la deformidad nasal y el compromiso de las vías respiratorias nasales (Brian P. Kelley; Cara R. Downey; Samuel Stal, 2010). Unas de las estructuras que biométricamente nos produce reconocimiento visual e identidad es la nariz, por eso la importancia de su indemnidad y de posibilidades asertivas al momento de realizar la reconstrucción de la pirámide nasal. Por esta razón el conocimiento de las estructuras anatómicas que conforman la nariz y el macizo facial son sumamente importantes al momento del diagnóstico y tratamiento. Algunas lesiones requieren atención inmediata; otros se tratan mejor de manera retrasada. La reducción cerrada proporciona un tratamiento satisfactorio en la mayoría de las fracturas nasales. Sin embargo, la reducción abierta a menudo es una opción más apropiada. Las lesiones del septum nasal deben ser reconocidas y recibir un tratamiento apropiado y visualizar la posibilidad de un hematoma septal, el cual debe ser drenado inmediatamente ya que podría producir isquemia y posterior necrosis del mismo, o incluso un cuadro de condritis que complicaría más el cuadro del paciente (Helmut Fischer; Wolfgang Gubisch, 2008). El reto se plantea cuando debido a la fuerza del trauma se ven estructuras adyacentes involucradas, tejidos blandos y huesos que requieren de una minuciosa reubicación. Las heridas ya existentes en los tejidos blandos son útiles al momento de observar las lesiones subyacentes como para realizar la osteosíntesis y reubicación de los fragmentos óseos, es decir pueden ser utilizadas como vías de abordajes, de esta manera no se harían más incisiones, en los tejidos blandos, conservando así la vascularización de la zona (Brian P. Kelley; Cara R. Downey; Samuel Stal, 2010; Helmut Fischer; Wolfgang Gubisch, 2008). El abordaje abierto para la reconstrucción nasal permite una mejor visualización del campo a tratar y reparar así las estructuras afectadas (I. Konstantinidis; H. Malliari; S. Metaxas, 2011).

Desde hace mucho el tratamiento de estas fracturas está no solamente enfocado en el cierre de heridas, sino también en devolver lo mejor posible la forma de la estructura afectada. En el caso peculiar de la nariz cuando hay pérdida de tejidos blandos y de soporte, el uso de colgajos locales, regionales y a distancia forman parte del almacén de opciones con las que cuenta el cirujano. Particularmente cuando es necesario el uso de elementos

que proporcionan soporte estructural, los injertos Autólogos, los cuales provienen del propio paciente, dentro de los que están: cartílago, hueso, fascia, dermis y más recientemente tejido graso, y Homólogos los cuales son obtenidos de individuos de una misma especie (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010).

Por su parte, los Aloplásticos o sintéticos son materiales biocompatibles que pueden ser utilizados con muchas aplicaciones dentro de la cirugía plástica (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010). Los injertos Autólogos son mejores tolerados por el organismo y tienen un menor índice de rechazo, infección y extrusión en comparación con los Homoinjertos y los Aloplásticos (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010). Los injertos autólogos son los de elección para las rinoplastias en general, sus ventajas deben ser cotejadas con las posibles zonas donantes, la morbilidad que genera la obtención del injerto y la cantidad disponible del mismo, y su reabsorción en el área receptora (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010). El injerto obtenido del cartílago septal es el más comúnmente empleado en pacientes con rinoplastias de revisión, su versatilidad y fácil moldeado permite un gran cúmulo de aplicaciones (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010). Así mismo su integración es formidable, proporcionando estabilidad y volumen a la zona trasladada, con una reabsorción que oscila entre el 12% y el 50%, esta reabsorción es prácticamente imperceptible ya que es sustituido por tejido fibroso, además no deja mayor secuela en el área donante (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010).

Las fuerzas de cicatrización en la nariz con deformidad severa tienden a abrumar a cualquier tipo de reconstrucción. Así, una estrategia reconstructiva debe proporcionar estabilización de la punta y el dorso, y soportar las fuerzas cicatrizales de retracción. El injerto óseo es una buena opción, porque proporciona una buena estabilidad, está disponible en abundancia para cualquier aplicación, y produce resultados estéticos fiables. Sin embargo, mientras que el cartílago es indiferente al estrés funcional por su supervivencia, los injertos óseos implantados en sitios de bajo estrés con el tiempo, con la reversión concomitante del efecto de aumento de volumen (Sajjadian, A; Rubinstein, R; Naghshineh, N., 2010). La toma del injerto del hueso de olécranon es sencilla, y tiene la particularidad de un espesor cortical único, que es esencial para resistir resorción ósea y para proporcionar resultados cosméticos duraderos (Meireles O., Borges D., Roberta F., 2012).

Las fracturas nasales no solo involucran a los huesos propios de la nariz y a los cartílagos cuadrangulares, también existen ocasiones donde el septum nasal está comprometido, así mismo puede estar asociada a fracturas del hueso etmoides y de los huesos malaras constituyendo las conocidas fracturas Nasofrontoetmoidales, las cuales pueden cursar con Ptelecanto Post traumático, ésta última requiere de realizar además de la reconstrucción y ferulaje del septum nasal, un procedimiento conocido como Cantopexia

Transnasal, donde los cantos oculares internos tratan de ubicarse en la posición previa al traumatismo. En muchas ocasiones es necesario realizar múltiples intervenciones, con la finalidad de corregir los defectos de alineación nasal, a veces debido a una desviación del septum nasal (Helmut Fischer; Wolfgang Gubisch, 2008; I. Konstantinidis; H. Malliari; S. Metaxas, 2011). La facilidad con que es tomado y moldeado el injerto de olécranon, además de la poca morbilidad en el sitio donante, permite realizar innumerables diseños para recuperar la estructura nasal (Bottini DJ; Gentile P; Donfrancesco A; Fiumara L; Cervelli V, 2008; Rahpeyma A., Khajehahmadi S, 2016).

A continuación intentamos demostrar que aún en nuestra época de avances tecnológicos, el uso de Injertos Óseos Autólogos es muy útil y versátil en la reconstrucción de elementos faciales afectados por traumatismos y heridas, que han producido la pérdida total o parcial de estructuras estéticas y funcionales faciales; nos enfocamos en la facilidad de acceso y características que proporciona el extremo cubital proximal para la reconstrucción del dorso nasal.

## 1. Materiales y métodos

Se trata de paciente masculino de 25 años de edad, quien posterior a traumatismo directo en región facial al ir en vehículo automotor liviano tipo motocicleta, sin protección facial y craneal, colisiona con otro vehículo y finalmente se produce herida avulsiva, irregular que interesaba tejidos blandos con exposición ósea de hueso frontal y huesos propios nasales, observa distanciamiento de cantos internos nasales y dorso nasal en silla de montar; como signo importante epistaxis que pudo solucionarse mediante taponamiento nasal anterior, no había evidencia de líquido cefalorraquídeo en la misma. Es llevado a mesa operatoria donde se suturan heridas y se realiza hemostasia de las zonas afectadas, dejando para un segundo tiempo la reconstrucción de las fracturas, debido al edema facial y la falta de material de osteosíntesis adecuado para las áreas a tratar.

Fue notorio en las imágenes de la Tomografía Axial Computarizada de cara y senos paranasales fractura Nasofrontoetmoidal, y fractura del septum nasal con desviación hacia la izquierda y notable colapso del orificio de la coana izquierda, además hematoma en seno paranasal izquierdo (fig.1 y 2). Luego de 3 meses de evolución, y de ser controlado por consulta externa, observando una cicatrización de las heridas faciales y mejoría del edema facial, el paciente acude para planificar reconstrucción nasal, la cual sería la primera de múltiples intervenciones para reconstruir los daños producidos. El paciente presentaba notable depresión del dorso nasal, es decir nariz en silla de montar, dificultad respiratoria por colapso del flujo aéreo a través de la coana izquierda, y cabalgamiento de los huesos nasales en su porción

proximal a su articulación con las apófisis ascendentes del maxilar superior (fig.3,4,5,6,7,8). Se planificó para realizar rinoplastia abierta con osteotomías bajas de los huesos propios de la nariz, reducción manual de la fractura del septum nasal, y colocación de injerto óseo autólogo de olécranon.

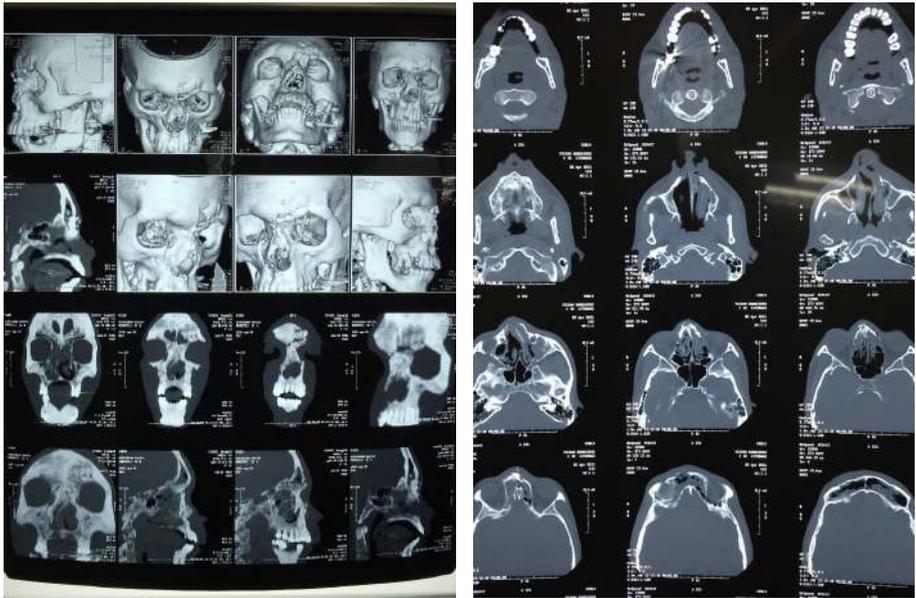


Fig. 1 y 2 Imágenes de tomografía axial computarizada de cara y senos paranasales, con reconstrucción, cortes coronales y transversales. Se evidencia fractura nasofrontoetmoidal compuesta, multifragmentaria del hueso nasal izquierdo, desviación hacia la izquierda del septum nasal, y notable colapso del orificio de la coana izquierda, además hematoma en seno para nasal izquierdo.

A través de la incisión transcolumelar de Retzi, y transcartilaginosa alares, se pudo divulsionar y esqueletizar los cartílagos cuadrangulares inferiores y superiores, siguiendo el trayecto hacia la zona del radix, evidenciado colapso del dorso nasal.(fig.9) Luego mediante la apertura de orificios en las bases de ambas alas nasales se introduce osteotomías para realizar osteotomías bajas y lograr así desimpactar los huesos propios de la nariz para posteriormente con pinza de Walsham desimpactarlos, rectificar y elevarlos un poco en sentido anteroposterior. Se procede a tomar de la porción proximal del Cúbito derecho, con cincel y martillo, la toma de injerto óseo, de aproximadamente 4 cms de largo por 1,5 cms de ancho y 3mm de espesor, suficiente como para introducirlo en el bolsillo hecho para observar los huesos propios nasales (fig.10 y 11). Se procede luego a alinear la fractura septal

mediante maniobra manual con pinza de Walsham, seguido de entablillado con dos férulas diseñadas con film de rayos x, cortadas para ser introducidas por los orificios nasales, y fijadas mediante transfección de sutura de Nylon® de aguja recta calibre 3-0, realizando puntos en colchonero horizontal que atravesaron la porción distal y caudal del septum cartilaginoso, fueron anudados en la forma tradicional al retornar al sitio de penetración de la aguja (fig.12 y 13) con la misma sutura no absorbible de Nylon® calibre 3-0, se introduce en el radix saliendo en el bolsillo del dorso nasal previamente divulsionado, seguidamente se realiza perforación del injerto óseo en uno de sus extremos y luego en la misma zona del radix se aflora en la piel para ser anudado, colocando un pequeño trozo de látex para que no fuese el nudo a producir isquemia y necrosis en la piel de la zona (fig.14,15y16).



**FIG. 3 y 4.** Vista frontal y lateral derecha del paciente. Se evidencia cicatrices viciosas en región frontal, radix y supra ciliar derecha. Nariz con dorso deprimido, conocida como en silla de montar, lateralizada hacia la derecha.

Una vez introducido el injerto óseo y de quedar ajustado en la zona con pocas posibilidades de moverse, se procede al cierre por planos de la incisión para la rinoplastia, no sin antes realizar una sutura interdomal de los cartílagos cuadrangulares inferiores, para proporcionar más proyección de la punta nasal. Se procede entonces a realizar ferulaje externo con bandas de

adhesivo de micropore, y sobre éste, de yeso. Así mismo se colocó mechas de gasas con ungüento antibiótico para cubrir los orificios nasales (fig.17 y 18).

## 2. Resultados

Gracias a las diferentes técnicas aplicadas para la reparación de la fractura y los defectos faciales del paciente, se pudo obtener una franca elevación del dorso nasal y de la punta, con rectificación del septum nasal, lo que garantizó un mejor flujo aéreo a través de los orificios nasales (fig.19 y 20). El Taponamiento anterior se retiró a las 72 horas de evolución, sin epistaxis, y con buena coloración de la columela nasal, se evidencia flujo aéreo similar por ambas fosas nasales. El entablillado interno con el film de rayos x, se retira a los 10 días al igual que el ferulaje de yeso, observando resultado satisfactorio, sin áreas de sufrimiento cutáneo en ninguna de las zonas de la nariz, aún se deja hasta 21 días el nudo con Nylon® 3-0 ubicado en el radix, favoreciendo así a la integración del injerto óseo. Respecto a la zona donante, se observó evolución satisfactoria, sin mucho dolor o parestesia referido por el paciente. Aún falta por corregir el telecanto post traumático, intervención que se realizará en un tercer tiempo, mediante una cantopexia transnasal. El paciente refiere sentirse bastante conforme con los resultados obtenidos.



**FIG. 5 y 6.** Vistas lateral y frontal, esta última ya intubado el paciente con la marcación en columela para incisión trasncolumelar de Retzi. Es evidente el colpaso del dorso nasal y la cicatrices viciosas.



FIG.7 Y 8. Vistas coronal y caudal. Colapso del dorso nasal y depresión de la punta nasal, con colapso del ala nasal izquierda.

## Conclusiones

El abordaje quirúrgico del trauma facial debe ser enfocado y atendido de manera inmediata, tratando de restaurar todas las estructuras afectadas según el proceso inflamatorio lo permita, dejar estructuras esenciales como la nariz en un segundo tiempo puede traer consecuencias para obtener los mejores resultados posibles. Es sabido que las fracturas nasofrontoetmoidales son de difícil manejo por todas las estructuras que involucran y el sangrado que estas producen al momento del accidente. El no hacer un examen exhaustivo puede traer como resultado pasar lesiones por alto como lo es la salida del líquido cefalorraquídeo.

El uso de los injertos óseos en particular el distal del cúbito (olécranon), es muy útil a pesar de tantos innovaciones y adelantos tecnológicos, favoreciendo un área donante de fácil acceso, con poco comorbilidad, y un fácil moldeado para adecuarlo a las dimensiones del dorso nasal requerida, además al presentar una cara esponjosa favorece a su integración. La rectificación del septum nasal es una técnica necesaria para mejorar la elevación del dorso nasal y la del flujo nasal, aspecto funcional que padece el paciente con este tipo de fractura. La tomografía cara y senos paranasales, es un medio diagnóstico indispensable para establecer las técnicas necesarias para corregir las fracturas del trauma nasal y frontoetmoidales.



FIG. 9. A través de la incisión transcolumnelar de Retzi, y transcartilagosas alares, se pudo divulsionar y eskeletonizar los cartílagos cuadrangulares inferiores, y el dorso nasal hasta observar los huesos propios nasales.



FIG. 10 Y 11. Previa demarcación se procede a tomar de la porción proximal del cúbito derecho, previa infiltración de solución hemostática con adrenalina. Ya expuesto la porción a tomar delimitada con azul de metileno y con cincel.



FIG. 12 y 13. Transfixión con sutura de Nylon® 3-0 de un lado del septum al otro para producir elevación de la punta nasal. Luego se observan láminas del film de rayos x para producir el ferulaje del septum nasal, y en el centro, caudal a la nariz, el injerto óseo de olecranon.



FIG. 14,15,16. Se realiza perforación del injerto óseo en uno de sus extremos y luego en la misma zona del radix se aflora en la piel para ser anudado, colocando un pequeño trozo de látex para que no fuese el nudo a producir isquemia y necrosis en la piel de la zona.



FIG. 17 Y 18. Paciente en postoperatorio inmediato con buena elevación del dorso y punta nasal, y apertura del ala nasal izquierda similar a la derecha. Ferulaje nasal con taponamiento anterior.



FIG. 19 Y 20. Vista frontal, 12 días postoperatorios donde gracias a las diferentes técnicas aplicadas para la reparación de la fractura y los defectos faciales del paciente, se pudo obtener una franca elevación del dorso nasal y de la punta, con rectificación del septum nasal, lo que garantizó un mejor flujo aéreo a través de los orificios nasales.

## Referencias

- 1.- Brian P. Kelley, B.S., Cara R. Downey, M.D., y Samuel Stal, M.D. (2010) Evaluation and Reduction of Nasal Trauma. Documento en línea. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3324218/> . Consulta: 20-11-2016.
- 2.- Helmut Fischer, Dr. med. y Wolfgang Gubisch, Prof. Dr. med. (2008) Nasal Reconstruction. Documento en línea <https://www.aerzteblatt.de/int/archive/article/62077/Nasal-Reconstruction-a-Challenge-for-Plastic-Surgery> . Consulta: 15-11-2016.
- 3.- I Konstantinidis, MD PhD, H Malliari, MD, y S Metaxas, MD PhD. (2011) Nasal trauma: Primary reconstruction with open rhinoplasty. Consultado en línea. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3269334/> . Consultado: 12-11-2016.
- 4.- Sajjadian A, MD. Rubinstein R, MD. Naghshineh N, MD, Msc. (2010) Current Status of Grafts and Implants in Rhinoplasty: Part I. Autologous Grafts. Consultado en línea. <http://www.beeson.com/PDF%20Files/NoseLecture2011/Nasal%20Grafts%20Review%20article.pdf> . Consultado: 10-11-2016.
- 5.- Meireles O., Borges D., Roberta F. (2012) Olecranon bone graft for nasal dorsal augmentation. [http://www.scielo.br/pdf/rbcp/v27n2/en\\_08.pdf](http://www.scielo.br/pdf/rbcp/v27n2/en_08.pdf) . Consultado: 8-11-2016.
- 6.- Bottini DJ, Gentile P, Donfrancesco A, Fiumara L, Cervelli V. (2008) Augmentation rhinoplasty with autologous grafts. Consultado en línea. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17962991> . Consultado: 8-11-2016.
- 7.- Rahpeyma A., Khajehahmadi S. (2016) Saddle Nose Reconstruction with Bone Graft in Multiple Facial Fracture Patients. Consultado en línea. [http://ircmj.com/?page=article&article\\_id=23925](http://ircmj.com/?page=article&article_id=23925) . Consultado: 10-11-2016.

# Aspectos científicos y bioéticos de la utilización del sistema CRISPR/CAS9 en la manipulación genética en humanos

*María Suarce\**

*María Suárez*

*Héctor Suárez*

*Aymé Urdaneta*

*Estefany Urribarri*

*Carlos Vicci*

---

## RESUMEN

Desde hace siglos se tienen registros de personas argumentando que nuestra especie debe evolucionar, y que para ello, un conjunto de seres humanos, catalogados como “aptos”, debe prevalecer; mientras que los considerados como “no aptos” deberán desaparecer. En los últimos años ha surgido una nueva puerta para esta “evolución” de nuestra especie: El sistema CRISPR/CAS9, proveniente de cromosomas bacterianos, y que promete cambiar al mundo. Por lo cual, surge la necesidad de ampliar el conocimiento que se tiene sobre dicho sistema y cuáles son sus implicaciones bioéticas. De tal forma, que se realizó una investigación de tipo documental, en la cual fueron revisadas fuentes bibliográficas y

\*Estudiantes de la Facultad de Medicina, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela, hectosuarez3003@gmail.com

demás referencias digitales relacionadas con el tema. Fueron descritos los orígenes del sistema, y sus aplicaciones médicas, entre las que se encuentran la curación de enfermedades como el VIH, y la modificación del genotipo y del fenotipo humano, desde síndromes hereditarios hasta cambios en el color de cabello. En conclusión, se determinaron las ventajas y las desventajas del sistema, siendo analizadas desde un punto de vista científico y bioético, lo que resulta muy esperanzador con respecto a la terapéutica, pero al mismo tiempo preocupante por la posible modificación de la raza humana.

PALABRAS CLAVE: genética; CRISPR/CAS9; manipulación genética; bioética.

## *Aspects scientific and bioethical of the use of the System CRISPR/CAS9 in the genetic manipulation humans*

---

### ABSTRACT

For centuries there have been records of people arguing that our species must evolve and in order for this to happen, a set of human beings, categorized as “fit” should prevail, while those considered “unfit” should disappear. A new door has emerged for this “evolution” of our species: the CRISPR / CAS9 system, which comes from bacterial chromosomes, and undertakes to change the world. Therefore, the need arises to expand the knowledge that we have about this system and what are its bioethical implications. In this way, a documentary research was carried out, in which bibliographic sources and other digital references related to the subject we reviewed. The origins of the system and its medical applications were described, among the cure of diseases such as HIV, and the modification of the human genotype and phenotype, from hereditary syndromes to changes in hair color. In conclusion, the advantages and disadvantages of the system were determined, being analyzed from a scientific and bioethical point of view, which is very hopeful according to the therapeutic, but at the same time it is worrying because of the possible modification of the human race.

KEYWORDS: genetics; CRISPR / CAS9; genetic manipulation; bioethics.

## Introducción

Todos los organismos poseen una gran cantidad de información, la cual se encuentra almacenada en el ADN de las células. El ADN, a su vez, está formado por los genes, donde se contiene la información necesaria para que se sintetice una determinada proteína. Los genes son, por tanto, los encargados de controlar todos los aspectos de la vida: incluyendo metabolismo, forma, desarrollo y reproducción de cada organismo. Ahora bien, en el ámbito de las ciencias biológicas, se ha ido avanzando a pasos agigantados, especialmente en la última década, en el estudio de la genética.

El desarrollo de la tecnología del ADN recombinante en la década de los setenta marcó el principio de una nueva era en la Biología. Según refiere López (2015) es desde ese preciso momento que surge la Ingeniería genética, que es el campo que se está abordando. Gracias a ello, los científicos podrían manipular el material genético y así, capacitar el estudio individual tanto a nivel de estructura, organización y función, como de regulación, expresión y evolución de un gen. Así pues, en la actualidad, los investigadores son capaces de mutar de forma dirigida los genes y obtener cambios en la secuencia, lo que a su vez implicaría un cambio fenotípico.

Recientemente, gracias a la Ingeniería genética, se han obtenido especies de microorganismos, plantas y animales modificados genéticamente con un determinado propósito; en el caso de animales, por ejemplo, que aumente su producción para el beneficio humano.

Ahora bien, desde hace siglos, se tienen registros de personas argumentando que nuestra especie debe evolucionar y que para ello, un conjunto de seres humanos, catalogados como “aptos” o “mejores” debe prevalecer, mientras que los considerados como “no aptos” deberán desaparecer. Esto es conocido como “eugenesia”, cuya definición y etiología no representan totalmente lo descrito anteriormente, pero, que a pesar de ello, se han cometido un sinnúmero de actos antiéticos en su nombre, siendo el más grande de todos la masacre a judíos y gitanos durante la II Guerra mundial. La Ingeniería genética, al ser aplicada a la especie humana podría ser catalogada como una nueva forma de eugenesia, y podría ser utilizada para que un prototipo de persona predomine.

Ahora bien, en la actualidad se busca principalmente la cura de enfermedades a través de la modificación genética de los individuos, pero existe la posibilidad de que a la larga, una vez logrado esto, se creen grandes cambios en la especie humana a través de la experimentación con embriones, lo cual le abre muchas puertas a nuestra especie, pero también abre las siguientes interrogantes: ¿Es correcto que evolucionemos nosotros mismos a la especie humana? y ¿Cuántas vidas de embriones se perderán en el intento? Al respecto, nos planteamos a continuación describir los aspectos científicos y bioéticos de la utilización del sistema CRISPR/Cas9 en la manipulación genética en humanos.

## 1. Sistema CRISPR/Cas9: la última innovación de la Ingeniería genética que promete cambiar al mundo

El campo de la Biología está atravesando por un período de innovaciones, como bien refieren Doudna y col. (2014), entre las que destaca Ingeniería genética en animales, plantas y más recientemente en embriones humanos, utilizando el sistema CRISPR, cuyas iniciales corresponden a Clustered Regularly Interspaced short Palindromic Repeat (repeticiones palindrómicas cortas agrupadas a intervalos regulares). Este nombre se refiere a un locus del cromosoma bacteriano en donde residen unos genes que proporcionan algo similar a la inmunidad adquirida a las bacterias contra los virus, y a partir de los cuales se ha podido crear una poderosa herramienta que permite manipular el ADN de cualquier ser viviente de nuestro planeta.

Según señala López F. (2015), el CRISPR tuvo sus inicios en investigaciones básicas que fueron consideradas por muchos como irrelevantes. Al estudiar algunos genes de las bacterias, se determinó que el locus CRISPR, como se dijo anteriormente, contiene la maquinaria de un sistema de defensa similar a la inmunidad adquirida, lo que permitió comprobar que los microorganismos procariontes también poseen una forma de defenderse contra infecciones repetidas por bacteriófagos, es decir, “inmunizarse”.

Waddington y col. (2016) explica que el sistema de inmunidad CRISPR/Cas está compuesto por tres pasos: la adaptación, la expresión y la interferencia. Durante la etapa de adaptación, las proteínas Cas reconocen y escinden un segmento del ADN invasor y lo insertan en el locus CRISPR, de forma tal que queda guardada esta información para futuros ataques. Durante la etapa de expresión, los genes Cas y sus proteínas conducen a la transcripción de la matriz de CRISPR en una molécula de ARN largo, llamado el precursor CRISPR de ARN (pre-crRNA), el cual es procesado principalmente por proteínas Cas en sus componentes maduros funcionales: los ARN cortos llamados crARN y tracrARN. En la etapa final, la interferencia, la endonucleasa Cas9 destruye al ADN del bacteriófago re infectante. Junto con el tracrARN, cada crARN apareado a su ADN blanco, forma un complejo con la Cas9 que corta al ADN blanco, que necesita estar dentro del complejo para activarse, evitándose así que el ADN aleatorio sea cortado, siendo el crARN el encargado de la especificidad del sistema

Esta situación, que ocurre en la naturaleza, ha sido simplificada y adaptada para su uso en prácticamente cualquier célula viviente gracias al trabajo de Jennifer Doudna y Emmanuelle Charpentier (2014), ganadoras del premio Princesa de Asturias. Ellas diseñaron y conjuntaron en un solo ARN, llamado sgARN (single guide RNA, o ARN guía), las funciones de los crARN y tracrARN. En realidad, estas nuevas guías desarrolladas ya no son secuencias como las de las bacterias, sino que son simplemente guías genéticas diseñadas en laboratorio. Lo que todo esto significa es que el sistema CRISPR puede ser

utilizado para la edición de genes, siendo altamente específico y conveniente, ya sea para la eliminación o la inserción de secuencias en los genes diana, o poner esos genes en “off”, teniendo como principales ventajas su eficacia, su facilidad y su reducido costo económico.

## 2. Aplicaciones médicas de CRISPR/Cas9

Las aplicaciones del sistema CRISPR/Cas9 que se están desarrollando son muchas en muy poco tiempo y su número no deja de crecer. A principio del 2016 científicos pudieron eliminar el VIH de células linfáticas humanas a través de este sistema (Kaminski y col, 2016). Así mismo, este investigador, junto con otros colaboradores, llevaron a cabo un experimento con ratas, que básicamente tenían el VIH en todas las células del cuerpo, y al inyectar CRISPR en la cola de las ratas, se pudo remover más del 50% del virus de células de todo el cuerpo, lo que en definitiva abre las puertas a que en algunos años sea erradico el virus de inmunodeficiencia humana.

Una de las aplicaciones más interesantes de CRISPR-Cas9 es la posibilidad de curar enfermedades genéticas. El sistema de CRISPR-Cas9 se ha utilizado para corregir eficazmente una mutación de un gen dominante productor de cataratas en ratones. La inyección del sistema en cigotos de ratón se ha demostrado para corregir la mutación del gen de la distrofina responsable de la distrofia muscular y prevenir el desarrollo de la distrofia muscular en ratones mutantes. Curiosamente, una estrategia similar, utilizando la tecnología de CRISPR-Cas9 ha corregido con éxito el locus *Cystic fibrosis transmembrane conductance regulator* (CFTR) por recombinación en células madre intestinales cultivadas de pacientes humanos con fibrosis quística, lo que demuestra que las células madre adultas derivadas de pacientes con un defecto hereditario de un solo gen podría ser corregido por CRISPR / Cas9 mediante recombinación homóloga, lo que sugiere una estrategia prometedora para la terapia génica en humanos (Yang, 2015).

En el caso de desórdenes genéticos se podría recurrir a un mecanismo inducido por Cas9 que permitiría revertir la secuencia patológica. Además de esto, Cas9 puede actuar como activador o represor transcripcional, algo que permitiría, por ejemplo, reprimir la transcripción de oncogenes y receptores virales en células hospedadoras o, por el contrario, activar transcripcionalmente a los genes supresores de tumores o a las globinas. Todos estos usos, podrían llevar a controlar los procesos inflamatorios y la autoinmunidad y reprimir la transcripción de genes virales o correceptores virales en tipos celulares vulnerables (Mali y col., 2013).

La desventaja de lo mencionado anteriormente, es que los beneficios a los cuales conllevan están limitados a los individuos en los que se utilizaría. Por tanto, lo ideal sería aplicar el sistema a células reproductivas o células

embrionarias, lo que llevaría al diseño de bebés modificados genéticamente y a la larga, a un cambio completo del genoma humano, ya que los genes modificados pasarían de generación en generación, lo cual es tremendamente beneficioso si estos genes proveen inmunidad ante muchas enfermedades.

### 3. Aspectos bioéticos de la utilización del sistema CRISPR/Cas9

Los especialistas en ética ven con preocupación la implantación de este sistema cuando las células germinales son el blanco de CRISPR. Ya que como se dijo anteriormente, cualquier cambio en las células germinales pueden ser potencialmente transmitidas a las generaciones futuras.

Recientemente, un grupo de investigadores chinos dirigido por Junjiu Huang investigador de la Universidad Sun Yat-sen en Guangzhou, utilizó el sistema CRISPR-Cas9 como agente terapéutico para erradicar la  $\beta$ -globulina humana gen (HBB) de la línea germinal del embrión humano. Las mutaciones en el gen HBB causa  $\beta$ -talasemia (un desorden mortal). La investigación, sin embargo, no fue completamente exitosa. Por lo tanto, tuvo que ser abandonado en su etapa preliminar. Huang aseguró a la comunidad científica que utilizaron embriones “no viables” obtenidos de las clínicas de fertilidad locales en sus investigaciones. Los embriones no podían dar lugar a un nacido vivo, ya que fueron fertilizados por dos espermatozoides. La edición del genoma de embriones humanos utilizando CRISPR-Cas9 podría tener efectos impredecibles a las generaciones futuras ya que podría ser utilizado para modificaciones no terapéuticas. En consonancia con lo escrito por Otieno (2015), este procedimiento abriría la puerta a la pérdida de la diversidad humana y a la eugenesia. Inclusive, en el 2014, fue cambiado correctamente el color del pelaje de una rata, lo que sugiere la posibilidad de inducir un cambio de pigmentación en los seres humanos a través de la edición de embriones. Por lo tanto, la mejora genética de un aspecto específico podría causar problemas de salud física y mental a los niños, ya que su apariencia se impone a ellos a través de medios distintos de la relación de sangre.

Como se dijo anteriormente, el sistema CRISPR no se restringe únicamente a los seres humanos, ya que otra aplicación de CRISPR consiste en utilizar organismos vivos, como animales, por ejemplo, en su hábitat natural. El método consiste en la combinación de esta técnica con la llamada “genética dirigida”, la cual consiste en editar genes para propagarse rápidamente a través de una población, porque aunque sólo uno de los progenitores pueden contener la mutación, ésta se copia en el ADN del otro progenitor, por lo que el cambio se transmite a toda la descendencia. Si afecta negativamente al organismo, se reducirá el número de crías, lo que podría dar lugar a la desaparición de toda una población dentro de un corto período de tiempo.

De este modo, sería posible acabar con los mosquitos portadores de enfermedades y todo tipo de vectores de enfermedades humanas (Ledford, 2015). Si se ve esto desde otra perspectiva, la utilización del sistema por parte de investigadores antiéticos podría llevar a la erradicación de especies de animales y plantas, lo cual es otra de las preocupaciones bioéticas con respecto al tema.

Ahora bien, si se ve desde un punto de vista ético-religioso, esencialmente desde la perspectiva de las religiones monoteístas (judíos, cristianos, islamitas, etc.), sería lógico suponer que a medida que este sistema sea más divulgado y tome una mayor importancia, se expresarán negativamente acerca de la experimentación con humanos, tomando como punto de partida que sería un intento de jugar a ser Dios, si esta tecnología es utilizada para crear características que no son naturalmente posibles en los seres humanos.

## Conclusiones

Sin lugar a dudas, la utilización del sistemas CRISPR/Cas9 abre muchas puertas al mundo de la Medicina y demás áreas de las ciencias biológicas, ya que supondría una disminución de la mayoría de las enfermedades, ya que es bien sabido, que muchas de las patologías que afectan a las personas están relacionadas con cierta susceptibilidad genética a padecerla. Además de eso, la especie humana diría adiós a los errores cromosómicos con cuales nacen miles de personas en todo el mundo.

Esta tecnología debería ser utilizada únicamente con el propósito de evitar el desarrollo de enfermedades o corregir desordenes genéticos. Sin embargo, a los críticos les preocupa que si la tecnología se ha desarrollado para el tratamiento de enfermedades es una pendiente resbaladiza hacia el tratamiento de características no deseadas que no son en realidad enfermedades, por ejemplo, los padres que quieren a sus hijos con ciertas características fenotípicas (como el color de los ojos, de cabello o de piel). Así mismo, podría ser utilizada para hacer niños más altos, fuertes e inteligentes. Lo que realmente alimenta los temores es la contemplación de las alteraciones genéticas que se encuentran fuera de la gama actual de la variabilidad humana. Esto puede ser simple, como la creación de colores de ojos que no existen en la actualidad, o crear súper soldados.

En definitiva, se recomienda la regulación de la experimentación con esta tecnológica, ya que se está esparciendo por todo el mundo sin ningún tipo de control, para que de esta forma pueda suponer un avance para bien de la especie humana, de una forma inclusiva, y no como una nueva forma de hacer predominar un patrón racial.

## Referencias

- Doudna, J. y Charpentier, E. (2014). The new frontier of genome engineering with CRISPR-Cas9. *Science*. Vol 346, Issue 6213.
- Kaminski, R.; Chen, Y.; Fischer, T.; Tedaldi, E.; Napoli, A.; Zhang, Y.; Karn, J.; Hu, W.; Khalili, K. (2016). Elimination of HIV-1 Genomes from Human T-lymphoid Cells by CRISPR/Cas9 Gene Editing. *Scientific Reports*. Vol 6, Article number: 2255. 2016
- Ledford, H. (2015). CRISPR, the disruptor. <http://www.nature.com/news/crispr-the-disruptor-1.17673>, consultada: 28/08/2016
- López, F. (2015). CRISPR, el sueño divino hecho realidad. *Revista de la Facultad de Medicina de la UNAM*. Vol. 58. Instituto de Fisiología Celular. UNAM. México, DF.
- Mali, P., Esvelt, K.M., Church, G.M. (2013). Cas9 as a versatile tool for engineering biology. *Nature methods*. Vol. 10. 957–963. 2013.
- Otieno, M. (2015). CRISPR-Cas9 Human Genome Editing: Challenges, Ethical Concerns and Implications. *Journal of Clinical Research & Bioethics* 6:253
- Waddington, S.N.; Privolizzi, R.; Karda, R. (2016). A Broad Overview and Review of CRISPR-Cas Technology and Stem Cells. *Current Stem Cell Reports*. Vol 2, Issue 1.
- Yang, X. (2015). Applications of CRISPR-Cas9 mediated genome engineering. *Military Medical Research*. <http://mmrjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s40779-015-0038-1>, consultada: 28/08/2016

## Profesores y estudiantes fundadores de la Universidad del Zulia\*

Instalada la Universidad del Zulia el día 11 de septiembre de 1891, procedieron los Directores en la misma fecha a su organización, y formaron las ternas para la provisión de las Cátedras que habían de instalarse el día 16; nombrando entre tanto Catedráticos interinos, del modo siguiente:

### Profesores

Catedrático de idioma latino, el señor Dr. José del C. Ramírez; de idioma griego, el señor Br. Clodomiro Rodríguez; de francés, señor Arturo Lares; de inglés, señor Cristóbal Rossell; de alemán, señor Jaime Mayz; de Pedagogía primaria, señor Dr. Pedro Luengo; de historia natural, señor Dr. Francisco Suárez; de Historia universal, señor Dr. José del C. Ramírez; de la 1ª clase del trienio filosófico, señor Dr. Pedro Luengo; de la 2ª del mismo, señor Dr. Candelario Oquendo; de la 1ª del 2º bienio de dichas ciencias, señor Ingeniero Enrique Vílchez; de la 2ª señor Ingeniero Francisco Chacín Navas; de la 1ª del último bienio, señor Ingeniero Francisco de P. Andrade; de la 2ª del mismo bienio el señor Ingeniero Andrade; de la 1ª del primer bienio de ciencias médicas el señor Dr. Francisco Rincón; de la 2ª señor Dr. Heliméas Finol; de la 1ª del 2º bienio, señor Dr. Francisco Suarez; de la 2ª señor Dr. Alcibíades Flores; de la 3ª del mismo bienio, señor Doctor Manuel Dagnino; de la 1ª del tercer bienio, señor Doctor José de Jesús Olivares; de la 2ª señor Doctor Manuel Dagnino, de la 1ª del primer bienio de ciencias políticas, señor Dr. Miguel Celis; de la 2ª, señor Dr. Leopoldo Sánchez; de la 1ª del 2º bienio de estas ciencias, señor Dr.

\*Tomado parcialmente de: Anales del Colegio Federal del Estado Zulia, erigido en Universidad el 11 de septiembre de 1891. Segundo Volumen, de 1883 a 1894. Ofrenda que la Universidad del Zulia dedica a la memoria del Gran Mariscal de Ayacucho General Antonio José de Sucre en su primer centenario. Tipografía Los Ecos del Zulia. Maracaibo, 1895. 93 p. La presente información fue transcrita por la bachiller: Liliana Gutiérrez.

Francisco Ochoa; de la 2ª, señor Dr. Jesús Mª Luengo; de la 1ª del tercer bienio, señor Dr. Alfredo Rincón; de la 2ª, señor Dr. Francisco Ochoa; de la 1ª del 2ª bienio de ciencias eclesiásticas, señor Pro. Dr. Cástor Silva; de la 2ª, el señor Pro. Dr. Francisco J. Delgado; de la 1ª del tercer bienio de estas ciencias, Monseñor Dr. Nicolás Mª Olivares; y de la 2ª, señor Pro. Dr. Francisco J. Delgado.

En cumplimiento de la ley se procedió el día 16 de septiembre de 1891 a la instalación de las Cátedras que habían de funcionar en este año escolar, del modo siguiente:

## Estudiantes

### Idioma Latino

Manuel L. Armas, Ovidio Urdaneta, Julio A. Meléndez, Ramiro Nava, Rafael Bravo, Adolfo Rincón, Ángel S. Velasco, Silfredo Ávila, Pedro Traves, Neptalí Larrazábal, Ángel Mª Osorio, J. Antonio Morillo, Teonesto Morillo, J. Trinidad Paz, Raimundo Ferrer, Francisco Torres, José Ricci, J. de los Santos Paz, Lusidio Osorio, Pedro A. Criollo, Benjamín Flores, Ramiro Fuentes, Francisco A. Rodríguez, Simón Meléndez y Medardo V. Osorio.

### Idioma Griego

Esta clase de abrió con los cursantes Manuel S. Borrego, Francisco A. León, Helimenas A. Añez, Manuel L. Armas, Melquiades Castillo, Daniel C. Borrego, J. Alcibíades Añez, Carlos Mijares, Ramiro Nava, Arcio Rivera, Adolfo Rincón, Manuel Mª Padrón, Silfredo Ávila, Francisco Torres, José Ricci, Lusidio Osorio, Ramiro Fuentes, Simón Meléndez y Medardo V. Osorio.

### Idioma Francés

Abrióse esta clase con los alumnos bachilleres Oscar Villasmil, Fulgencio M. Perozo, Santiago Rodríguez, Octavio Luzardo, Ramón Soto G, Juan C. Tinoco, Rafael Villanueva, Jaime J Arévalo, Temilo Cohen y José Mª Gutiérrez, y los jóvenes Carlos Ramírez, J. Trinidad Osorio, Manuel S. Montero A, Octavio Meléndez, Pabantuil Vílchez, Francisco A. León, Guillermo Trujillo, J de los Santos Montenegro y Adán Burgos.

### Idioma Inglés

Esta clase se abrió con los bachilleres Oscar Villasmil, Aniceto E. Serrano y J. Encarnación Serrano, y los jóvenes Octavio Meléndez, Tarcilo Añez, Pabantuil Vílchez, Neptalí Silva, Jesús E. Delgado y Simón Meléndez.

### Idioma Alemán

Abrióse esta clase con los bachilleres Marcial Hernández, Ignacio J. Ramírez, Ramón Soto y Santiago Rodríguez.

### Pedagogía Primaria

Esta clase se abrió con los cursantes Andrés Mayor, Eduardo Ávila, Julio Villanueva, Trinidad Montiel, Olimpiades Sánchez, Evanjelista Fernández y Manuel S. Franco.

### Historia Natural

Se abrió esta clase, para estudiar las materias del primer año, con los bachilleres Eduardo Andrade, Jaime J. Arévalo, Oscar Villasmil, Fulgencio M. Perozo, Angel E. Bracho, Asdrúbal Araujo Juan C. Tinoco, J. Encarnación Serrano, Rafael Villanueva, Mariano Parra y Felipe Suarez, y los jóvenes Carlos Ramírez, Guillermo Trujillo, Neptalí Silva, J. Trinidad y Emigdio Osorio.

### Historia Universal

Esta clase se abrió, para leer las materias del primer año con los bachilleres Pro. Felipe S. Jiménez, Eduardo Andrade, Antonio M<sup>a</sup> Delgado, Ignacio J. Ramírez, Jesús M<sup>a</sup> Nava, Marcial Hernández, Aniceto E. Serrano, Manuel Leiva, Angel E. Bracho, Ernesto Serrano, Mariano J. Parra, Octavio Luzardo, José M<sup>a</sup> Gutiérrez, Carlos Luengo, Orángel Rodríguez y Candelario Raggio Y el joven Luis A. Adrianza.

### Ciencias Filosóficas

Las clases del 2º año del trienio filosófico se abrieron con los alumnos que venían del año anterior, más Manuel J. Sanz, que se incorporó en la 2ª clase, por Neptalí Silva y Emigdio Osorio que se incorporaron en la Física para seguir el curso de Farmacia.

Las clases del 4º año de estas ciencias se instalaron con los bachilleres Candelario Raggio, Marcial Hernández, Juan E. Rosales y Aniceto E. Serrano; más los bachilleres Rafael Villanueva, Julio Arraga y Antonio Mª Delgado, que sólo se inscribieron en la clase de Dibujo, 2ª del curso.

### Ciencias Médicas

Las clases correspondientes al 2º año de estas ciencias se abrieron con los alumnos del año anterior, más del bachiller Eduardo Andrade Penny, que había estudiado las materias del 1er año en la Universidad Central.

Las correspondientes al 4º año de las mismas ciencias se instalaron con los alumnos del año anterior, más del mismo señor Br. Eduardo Andrade Penny, por concesión especial del Gobierno.

### Ciencias Políticas

Las clases del 2º año de estas ciencias se abrieron con los alumnos del año precedente, más el señor Br. José Andrade Penny, que se incorporó en este año anterior, más el señor Br. José Andrade Penny, por igual concesión.

### Ciencias Eclesiásticas

Las clases del 4º año de estas ciencias se abrieron con los alumnos del año anterior, más el señor Pro. Br. Ramón F. de Vicente, que se incorporó en este año, por haber estudiado las materias del tercero en la Universidad Central.

### Gramática Castellana

Las dos clases del idioma castellano se abrieron con los alumnos que venían del año precedente, más Andrés Sánchez, J. de los Santos Paz, Víctor Martínez, Lusidio Osorio, Pedro A. Criollo, Sigifredo Finol, Benjamín Flores, Ramiro Fuentes, Francisco A. Rodríguez, Simón Meléndez, Felipe Falcón, Eusebio Ferrer, Medardo V. Osorio, Eduardo Carvajal, Pedro Duran, Victoriano Añez, Manuel Lope González, Ezequiel Villalobos y Marco A. Ramírez, quienes entraron a estudiar Analogía y Sintaxis, materias de la 1ª clase.

# Normas para la presentación de trabajos

## 1. Principios de la Revista

La REVISTA DE LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA es un órgano científico de difusión de trabajos parciales o definitivos de investigadores y/o equipos de investigación nacionales y extranjeros. Su naturaleza es multidisciplinaria e interdisciplinaria, por ello su temática se divide en tres grandes ejes: a. *ciencias sociales y arte*; b. *ciencias del agro, ingeniería y tecnología*; c. *ciencias exactas, naturales y de la salud*. Su publicación es cuatrimestral. Cada número, de los tres del año, se corresponde con uno de los tres ejes temáticos. La *Revista de la Universidad del Zulia*, por su carácter histórico y patrimonial, está adscrita a la CÁTEDRA LIBRE HISTORIA DE LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA.

## 2. Métodos de Envío y de Evaluación de los Trabajos

Los autores interesados en publicar su trabajo en la *Revista de la Universidad del Zulia* deberán remitir tres copias del mismo sin identificación en sobre cerrado a la siguiente dirección: Avenida Guajira, Fundadesarrollo, planta baja de la Sede Rectoral de La Universidad del Zulia. Este sobre debe estar acompañado de otro, el cual contendrá el original del trabajo con la identificación del autor o autores, indicando: nombre, apellido, institución que representa (universidad, instituto, centro de investigación, fundación), correo electrónico. Así mismo en este sobre se presentará una comunicación escrita firmada por todos los autores y dirigida al Director de la Revista. En esta comunicación se manifestará el interés de los autores de proponer su trabajo para la publicación en la *Revista de la Universidad del Zulia*, previa evaluación del Comité de Arbitraje. Se agregará también a este sobre una síntesis curricular de cada autor con una extensión no mayor de diez (10) líneas. También se podrá presentar el trabajo

dirigiéndolo a los siguientes correos electrónicos: [revistadeluz@gmail.com](mailto:revistadeluz@gmail.com); [revistauniversidaddelzulia@gmail.com](mailto:revistauniversidaddelzulia@gmail.com). El currículum de los autores se enviará en archivo adjunto, distinto al que contendrá el trabajo. Los artículos propuestos para esta revista deben ser inéditos y no deben haber sido propuestos simultáneamente a otras publicaciones. Todos los trabajos serán evaluados por parte de un Comité de Árbitros-Especialistas de reconocido prestigio, seleccionado por el Comité Editorial de la Revista. La evaluación de los Árbitros se realizará mediante el procedimiento conocido como par de ciegos: los árbitros y los autores no conocerán sus identidades respectivas. Los criterios de Evaluación son los siguientes:

- a. Criterios formales o de presentación: 1) originalidad, pertinencia y adecuada extensión del título; 2) claridad y coherencia del discurso; 3) adecuada elaboración del resumen; 4) organización interna del texto; 5) todos los demás criterios establecidos en la presente normativa.
- b. Criterios de contenido: 1) dominio de conocimiento evidenciado; 2) rigurosidad científica; 3) fundamentación teórica y metodológica; 4) actualidad y relevancia de las fuentes consultadas; 5) aportes al conocimiento existente.

Al recibirse la respuesta del Comité de Árbitros designado se informará a los autores por correo electrónico la decisión correspondiente; en caso de ser aceptado el trabajo deberá remitirse por correo electrónico la versión digital del mismo.

### 3. Presentación de los trabajos

Los trabajos deben presentar un resumen de 150 palabras como máximo y hasta cinco palabras claves; tanto el resumen como las palabras claves estarán en español e inglés. Igualmente el título y el subtítulo del trabajo serán presentados también en español e inglés. La extensión máxima del trabajo será de veinte (20) páginas, y diez (10) como extensión mínima. Todos los trabajos serán presentados en hoja tipo carta, impresos por una sola cara, con numeración continua y con márgenes de tres (3) centímetros a cada lado. El texto se presentará a espacio y medio, en fuente Times New Roman, tamaño 12.

#### 4. Cuerpo del artículo

Se dividirá en Introducción, Desarrollo y Conclusiones (o Consideraciones Finales, según sea el caso). La introducción incluirá el propósito u objetivo general perseguido. El Desarrollo se organizará en secciones y subsecciones debidamente identificadas con subtítulos numerados completamente en arábigos de acuerdo al sistema decimal, respondiendo a una sucesión continua y utilizando un punto para separar los niveles de división. La Introducción y Conclusión están exceptuadas de esta numeración. Las fechas y horas se expresarán numéricamente. En caso de existir ilustraciones (gráficos, mapas, fotos) debe hacerse referencia a los mismos en el texto. Estas ilustraciones serán contadas dentro de la extensión máxima del artículo. Las notas explicativas o aclaratorias deben reducirse al mínimo necesario y colocarse al pie de páginas debidamente señalizadas. Los materiales complementarios se recogerán en anexos, los cuales se identificarán con una letra y un título y se colocarán después de la bibliografía. Los anexos serán contados también dentro de la extensión máxima del artículo.

#### 5. Citado

El citado se realizará en el texto utilizando la modalidad autor-fecha, establecido en el *Reglamento para la presentación de trabajos en la Universidad del Zulia*, indicando, en caso de ser cita textual, apellido(s) del autor, seguido de coma, año de publicación de la obra, seguido de dos puntos y el (los) número(s) de la(s) página(s), por ejemplo: de acuerdo a Rincón (1998: 45) o (Rincón, 1998: 45); si no es cita textual sino una paráfrasis no se indicará el número de página, ejemplo: de acuerdo a Rincón (1998) o (Rincón, 1998). Si hay varias obras del mismo autor publicadas en el mismo año, se ordenarán literalmente en orden alfabético; por ejemplo, (Rincón, 2008a: 12), (Rincón, 2008b: 24). Si son dos autores, se colocarán solamente el primer apellido de cada uno, por ejemplo: Según Morales y Fleires (2008: 90) o (Morales y Fleires, 2008: 90), siguiendo el mismo criterio explicado anteriormente para las citas textuales y las paráfrasis. En caso de ser tres autores o más se colocará el apellido del autor principal seguido de "et al", ejemplo: (Rincón et al., 2008: 45). Deben evitarse, en lo posible, citas de trabajos no publicados o en imprenta, también referencias a comunicaciones y documentos privados de difusión limitada, a no

ser que sea estrictamente necesario. En caso de fuentes documentales, electrónicas u otras que por su naturaleza resulten inviables o complejas para la adopción del citado autor-fecha, sugerido en estas normas, puede recurrirse u optarse por el citado al pie de página.

## 6. Referencias bibliográficas

Las referencias (bibliográficas, hemerográficas, orales y/o documentales) se presentarán al final del texto, según lo establecido en el *Reglamento para la presentación de trabajos en la Universidad del Zulia*. El orden de las referencias es alfabético por apellido. Las diferentes obras de un mismo autor se organizarán cronológicamente, en orden ascendente, y si son dos obras o más de un mismo autor y año, se mantendrá el estricto orden alfabético por título.

## Instrumento de Evaluación del Árbitro

### I.- Criterios formales o de presentación

CRITERIOS DE EVALUACIÓN	EXCELENTE	MUY BUENO	BUENO	REGULAR	DEFICIENTE	OBSERVACIONES
Originalidad, pertinencia y adecuada extensión del título.						
Claridad y coherencia del discurso.						
Adecuada elaboración del resumen: contiene abstract y palabras claves; indica objetivo, metodología y resultados.						
Organización interna del texto.						

### II. - Criterios de contenido

CRITERIOS DE EVALUACIÓN	EXCELENTE	MUY BUENO	BUENO	REGULAR	DEFICIENTE	OBSERVACIONES
Dominio de conocimiento evidenciado.						
Rigurosidad científica.						
Fundamentación teórica y metodológica.						
Actualidad y relevancia de las fuentes consultadas.						
Aportes al conocimiento existente.						