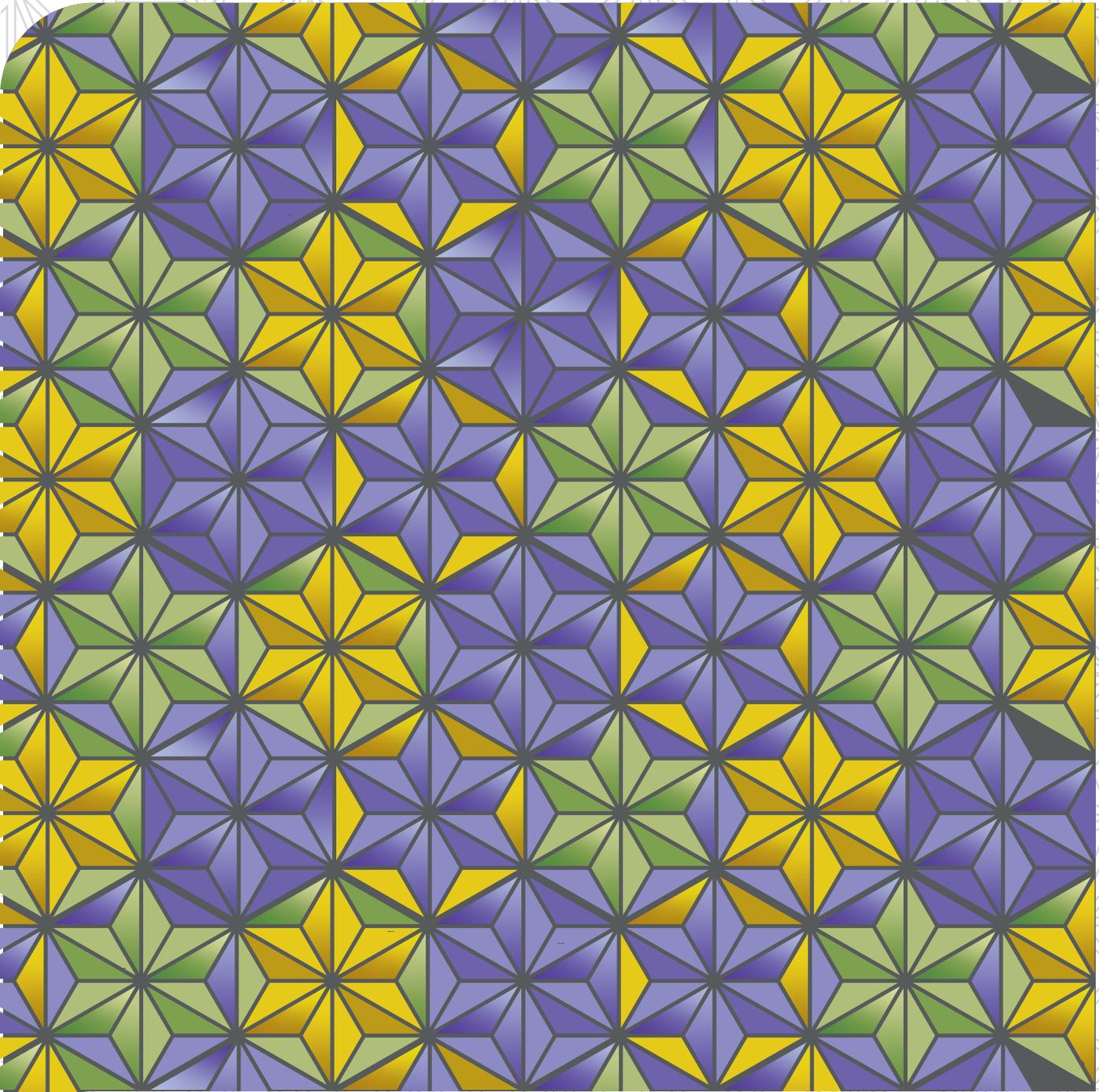




# PERSPECTIVAS DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA

# 10



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE INGENIERÍA

VOLUMEN 6, NÚMERO 10

ENERO - JUNIO 2023

# DIRECTORIO

**Dra. Margarita Teresa de Jesús García Gasca**

**RECTORA**

**Dr. Javier Ávila Morales**

**SECRETARIO ACADÉMICO**

**Dr. Eduardo Núñez Rojas**

**SECRETARIO DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA**

**Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña**

**SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y POSGRADO**

**Lic. Diana Rodríguez Sánchez**

**DIRECTORA DEL FONDO EDITORIAL UNIVERSITARIO**

**Dr. Manuel Toledano Ayala**

**DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Dr. Juan Carlos Jáuregui Correa**

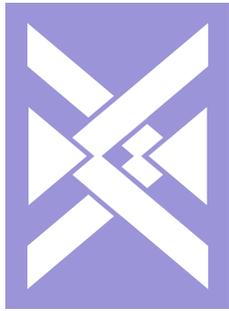
**JEFE DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**MDI. Jorge Javier Cruz Florín**

**COORDINADOR DEL DESPACHO DE  
PUBLICACIONES FACULTAD DE INGENIERÍA**

Perspectivas de la Ciencia y la Tecnología, vol. 6, núm. 10, enero-junio 2023, es una publicación semestral editada por la Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro de las Campanas s/n, Col. Las Campanas, Querétaro, Qro., C. P. 76010, Tel. (442)1921200 ext. 6023, <http://revistas.uaq.mx/index.php/perspectivas>, [perspectivasci@uaq.mx](mailto:perspectivasci@uaq.mx). Editor responsable: Juan Carlos Jáuregui Correa, Stephanie Virginia Camacho Gutiérrez, Christopher Alexis Cedillo Jiménez. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2021-81011485000-102, ISSN: 2683-3107, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este Número: Christopher Alexis Cedillo Jiménez, Cerro de las Campanas s/n, Col. Las Campanas, Querétaro, Qro., C. P. 76010, fecha de última modificación: 30 de enero de 2023.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación. QUEDA ESTRICTAMENTE PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DEL CONTENIDO E IMÁGENES DE LA PUBLICACIÓN SIN PLENA AUTORIZACIÓN DE LA UNIVERSIDAD.



**PERSPECTIVAS DE LA  
CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA**

# COMITÉ EDITORIAL

**Dr. Manuel Toledano Ayala**

**DIRECTOR**

**Dr. Juan Carlos Jáuregui Correa**  
**Dra. Stephanie Virginia Camacho Gutiérrez**  
**Dr. Christopher Alexis Cedillo Jiménez**

**EDITORES RESPONSABLES**

**Lic. Cristian Emanuel Tovar Navarro**

**DISEÑADOR EDITORIAL Y DE PORTADA**

**Ing. Soid Ruiz Ramírez**  
**Ana Isabel García Cázares**  
**Martha Germana Gutiérrez Pacheco**  
**Jimena Obregón Abarca**

**CORRECTORES DE ESTILO**





# CONTENIDO

**01**

**MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO ALCOHOL A COMBUSTIBLE DE AVIACIÓN (ATJ) A PARTIR DE BIOETANOL**

**PÁG. 01**

Araceli Guadalupe Romero Izquierdo, Claudia Gutiérrez Antonio, Fernando Israel Gómez Castro, Salvador Hernández Castro

**02**

**MAPEO DEL ESPACIO PÚBLICO DE QUERÉTARO. INTERVENCIONES Y SU RELACIÓN CON LOS ESPACIOS REFERENTES**

**PÁG. 09**

Daniel García Casarrubias, Lorena Suarez Álvarez

**03**

**DISEÑO ESTRUCTURAL DE PROPUESTA DE LOSA MODULAR EN ARCO PARA CASAS HABITACIÓN**

**PÁG. 19**

Clemente Gutiérrez Moreno, Alejandro Clemente Chávez, José Zirahuén Peña Campos

**04**

**FOTOGRAMETRÍA AÉREA Y SU APLICACIÓN EN LA RECONSTRUCCIÓN DE ESCENARIOS DE ACCIDENTES**

**PÁG. 29**

Eduardo Daniel García Gutiérrez, Omar Chávez Alegría



**05**

**PÁG. 41**

**PUNTOS CUÁNTICOS DE SULFURO DE ZINC  
DOPADOS CON MANGANESO: SÍNTESIS,  
APLICACIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO**

Ollin Blanco Guzmán, Jaime Moroni Mora Muñoz,  
Eduardo Arturo Elizalde Peña, Minerva Guerra Balcázar,  
Walter Noé Velázquez Arjona, Carlos Guzmán Martínez

**06**

**PÁG. 53**

**SÍNTESIS DE UN COMPÓSITO  
NANOESTRUCTURADO SOPORTADO EN  
QUITOSANO-GMA PARA SU POSIBLE  
APLICACIÓN COMO FOTOSENSIBILIZADOR**

Luis Adrián Ontiveros Gómez, Beatriz Liliana España Sánchez,  
Eduardo Arturo Elizalde Peña

**07**

**PÁG. 61**

**EFFECTO DEL TAMAÑO DE LAS BURBUJAS DE  
VAPOR EN LOS PARÁMETROS HIDRÁULICOS  
DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN  
REACTIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE  
COMBUSTIBLE RENOVABLE DE AVIACIÓN**

Efraín Quiroz Pérez, Claudia Gutiérrez Antonio,  
Juan Fernando García Trejo,

**08**

**PÁG. 75**

**NANOTECNOLOGÍA APLICADA EN TERAPIA  
FOTODINÁMICA, UNA NUEVA GENERACIÓN:  
UNA REVISIÓN**

Luis Adrián Ontiveros Gómez, Eduardo Arturo Elizalde Peña



## MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO ALCOHOL A COMBUSTIBLE DE AVIACIÓN (ATJ) A PARTIR DE BIOETANOL

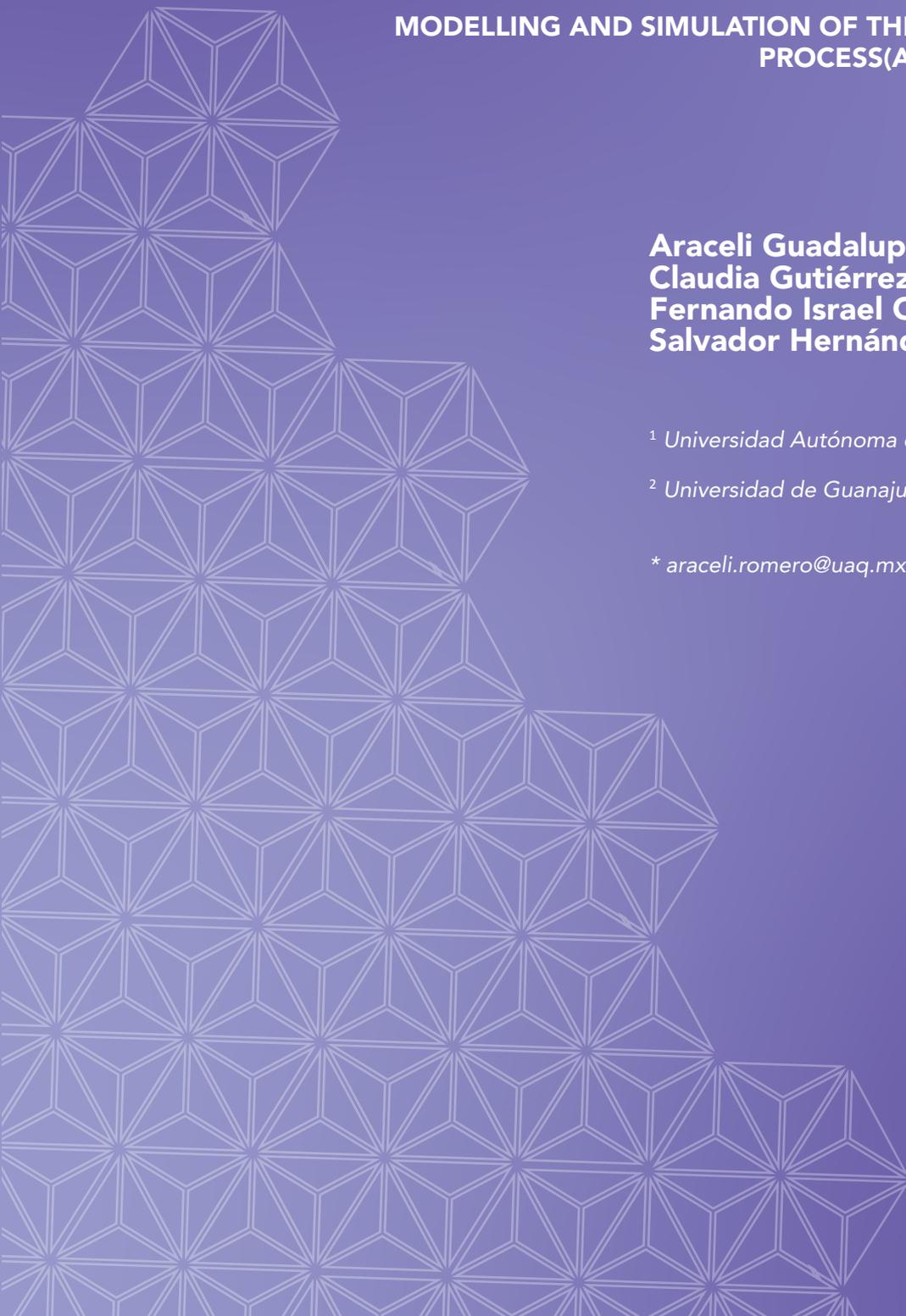
MODELLING AND SIMULATION OF THE ALCOHOL TO JET-FUEL  
PROCESS(ATJ) FROM BIO-ETHANOL

Araceli Guadalupe Romero Izquierdo<sup>1\*</sup>  
Claudia Gutiérrez Antonio<sup>1</sup>  
Fernando Israel Gómez Castro<sup>2</sup>  
Salvador Hernández Castro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Querétaro, México

<sup>2</sup> Universidad de Guanajuato, México

\* [araceli.romero@uaq.mx](mailto:araceli.romero@uaq.mx)





## RESUMEN

La gran dependencia del ser humano hacia los combustibles fósiles como fuente de energía ha producido severos daños ambientales. Varios autores han propuesto y estudiado alternativas limpias y sostenibles. En 2020, frente a la pandemia por covid-19, se identificó a las energías renovables como las únicas resilientes y de bajo impacto. En este sentido, el sector del transporte aéreo continúa con el objetivo de reducir sus emisiones de CO<sub>2</sub> rumbo al 2050 utilizando como estrategia prioritaria el combustible de aviación renovable. Uno de los procesos certificados por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM) para su obtención es el de alcohol a combustible de aviación (ATJ), que utiliza como materia prima alcoholes generados desde biomasa; sin embargo, este ha sido poco desarrollado a nivel comercial para producir bioturbosina. Así, los esfuerzos deben enfocarse en proponer estrategias para reducir sus costos. Una manera de analizarlas se basa en el uso de modelos de simulación. En este trabajo se presentan el modelado y la simulación del ATJ a partir de

*Con el objetivo de reducir las emisiones de dióxido de carbono hacia el año 2050, la industria de la aviación busca migrar de los combustibles fósiles hacia alternativas más ecológicas. Aquí se describe el proceso de simulación de una manera de convertir alcohol natural en combustible de aviación.*

bioetanol, que se obtiene previamente de la conversión de residuos lignocelulósicos, para la producción de combustible de aviación renovable. La simulación se lleva a cabo en el software Aspen Plus V.10.0 y se evalúa en términos del costo total anual y las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas. Según los resultados, se obtiene 21.1

% de conversión a bioturbosina respecto al bioetanol de alimentación, lo que representa el 35.3 % de los productos generados. Por su parte, el 86.3 % del costo anual

total corresponde al del hidrógeno requerido. En lo que respecta a las emisiones de CO<sub>2</sub>, se tiene un ahorro anual estimado de 65 741.04 t debido a que los requerimientos eléctricos constituyen solo el 23.7 % de la energía generada por las turbinas acondicionadoras de las corrientes de proceso. De acuerdo con este análisis, el ATJ es una alternativa promisoría para la obtención de bioturbosina.

**Palabras clave:** bioturbosina, modelado de procesos, proceso ATJ, simulación de procesos.

## ABSTRACT

The energy dependence of mankind regarding fossil fuels has caused severe environmental damage; thus, alternative, clean and sustainable energy sources have been proposed and studied. This situation has been confirmed in 2020 due to the pandemic caused by COVID-19, wherein the renewables energies have been identified as the only resilient source with low impact. In this sense, the transport sector, specifically aviation continues with the objective of reducing its CO<sub>2</sub> emissions for 2050, using as primary strategy the biojet fuel. One of the certified processes by the American Society for Testing and Materials to produce biojet fuel is the Alcohol to Jet process (ATJ), which uses alcohols from biomass sources as raw material. However, this process has been barely developed; for this reason, efforts should focus on strategies to reduce their production costs. Simulation models are useful tools to reach such objective. In this work, the modelling and simulation of the ATJ process to produce biojet fuel from bio-ethanol generated previously from lignocellulosic residues con-

version is presented. The process simulation is carried out in Aspen Plus V.10.0 software. This process is evaluated and analyzed by the total annual cost and CO<sub>2</sub> emissions counting. Results show that, 21.1% biojet fuel conversion is obtained, regarding to bio-ethanol feeding, which represented 35.3% of total obtained products. On the other hand, 86.3% of total anual cost is due to hydrogen. In regard to CO<sub>2</sub> emissions has been estimated an annual saving of 65 741.04 ton CO<sub>2</sub>, due to total power requirements being only 23.7% of electricity generated by the turbines, collocated to conditioning process streams. Based on this analysis, the ATJ process is a promissory option to produce biojet fuel.

**Keywords:** biojet fuel, process modeling, ATJ process, process simulation.

## INTRODUCCIÓN

Desde antes de 2019, el incremento en la demanda de energía de las sociedades modernas, las severas problemáticas ambientales causadas por el uso excesivo de combustibles fósiles, así como su pronosticado agotamiento, condujeron a la búsqueda de fuentes alternativas, limpias y sustentables. En 2020, debido al colapso de las economías y al cambio en el modo de vida ocasionado por la pandemia de covid-19, la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) identificó a las energías renovables como las únicas con demanda creciente, impulsada por su resiliencia y bajo impacto. Señaló, además, que la transición a estas debe estar al frente de los planes de recuperación económica [1].

En este sentido, el sector de aviación continúa con el objetivo de reducir considerablemente sus emisiones de CO<sub>2</sub> rumbo al 2050, al utilizar el combustible renovable como estrategia prioritaria [2]. Su producción está certificada por la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) a través de cinco rutas de procesamiento [3]; no obstante, los métodos HEFA (hidroprocesamiento de ésteres y ácidos grasos), Fischer-Tropsch (FT) y ATJ (alcohol a combustible de aviación) son los que presentan mayor desarrollo comercial [3, 4]. Es importante señalar que el ATJ es el único cuyas zonas reactivas han sido previamente examinadas a escala industrial como parte de otros procesos químicos [5]; sin embargo, en conjunto con la producción de bioturbosina a partir de materia prima renovable, solo las compañías privadas, como Byogy Renewables Inc. y Gevo Inc., lo han comercializado [5]. Los insumos para la obtención de bioturbosina a partir del ATJ son alcoholes como el metanol, etanol, isobutanol y otros de cadenas largas que se extraen de biomasa lignocelulósica, azúcares y almidones [6].

En aras de reducir los costos de producción, es necesario contar con modelos de simulación. Por ello, en este trabajo se empleó el simulador Aspen Plus V.10.0 para

presentar el modelado y la simulación del ATJ para la producción de bioturbosina a partir de bioetanol obtenido de residuos lignocelulósicos. Este proceso se evaluó en términos económicos y de emisiones de CO<sub>2</sub>. Cabe destacar que este trabajo no describe la ruta de obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos.

## MODELADO DEL PROCESO ATJ

El efluente de un reactor de fermentación de residuos lignocelulósicos, el cual se somete a etapas previas de concentración y separación, es la fuente de alimentación del ATJ; esta corriente contiene 257 673 kg/h de etanol con trazas de glicerol, agua y amoníaco. El proceso consta de tres etapas reactivas: deshidratación, oligomerización e hidrogenación, y una de separación por destilación. En la Figura 1 se presenta el diseño conceptual.

En la primera etapa reactiva, el etanol se deshidrata a 450 °C, 11.4 bar y una corriente de vapor saturado para alcanzar 99.5 % de conversión a etileno [7]. El etileno producido se incorpora a la segunda etapa y se oligomeriza a 120 °C y 35 bar [8]. Las reacciones junto con sus datos de conversión se presentan en las Tablas 1 y 2 [6].

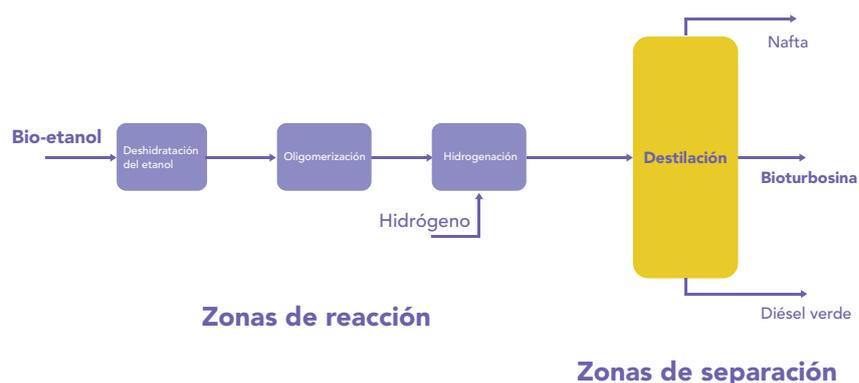


Figura 1. Diseño conceptual del proceso ATJ.



Posteriormente, los alquenos se hidrogenan a 100 °C y 15 bar, utilizando una corriente de hidrógeno hasta alcanzar el 99 % de conversión [9]. Las reacciones de hidrogenación se presentan en la Tabla 3 [6]. El efluente de hidrocarburos de la tercera zona es separado en un tren de destilación compuesto por dos columnas para separar las naftas (C4-C7), la bioturbosina (C8-C16) y el diésel verde (C17-C20).

### SIMULACIÓN DEL PROCESO ATJ

La simulación se realiza en el software Aspen Plus V.10.0. El efluente de alimentación, que contiene 98.15 % en peso de etanol, se introduce a 28 °C y 1 bar de presión y se ajusta a las condiciones de operación del reactor de deshidratación. El acondicionamiento consiste en elevar la presión a 11.4 bar mediante la bomba PUMP-1 (módulo *Pump*) y la temperatura hasta 450 °C en el intercambiador de calor EX-1, (módulo *HeatX*). De acuerdo con las condiciones operativas descritas en la sección anterior, así como los datos presentados en las Tablas 1, 2 y 3, la simulación de las tres zonas reactivas se lleva a cabo en el módulo RStoic, en el que se nombra R-DESH, R-OLIGOM y R-HIDROG a cada reactor, respectivamente.

Es preciso señalar que el etileno obtenido del reactor R-DESH debe ser purificado de trazas de etanol y productos secundarios generados. La purificación se logra disminuyendo la presión hasta 1 bar en la turbina TURBI-1 (módulo *Comp*), seguido de lo cual se alimenta a una columna de destilación parcial vapor-líquido simulada con el módulo *RadFrac* y diseñada con 14 etapas para alcanzar el 99 % de recuperación de etileno. La corriente de etileno purificada se adecúa a las condiciones operativas del

Tabla 1. Reacciones y datos de conversión de la etapa de deshidratación [6].

REACCIONES	CONVERSIÓN	REACTIVO DE REFERENCIA
$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	0.988	Etanol
$2C_2H_6O \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	0.00052	
$C_2H_6O \rightarrow (C_2H_4O) + H_2$	0.002	

Tabla 2. Reacciones y datos de conversión del reactor de oligomerización [6].

REACCIÓN	CONVERSIÓN	REACTIVO DE REFERENCIA
$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	0.318513	Etileno
$2.5C_2H_4 \rightarrow C_5H_{10}$	0.00150578	
$3C_2H_4 \rightarrow C_6H_{12}$	0.235531	
$3.5C_2H_4 \rightarrow C_7H_{14}$	0.00150578	
$4C_2H_4 \rightarrow C_8H_{16}$	0.180146	
$4.5C_2H_4 \rightarrow C_9H_{18}$	0.00150578	
$5C_2H_4 \rightarrow C_{10}H_{20}$	0.042545	
$5.5C_2H_4 \rightarrow C_{11}H_{22}$	0.00150578	
$6C_2H_4 \rightarrow C_{12}H_{24}$	0.042545	
$7C_2H_4 \rightarrow C_{14}H_{28}$	0.042545	
$7.5C_2H_4 \rightarrow C_{15}H_{30}$	0.00150578	
$8C_2H_4 \rightarrow C_{16}H_{32}$	0.042545	
$8.5C_2H_4 \rightarrow C_{17}H_{34}$	0.00150578	
$9C_2H_4 \rightarrow C_{18}H_{36}$	0.042545	
$9.5C_2H_4 \rightarrow C_{19}H_{38}$	0.00150578	
$10C_2H_4 \rightarrow C_{20}H_{40}$	0.042545	

reactor R-OLIGOM mediante el compresor COMP-1 (módulo *Compr*) y el intercambiador EX-2. La corriente de salida del R-OLIGOM se mezcla con la corriente de hidrógeno, previamente acondicionada en el COMP-2 y el intercambiador EX-3, antes de introducirlas al reactor R-HIDROG.

La presión del efluente del reactor de hidrogenación se reduce hasta 1 bar mediante la turbina TURB-2 antes de incorporarlo al tren de separación con dos columnas de destilación, las cuales se simulan en el módulo *RadFrac*: COL-1, con 42 etapas; y COL-2, con 85.

Tabla 3. Reacciones y datos de conversión del reactor de hidrogenación [6].

REACCIONES	CONVERSIÓN	REACTIVO DE REFERENCIA
$C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	0.99	n-Buteno
$C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$		n-Penteno
$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$		n-Hexeno
$C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$		n-Hepteno
$C_8H_{16} + H_2 \rightarrow C_8H_{18}$		n-Octeno
$C_9H_{18} + H_2 \rightarrow C_9H_{20}$		n-Noneno
$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$		n-Deceno
$C_{11}H_{22} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24}$		n-Undeceno
$C_{12}H_{24} + H_2 \rightarrow C_{12}H_{26}$		n-Dodeceno
$C_{14}H_{28} + H_2 \rightarrow C_{14}H_{30}$		n-Tetradeceno
$C_{15}H_{30} + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32}$		n-Pentadeceno
$C_{16}H_{32} + H_2 \rightarrow C_{16}H_{34}$		n-Hexadeceno
$C_{17}H_{34} + H_2 \rightarrow C_{17}H_{36}$		n-Heptadeceno
$C_{18}H_{36} + H_2 \rightarrow C_{18}H_{38}$		n-Octadeceno
$C_{19}H_{38} + H_2 \rightarrow C_{19}H_{40}$		n-Nonadeceno
$C_{20}H_{40} + H_2 \rightarrow C_{20}H_{42}$	n-Eicoseno	

El diseño de las columnas fue realizado mediante los métodos cortos para alcanzar el 99 % de recuperación de los componentes clave en cada corte. Los modelos termodinámicos que se utilizaron para el modelado de las zonas reactivas y la zona de separación fueron los de Peng-Robinson y BK10, respectivamente [5,10]. En la Figura 2 se presenta el diagrama de flujo del ATJ simulado en Aspen Plus.

## EVALUACIÓN ECONÓMICA Y AMBIENTAL

La evaluación económica se llevó a cabo mediante la estimación del costo total anual (TAC, por sus siglas en inglés), es decir, la suma del costo de operación anual (COP) y del costo de capital anualizado (CCA), tal como se muestra en la Ecuación 1.

$$TAC = C_{OP} + C_{CA} \quad (1)$$

El COP es la adición del costo de las utilidades (vapor, agua de enfriamiento, hidrógeno, electricidad) de la materia prima y de

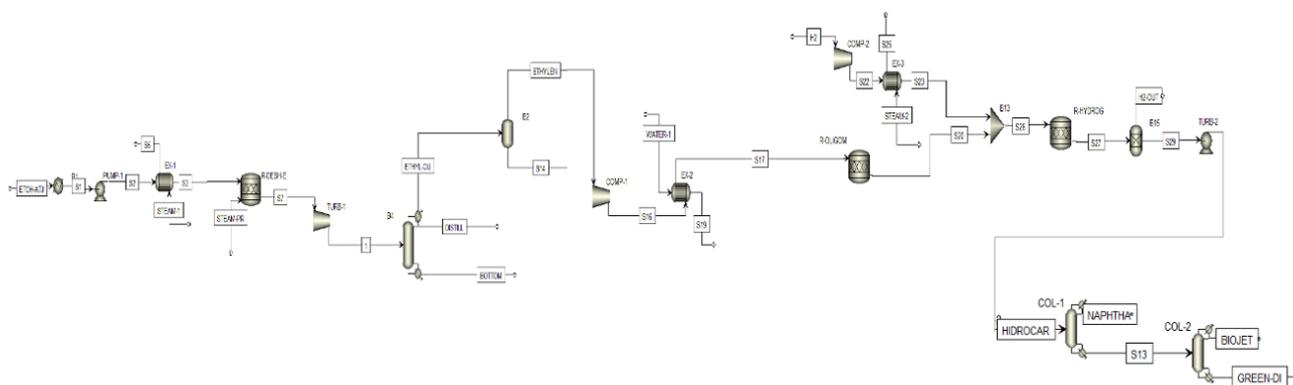


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso ATJ.



otros insumos requeridos. En este caso, se consideró que el efluente de bioetanol empleado como materia prima es libre de costo ya que proviene de un proceso de fermentación dentro de un esquema de aprovechamiento integral. Asimismo, no se cuenta con otros insumos adicionales.

Por otro lado, el cca se define como el costo del equipo de proceso. Se calcula por medio de Aspen Economics V.10.0, al que se añadieron 18 % debido a contingencias e impuestos de instalación (A1), así como 61 % por gastos de mantenimiento de los equipos (A2) [11]. La anualización del costo de capital se realiza considerando que el tiempo de retorno de la inversión es de 5 años [6].

La evaluación ambiental se realizó a través del conteo de las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en la producción del vapor y la electricidad requeridos. En el caso del primero, es preciso conocer la temperatura, la presión, el nivel de saturación y la cantidad requeridos, aplicando la metodología reportada en [12] con la premisa de que una caldera de gas natural cuenta con un factor de emisión de 2.15 kg CO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>. Respecto a las emisiones generadas por kW de electricidad, se considera un factor estimado de 0.166 kg CO<sub>2</sub>/kWh de acuerdo con las actividades productivas de México [6].

## RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados tras el modelado y simulación del proceso ATJ para la obtención de bioturbosina a partir de bioetanol extraído de residuos lignocelulósicos. Conforme a los datos de la simulación de la corriente de hidrocarburos

de la última zona reactiva, 56.16 % corresponden a naftas, 35.13 % a bioturbosina y 8.72 % a diésel verde; esto implica una conversión a bioturbosina respecto del bioetanol alimentado de 21.1 %. En la Tabla 4 se presenta la distribución de compuestos producidos.

Por otro lado, los requerimientos de energía eléctrica de bombas y compresores representan el 25.8 % de la electricidad generada por las turbinas acondicionadoras de las corrientes de proceso, por lo que

el 74.2 % restante se dispone para su venta, un valor negativo en la estimación del TAC. En la Tabla 5 se observa que el costo del hidrógeno y del agua de enfriamiento, los cuales representan el 83.16 % y el 17.79 % respectivamente, son los principales factores que alteran los valores de este indicador. Por su parte, el costo de los equipos solamente alcanza el 0.81 %. En lo referente a la evaluación ambiental, el conteo de emisiones causadas por los requerimientos de vapor y agua de enfriamiento se presenta en la Tabla 6.

Tabla 4. Distribución de productos obtenidos en el proceso ATJ.

COMPONENTE	PRODUCTO	FLUJO MÁSICO (KG/H)
C <sub>4</sub>	Naftas	87 026.77
C <sub>5</sub>		
C <sub>6</sub>		
C <sub>7</sub>		
C <sub>4</sub> -alqueno		
C <sub>5</sub> -alqueno		
C <sub>6</sub> -alqueno		
C <sub>7</sub> -alqueno	Bioturbosina	54 434.61
C <sub>8</sub>		
C <sub>9</sub>		
C <sub>10</sub>		
C <sub>11</sub>		
C <sub>12</sub>		
C <sub>14</sub>		
C <sub>15</sub>		
C <sub>16</sub>		
C <sub>8</sub> -alqueno		
C <sub>9</sub> -alqueno		
C <sub>10</sub> -alqueno		
C <sub>11</sub> -alqueno		
C <sub>12</sub> -alqueno		
C <sub>14</sub> -alqueno		
C <sub>15</sub> -alqueno		
C <sub>16</sub> -alqueno	Diésel verde	13 511.11
C <sub>17</sub>		
C <sub>18</sub>		
C <sub>19</sub>		
C <sub>20</sub>		
C <sub>17</sub> -alqueno		
C <sub>18</sub> -alqueno		
C <sub>19</sub> -alqueno		
C <sub>20</sub> -alqueno		

Tabla 5. Estimación del TAC del proceso ATJ.

TAC (\$USD/AÑO)	
<b>COSTO DE CAPITAL</b>	
Equipos (\$USD)	\$ 16 912 956.53
A1 (\$USD)	\$ 3 044 332.18
A2 (\$USD)	\$ 10 316 903.48
CCA	\$ 6 054 838.44
<b>COSTO DE OPERACIÓN</b>	
Hidrógeno	\$ 625 225 014.00
Vapor	\$ 16 483 304.80
Agua de enfriamiento	\$ 133 760 664.74
Electricidad	-\$ 29 702 277.58
TAC	\$ 751 821 544.40

Tabla 6. Estimación de emisiones de CO<sub>2</sub> del proceso ATJ.

MTON CO <sub>2</sub> /AÑO	
Requerimientos de vapor	966.05

Solo se muestran las emisiones causadas por el vapor, ya que, gracias a la generación de energía eléctrica por las turbinas acondicionadoras de las corrientes de proceso, se tiene un ahorro anual estimado de 65 741.04 t de CO<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado el modelado, la simulación y la evaluación del proceso ATJ para la producción de bioturbosina considerando como materia prima bioetanol producido a partir de residuos lignocelulósicos. Según los resultados de simulación, se obtuvo 21.1 % de conversión a bioturbosina respecto al bioetanol sometido al proceso; esta cifra representa a su vez el 35.13 % de los productos obtenidos. Por otro lado, los requerimientos de electricidad de bombas y compresores conforman el 25.8 % de la electricidad generada por las turbinas acondicionadoras de las corrientes, lo que genera un ahorro de hasta 65 741.04 t de CO<sub>2</sub> por año. En lo que refiere al

TAC, el costo del hidrógeno es el principal factor que lo afecta, pues constituye el 83.16 % de su valor. De acuerdo con el análisis presentado tras la simulación del proceso ATJ, la obtención de bioturbosina a partir de este procedimiento es una opción promisoriosa si se utiliza bioetanol como producto intermediario de la conversión de la biomasa lignocelulósica.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Conacyt por el apoyo brindado mediante la estancia postdoctoral de Araceli Guadalupe Romero Izquierdo, así como al proyecto 292862. De igual manera se agradece el apoyo brindado por la Universidad Autónoma de Querétaro y la Universidad de Guanajuato.

## REFERENCIAS

- [1] IEA, "COVID-19-Topics-IEA", *International Energy Agency*, 2021.
- [2] K. Dube, G. Nhamo, y D. Chikodzi, "COVID-19 pandemic and

prospects for recovery of the global aviation industry", *J. Air Transp. Manag.*, vol. 92, 102022, 2021.

- [3] C. Gutiérrez Antonio, A. G. Romero Izquierdo, F. I. Gómez Castro, y S. Hernández, *Production Processes of Renewable Aviation Fuel*, Elsevier, 2021.
- [4] D. Chiaramonti, "Sustainable Aviation Fuels: the challenge of decarbonization", *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 1202-1207, 2019.
- [5] A. G. Romero Izquierdo, F. I. Gómez Castro, C. Gutiérrez Antonio, S. Hernández, y M. Errico, "Intensification of the alcohol-to-jet process to produce renewable aviation fuel", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 160, 108270, 2021.
- [6] A. G. Romero Izquierdo, "Diseño, modelado y simulación de un esquema de biorefinería para el aprovechamiento integral de mezclas de materias primas renovables", Universidad de Guanajuato, Tesis Doctoral, 2020.
- [7] M. Arvidsson, y B. Lundin, "Process integration study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic", Universidad Tecnológica Chalmers, Tesis de maestría, 2011.
- [8] J. Heveling, C. P. Nicolaidis, y M. S. Scurrill, "Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 173(1), pp. 1-9, 1998.
- [9] S. Moussa, M. A. Arribas, P. Concepción y A. Martínez, "Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance", *Catal. Today*, vol. 277, pp. 78-88, 2016.
- [10] E. Carlson, "Don't Gamble with Physical Properties for Simula-



tions", *Chem. Eng. Progress*, October, pp. 35-46, 1996.

- [11] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, J. A. Shaeiwitz y D. Bhattacharyya, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, Fourth Edition, Prentice Hall, 2012.
- [12] C. Gutiérrez Antonio, A. G. Romero Izquierdo, F. Israel Gómez Castro y S. Hernández, "Energy Integration of a Hydrotreatment Process for Sustainable Biojet Fuel Production", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55(29), pp. 8165-8175, 2016.

## MAPEO DEL ESPACIO PÚBLICO DE QUERÉTARO. INTERVENCIONES Y SU RELACIÓN CON LOS ESPACIOS REFERENTES

MAPPING THE PUBLIC SPACE OF QUERÉTARO. INTERVENTIONS AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE REFERRING SPACES

**Daniel García Casarrubias<sup>1\*</sup>**  
**Lorena Suarez Álvarez<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Querétaro*

*\* [daniel.garcia.casarrubias@uaq.mx](mailto:daniel.garcia.casarrubias@uaq.mx)*



## RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de las intervenciones y marcas sobre la ciudad de Querétaro. Ubica y registra todas las marcas, desde intervenciones sutiles como grafitis, hasta las que cambian el espacio en su totalidad. A su vez identifica la relación que existe entre la localización y naturaleza de las marcas en el espacio público y los lugares que son referentes en el mismo, ya sean sitios arquitectónicos con relevancia cultural o con alguna carga de autoridad. Finalmente se discute sobre la forma en que interactúan los usuarios de la zona con sus elementos, se vislumbran las dinámicas de poder y de apropiación como motivador de las intervenciones y sus consecuencias tanto para los usuarios como para los sujetos que intervienen. Entender las dinámicas que favorecen estas intervenciones permitirá crear políticas públicas que mejoren la convivencia en los espacios de uso común y que servirán a su vez como termómetro del sentir de la sociedad. Esta obra forma parte de una investigación de mayor alcance que busca identificar los elementos conductuales que

*El modo en que los individuos se apropian del espacio público a través de marcas e intervenciones constituye un medio para conocer el sentir de la sociedad en un punto geográfico determinado. ¿Qué piensan los grupos sociales respecto a su situación y respecto a otros grupos?*

puedan ser intervenidos para mejorar el uso del entorno en sintonía con contextos específicos.

**Palabras clave:** apropiación, caminabilidad, espacios públicos, espacios referentes, intervenciones, TEC.

## ABSTRACT

The objective of this work is to study the interventions and marks on the city of Querétaro. It locates and registers all the marks,

from subtle interventions such as graffiti, to those that change the space as a whole. It also identifies the relationship between the location and nature of the marks in the public space and the places that are referents in it, whether architectural sites with cultural relevance or with some kind of authority. Finally, the way in which the users of the area interact with its elements is discussed, the dynamics of power and appropriation as a motivator of the interventions and their consequences for both the users and the intervening subjects are glimpsed. Understanding the dynamics that favor these interventions will allow the creation of public policies that will improve coexistence in common use spaces and that will serve as a thermometer of society's feelings. This work is part of a larger research that seeks to identify the behavioral elements that can be intervened to improve the use of the environment in tune with specific contexts.

**Keywords:** appropriation, walkability, public spaces, referring spaces, interventions, TEC.

## INTRODUCCIÓN

La forma en que las personas se relacionan con los espacios públicos es una manifestación de sus propias condiciones. Las concepciones de libre acceso y autogobierno permiten que sucedan dinámicas dependientes de la psique y estados de ánimo de la sociedad, tanto de individuos como de colectivos [1].

Los usuarios convierten ciertas zonas en suyas a partir de un proceso de apropiación espacial [2]. Este consiste en que, a partir de mecanismos sociales, se lleguen

a crear distinciones en el área, respetando las normas y regulaciones vigentes y evidenciando características propias o de los grupos a los que pertenecen. La apropiación del territorio puede ser sutil, cuando las modificaciones del espacio y su uso son escasamente perceptibles para el resto de la comunidad; o intensa, cuando dichos cambios son evidentes y representan alteraciones importantes del espacio común.

La apropiación es una expresión de la identidad colectiva. El proceso por el que los sujetos generan las condiciones para expresar su pertenencia a un sitio ocurre en tres etapas:

1. Categorización, donde los individuos clasifican los elementos (vivos o inertes) y les asignan un sistema de valores.
2. Identificación, cuando el individuo se reconoce a sí mismo como portador de los sistemas de valores de un grupo de elementos. En esta etapa ocurre un proceso de resonancia donde las características de esos valores amplifican las acciones del sujeto y estas repercuten en los demás elementos.
3. Comparación social, los sujetos no solo identifican sistemas de valores ajenos a los propios en elementos, sino que también generan las condiciones para evitarlos, o suprimirlos [3].

La apropiación es en sí una manifestación de la tercera etapa de la identidad social. El sujeto altera el área, posiblemente con la intención de limitar el acceso a zonas específicas de uso público, o de

hacer constar las características de pertenencia de un grupo de la zona para provocar respuestas de los grupos que discrepan con sus sistemas de valores.

El espacio público es el punto geográfico donde interactúan los habitantes de un espacio y es un catalizador de la comunicación implícita entre los miembros de una comunidad [4]. En el entendido de Manuel Delgado, por un lado es el espacio donde surgen los conflictos urbanos, aunque en la mayoría de los casos existen fuerzas de un orden autoritario superior interesado en que tengan características deseables de seguridad y previsibilidad; por otro lado, quizás no completamente opuesto, están quienes usan el espacio y generan su propio lenguaje a distintos grados. La lucha entre estas visiones y el cómo se relacionan los sujetos está delimitada por las condiciones físicas morfológicas de ese plano cartesiano. El espacio público se convierte, bajo esta visión y como el resultado de un valor ideológico, en un sector donde se manifiestan diversas categorías abstractas civiles como la democracia, convivencia, ciudadanía, consenso y demás valores públicos centrales: un lugar en el que fluye una masa ordenada de seres libres e iguales, que lo utilizan para transitar, cumplir sus obligaciones sociales, satisfacer sus necesidades de esparcimiento y pasear despreocupados en un imaginario repleto de cortesías. Aquí corresponde expulsar o negar el acceso a los sujetos que no tengan la capacidad o el interés de seguir las normas sociales estipuladas [1].

La dinámica que podría interpretarse como favorable para las interacciones colectivas hoy se presenta como una reapro-

piación capitalista que beneficia a las minorías en el poder; son consecuencia visible de esto la conversión de sectores en parques temáticos, la gentrificación de centros históricos y la reconversión de barrios, entre otros fenómenos civiles. De este conflicto deriva cierto control de la zona por parte de las autoridades bajo la bandera del nuevo urbanismo, del mejoramiento de las condiciones y del aprovechamiento de los espacios.

El espacio público es el resultado del consenso de ideas de un grupo social y cumple con distintas obligaciones; a nivel superficial será aquel punto de intersección tanto para conocidos como para desconocidos, un lugar de convivencia admitida, pero cuya existencia proporciona un escenario a los desacuerdos o conflictos entre individuos y colectivos. A la vez se le adjudica la monumental tarea de confirmar la naturaleza igualitaria de los sistemas democráticos, es decir, procurar manifestaciones de consenso en relación de lo que es justo, deseable, democrático y, al mismo tiempo, una expresión de control de los habitantes sobre las autoridades, un desafío a los poderes [1].

Delgado identifica un supuesto escenario comunicacional donde los sujetos reconocen de manera automática y definen las pautas que los organizan, la forma en la que se articulan las disposiciones entre sí y en relación con los elementos de su entorno. Lo que se distingue en el espacio público no es un conjunto homogéneo de personas que actúan coordinadas, sino una confrontación basada en la dispersión, un conglomerado de acciones que se autogestiona: acontecimientos, agentes y contextos. El ingrediente principal de esta mez-



cla son las personas que concurren la zona, despojadas de sus características como miembros individuales y provistos de facultades para ejecutar una praxis operacional basada en el saber actuar [1].

Los usuarios cuentan con distintos medios para manifestar sus ideas, intereses y protestas. Uno de los principales consiste en realizar marcas en el espacio compartido, dejar evidencia de sus motivaciones e incluso exponer sus intereses a otros miembros de la comunidad. En este sentido, el anonimato de dichas marcas es uno de los elementos más distintivos de la dinámica social. La ubicación donde un usuario decide generar su marca responde a motivaciones personales o colectivas. El espacio público comprende un sinnúmero de elementos mobiliarios e inmobiliarios, cada uno con un simbolismo y uso muy particulares, por lo que la ubicación de una marca proporciona información respecto a cómo el sujeto interpreta el espacio y cuáles son sus intereses.

Aunque la forma en que los usuarios se manifiestan es muy variada, en particular en la ciudad de Querétaro, las marcas corresponden a un número limitado de técnicas. Principalmente se encuentran dentro de las siguientes categorías:

1. *In situ*. Se refiere a las marcas e intervenciones que se realizan en el lugar donde se plasman, dentro de esta categoría se encuentran los grafitis con aerosol, las pintas con tiza y los rayones con plumones de tinta indeleble.
2. *Ex situ*. Se refiere a la creación de la marca en un lugar ajeno a donde se colocará finalmente, son

comúnmente estampas o lonas impresas que se transportan al sitio final de intervención.

Otra característica del espacio público tiene que ver con el uso que las personas le dan. Por definición comprende espacios y zonas de tránsito de la población, mayoritariamente peatones. En este sentido no solo comprende los elementos tangibles en el espacio, también es un constructo mental de quienes lo usan y viven [5]. Entender cuál es el proceso individual de vivencia del espacio público es solo el primer paso para visualizar aquellas intervenciones no como una afrenta a lo social sino como un reflejo de lo social sobre lo construido. Las personas viven el espacio público a su propio modo; por tanto, todo comportamiento que lo modifica forma parte del espacio como elemento intangible.

El diseño puede incentivar o inhibir los recorridos peatonales. Espacios con características de alta caminabilidad propician el flujo de transeúntes y, por lo tanto, aumentan el número de interacciones que pueden ocurrir en una zona determinada. Asimismo, un espacio que cuente con características de poca caminabilidad tiene un efecto adverso y reduce las interacciones entre un viandante con otros y con su espacio.

La forma en la que los usuarios se desplazan en un espacio genera densidades en la aglomeración denominadas *flujos*. El estudio del flujo urbano permite identificar las condiciones que los favorecen, como pueden ser las morfologías de las calles o espacios llamativos, y reconocer inhibidores del tránsito peatonal, como factores

de cultura o seguridad. Es importante recalcar que está en constante transformación, ya sea por los cambios que provoca en el comportamiento ciudadano o por las condiciones externas que lo intervienen, por lo que su estudio es multifactorial y sistémico. La densidad del flujo influye de manera directa en el tipo y ubicación de las marcas. Uno de los principales motivadores de comportamiento al momento de crear una marca en el espacio público es la intención de que sea contemplada por un sector específico.

Por otra parte, los edificios, monumentos, plazas y parques, a pesar de ser elementos inherentes e inamovibles, cuentan con cargas culturales y sociales que les confieren un valor dentro de la psique colectiva a la que pertenecen. Este puede categorizarse de acuerdo con sus características de creación y uso. Los espacios referentes pueden ser:

1. De valor administrativo. Cubren alguna función de gobierno o representan algún grado de autoridad sobre la sociedad. Pueden ser edificios gubernamentales o monumentos.
2. De valor cultural. Corresponden a los valores que la sociedad ha adoptado como parte de su propio patrimonio o que han sido impuestos por alguna autoridad. En este sentido, podrían ser plazas con relevancia histórica o edificios que alberguen elementos histórico-culturales que la sociedad pueda identificar.
3. De valor religioso. Lugares dentro del espacio público que gozan de una carga

cultural específicamente relacionada con la práctica de alguna religión. La distinción de esta categoría nace del posible desacuerdo con su relevancia cultural por parte de una sección de la población.

Aquí acontecen procesos que excluyen sectores de la población; algunos normalizados, como la segregación directa o la gentrificación, y otros menos comunes, basados en la apropiación de los espacios por parte de entidades privadas inclinadas al clasismo. Las protestas contra estas dinámicas segregacionales a menudo evidencian la existencia de grupos sociales marginados en una zona determinada a través de herramientas como las marcas.

Los espacios son de los usuarios y no necesariamente de quien los administra. Evidenciar el uso del espacio público a través de imágenes, colores y símbolos es la forma más pura de apropiación; sin embargo, esta práctica, por su naturaleza disruptiva, sufre censura y escarnio. Las autoridades que los rigen buscan eliminar estas pruebas de uso para reafirmar su autoridad sobre dichos espacios aunque en esencia sean de uso libre.

La teoría de la ventana rota es un marco que intenta comprender las manipulaciones sobre elementos en el espacio en relación con sus características. El experimento demostró que el abandono de un elemento crea las condiciones para que otros elementos aledaños reflejen sus rasgos y sean objeto de intervenciones desfavorables. El ejercicio de investigación se basó en la colocación de un vehículo en un espacio de acceso público y se le dejó por un periodo de tiempo determinado sin que este sufriera

ningún perjuicio intencional. En una segunda etapa del experimento se rompió una ventana al vehículo y se estudió la reacción de los usuarios del espacio frente a ese fenómeno. El resultado fue un incremento considerable de intervenciones y daños al vehículo, demostrando que las características del espacio influyen en el comportamiento de los usuarios [6].

La configuración arquitectónica y urbana de la ciudad de Querétaro muestra evidencias de su evolución histórica. Alberga edificios y monumentos que abarcan desde el siglo XIV hasta la actualidad; la mezcla de los distintos periodos y vanguardias de sus edificios instituye entre sus calles una cronología representativa del país. Desde sus orígenes, la ciudad de Querétaro ha fungido como un centro de intercambios comerciales para incentivar las interacciones entre sus habitantes. A pesar de los esfuerzos por conservar su semblante histórico, los trazos urbanos se han modificado para satisfacer las exigencias de movilidad contemporáneas. Las calles, callejones y andadores permiten a los usuarios de la ciudad interactuar, no solo entre ellos, sino también con el mobiliario y la arquitectura del lugar, convirtiéndolo en lienzo de expresión para la sociedad queretana.

## METODOLOGÍA

La ciudad de Querétaro es la novena ciudad más grande de México y segunda por cercanía a la capital. Su relevancia comercial, cultural e histórica la coloca entre las más importantes del país. Esta ciudad concentra las interacciones comerciales de mayor relevancia en la región [1].

La geolocalización es la base del proceso para identificar las marcas

en el espacio público, cuyas características permiten intervenciones sobre las superficies expuestas a los transeúntes. La administración gubernamental de la ciudad de Querétaro ha evidenciado una brecha entre su construcción de origen y el uso que se le da en tiempos recientes. Mientras que la configuración del territorio puede ser motivada por el orden, marcando espacios delimitados para ciertos usos, la sociedad contemporánea usa estos espacios para expresarse. El pensamiento colectivo explica esta conducta, pues los pobladores poseen dos personalidades sociales: por un lado, son sujetos individuales cuyas acciones responden a sus propias necesidades y, por el otro, son sujetos colectivos; de esta segunda faceta desembocan las acciones sobre el espacio público que buscan visibilizar los procesos de apropiación y de pertenencia [8].

Este estudio consta de tres etapas:

4. Delimitación del espacio: donde se establece la zona geográfica en la que se realizará el estudio de campo.
5. Levantamiento de información: en este caso, la geolocalización de las marcas e intervenciones.
6. Estudio de la información: una interpretación objetiva de los datos para desembocar en conclusiones imparciales del fenómeno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### DELIMITACIÓN DEL ESPACIO

Se eligió la zona céntrica de la ciudad de Querétaro, conocida como el primer cuadro de la ciudad; comprende 18 calles, 2 avenidas y 54 cuadras en una extensión de 0.94 kilómetros cuadrados.



Esta zona geográfica abarcó el 62 % de las actividades comerciales, de acuerdo con datos del municipio de Querétaro en 2018. Cuenta con mayor afluencia peatonal, por tanto, en ella ocurre el mayor número de interacciones entre transeúntes y el espacio. Muestra características de usabilidad deseables para el estudio: dispone de áreas fácilmente accesibles, administración regida por autoridades electas y dinámicas que favorecen las intervenciones no reguladas.

El siguiente paso corresponde a las delimitaciones conceptuales. Ya que el espacio público abarca un sinnúmero de categorías, el estudio comprende solo aquellas zonas con exposición y alcance para los peatones, esto excluye superficies que requieran herramientas para su intervención (escaleras o rampas). Tras un recorrido de recolección de datos, las marcas se caracterizaron según la técnica utilizada, la ubicación y el propósito.

### TÉCNICAS

La mayoría de las intervenciones entra en la categoría de las estampas adheribles, frecuentemente de un tamaño menor a los diez centímetros cuadrados. Las dos principales formas de proceder responden a un criterio de oportunidad. Por un lado, los adheribles, dada su fabricación anticipada y menor tiempo de intervención, se sitúan en los lugares de mayor flujo peatonal. Por otro lado, las marcas que requieren un proceso laborioso, se destinan a espacios con menor flujo humano.

### PROPÓSITO

Los motivos de las intervenciones en el espacio se categorizaron de acuerdo con lo que se puede interpretar en cada una. Las categorías fueron:



Figura 1. Zona de estudio, primer cuadro de la Ciudad de Querétaro (2021).

**Marcas individuales:** aquellas que funcionan como firma de un autor o de un grupo social, generalmente representadas por una imagen que se repite sin alteraciones en distintos lugares.

**Marcas comerciales:** aquellas que representan la identidad de una firma comercial. Aunque pueden ser parte de campañas publicitarias, también podrían reflejar una apropiación por parte de algún sector de la población; sin embargo, para fines de este estudio, constituyen una categoría independiente.

**Marcas de protesta:** a diferencia de las categorías pasadas, su contenido o morfología corresponde a símbolos asociados con la denuncia social. Se localizan generalmente cerca de las instituciones de gobierno.

### MAPEO DE LOS ESPACIOS REFERENTES

Existe una gran cantidad de edificios, plazas y monumentos significativos para la sociedad queretana;

algunos de ellos son símbolo de los niveles gubernamentales de autoridad: federal, estatal, municipal y local. Además, hay puntos geográficos con relevancia cultural o religiosa que comparten la calle con los peatones; por tal motivo, son objeto de intervenciones y marcas.

Es necesario ubicar estos espacios referentes y categorizarlos para identificar la relación entre el significado de estos puntos y la intencionalidad de generar marcas en o cerca de ellos. Finalmente, resulta esencial averiguar y comprobar si los espacios con algún grado de carga simbólica son más susceptibles a la contraintervención, es decir, a la eliminación de las marcas con las que los señalan.

### ESTUDIO DEL ESPACIO

Una vez realizado el levantamiento de información, se procedió a la síntesis. Se crearon los cuatro mapas que exponen lo que acontece en los espacios públicos.

La Figura 2 muestra cómo algunas zonas concentran las intervenciones individuales y cómo las marcas comerciales se exhiben en ciertas secciones; finalmente, se aprecia la concentración de las marcas e intervenciones de protesta en otros sectores.

Para la realización de este mapa se hizo una documentación fotográfica de las calles, avenidas y callejones dentro de la zona de estudio; se capturaron imágenes de cada lugar con alguna marca cuyo origen difiriera de la creación del espacio. Este proceso tomó desde el 28 de febrero del 2021 al 14 de marzo del 2021. Durante esta visita a campo acaecieron distintas manifestaciones en el espacio público que incrementaron las marcas en el área de trabajo, sobre todo aquellas con carácter de protesta; de esta alteración de los datos surge el interés por la categorización de las marcas. Fueron consideradas como marcas e intervenciones todas aquellas expresiones creadas sin invadir propiedad privada; esto excluye las encontradas en espacios interiores y lugares restringidos.

Para la interpretación se cotejó la información obtenida con iconografía conocida. Algunas marcas presentaron características similares a iconografía comercial y colectiva, es decir, logotipos y escudos de dominio popular. Por otra parte, las categorizadas como de protesta mostraron símbolos o textos presentes en diversas consignas sociales, en su mayoría, las asociadas al movimiento feminista. El estudio se desplegó durante el periodo más activo de colectivos feministas.

La localización de estas áreas corresponde a procesos históricos y culturales de la evolución de la ciudad de Querétaro y en la mayoría de los casos su ubicación ha per-

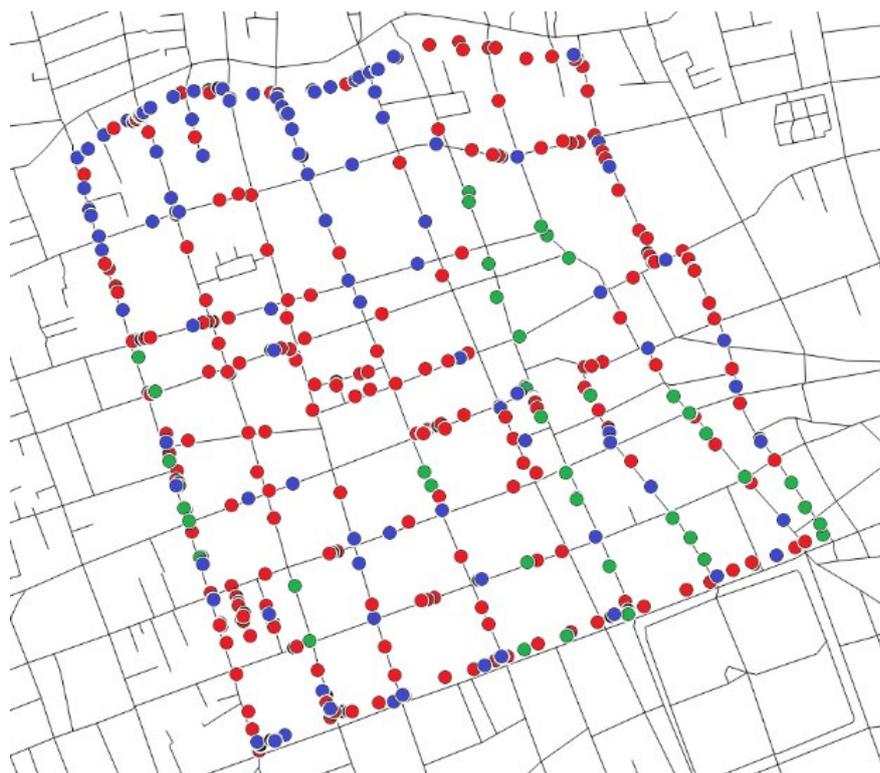


Figura 2. Mapa de intervenciones en el espacio público en la zona de estudio. Verde: protesta; Rojo: comercial; Azul: individual.



Figura 3. Localización de los espacios referentes por categorías. Verde: de autoridad; Azul: culturales; Violeta: religiosos.



manecido inalterada en los últimos cien años. Debido a que la naturaleza arquitectónica de los espacios referentes, en especial iglesias y templos, les confiere dimensiones variadas, el tamaño de las marcas en el mapa carece de escala.

Se consideraron como referentes aquellos edificios y monumentos con relevancia patrimonial ante la sociedad, esto incluyó iglesias y esculturas relacionadas con las creencias de la región. Esta clasificación también incluye aquellos espacios donde se comparten expresiones artísticas y eventos culturales, como plazas públicas y pabellones de libre acceso.

Se muestra en el tercer mapa la concentración de flujos peatonales: la densidad corresponde a valores del 0 al 10 según un conteo de los desplazamientos realizado cada 60 minutos. Es notoria la forma en que algunos espacios favorecen el tránsito peatonal y otros lo inhiben. El estudio de flujos se llevó a cabo durante un lapso sin festividades ni días feriados que pudieran influir el comportamiento peatonal de los usuarios comprendido entre el 28 de febrero del 2021 y el 13 de marzo del 2021, en 42 manzanas en un horario de las 9:00 am a las 7:00 pm.

Es evidente la influencia de los nodos del transporte público colectivo; ejemplo de ello son las mayores concentraciones de peatones en la zona sur. Por otra parte, en el centro del mapa se concentran las actividades de gobierno y comerciales, presentando flujos moderados y altos. La afluencia previamente mencionada también se debe a la cercanía de la zona escolar y la abundancia de paradas del transporte público, mientras que la parte céntrica concentra el mayor número de locales de interés para los peatones.

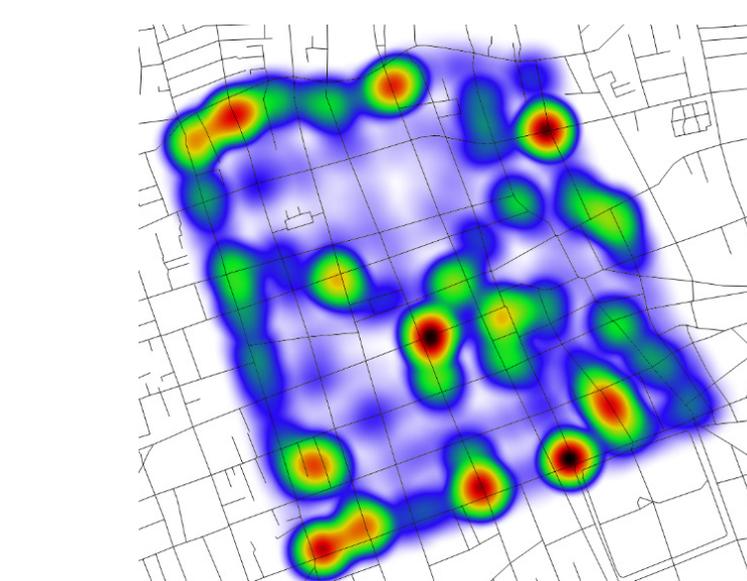


Figura 4. Densidad de flujo peatonal en zona de estudio. Blanco: nulo; Azul: bajo; Verde-Amarillo: moderado; Negro: elevado.

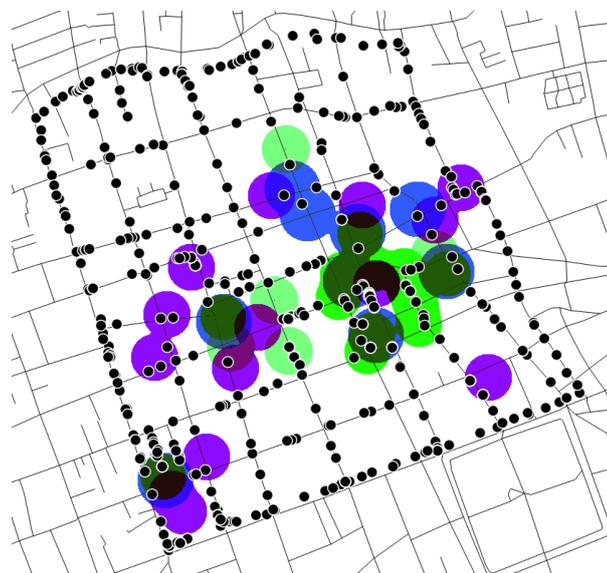


Figura 5. Comparación de localización de marcas y espacios referentes en la zona de estudio.

Al comparar la ubicación de las intervenciones y los espacios referentes son evidentes los comportamientos sociales relativos a la apropiación del espacio público. Se promediaron las distancias entre ambas, con el fin de graduar la influencia de estos espacios sobre la localización y la intención de realizar las marcas.

Las zonas de mayor concentración de marcas son aquellas que circundan los espacios referentes con criterio de autoridad; así

mismo, las áreas referentes de culto o religión presentaron una densa concentración de marcas.

## DISCUSIÓN

Se identifica una relación directa entre la localización de las marcas individuales y comerciales en el espacio público y la densidad de flujo; la ubicación responde al grado de exposición. Las primeras se concentran en las zonas donde los flujos peatonales son menos

denso, mientras las segundas se aglomeran según crece el flujo. Este fenómeno muestra el interés individual de una apropiación de los espacios más allá de la exposición de caracteres de identidad; en contraste, las marcas con características comerciales sugieren una intención de exposición. Finalmente, ninguna de estas dos primeras categorías parece guardar una relación directa con los espacios referentes.

No obstante, las marcas de protesta presentan un comportamiento distinto. Su ubicación, frecuencia y variedad de técnicas se concentraron en las cercanías y sobre los edificios y zonas referentes, principalmente en las de índole histórica. A su vez presentaron mayor incidencia en función del área. Este comportamiento responde simultáneamente a los paradigmas de visibilidad y apropiación de espacios. La motivación de este tipo de marcas está relacionada con la exposición y el flujo peatonal, por lo tanto, al tratar de identificar las variables y mapear el espacio se encontró poca o nula relación entre estas.

Si bien las marcas individuales y comerciales son realizadas con propósitos distintos, existieron áreas puntuales en el espacio de estudio donde coincidieron. La configuración de algunas zonas congregó ambas categorías, lo que demuestra que, si bien sus motivaciones pueden ser distintas, bajo algunas condiciones comparten criterios de selección.

La zona de estudio presenta localizaciones con mayor densidad de edificios referentes y espacios donde no existe arquitectura con esas características. La evolución natural de la zona centro de la ciudad de Querétaro ha favorecido

por mucho tiempo que los espacios ubicados al norte del primer cuadro no cuenten con arquitectura de relevancia cultural o gubernamental, mientras que la zona sur del centro histórico aglomera la mayor cantidad de iglesias, plazas y monumentos relevantes.

## CONCLUSIONES

Si bien los espacios referentes influyen en la ubicación de las marcas en el espacio público, no demostraron ser determinantes para su colocación. Los espacios referentes cuentan con características arquitectónicas que incentivan acciones de manifestación, como puede ser la falta de elementos de visibilidad, es decir, pocas ventanas o fachadas abiertas.

Las características arquitectónicas de los edificios en el sitio de estudio parecen influir en el flujo peatonal, es posible que la percepción de seguridad se vea afectada por las características de las fachadas de los edificios referentes. En su mayoría, estos edificios de culto o religión no cuentan con ventanas o espacios que aumenten la visibilidad en las calles. El flujo peatonal es la característica de mayor influencia al momento de identificar espacios con marcas en los sitios públicos, esto se debe al interés, propósitos y oportunidad que ofrecen las zonas con mayor afluencia peatonal.

## LA IMPORTANCIA DE ESTOS ESTUDIOS

En este trabajo se abordaron algunas teorías de comportamiento que permiten visualizar el modo y los motivos de ciertas acciones que ocurren en el espacio público. Las marcas e intervenciones son

prueba tangible de las acciones que suceden; su forma y ubicación permiten identificar aspectos del espacio público que promueven o inhiben acciones, sin embargo, estas marcas solo son una parte de las evidencias. También es necesario considerar la falta de marcas como evidencia de las acciones en el espacio público, en ocasiones derivada del interés de quienes gestionan estos espacios de eliminar las evidencias de su uso.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo y disposición de parte del núcleo docente del Doctorado en Innovación, tecnología y hábitat de la Facultad de Ingeniería en la Universidad Autónoma de Querétaro. Así como al CONACYT que sin su patrocinio no hubiera sido posible desarrollar la investigación en tiempo y forma.

## FUENTES DE FINANCIAMIENTO

El autor agradece el apoyo material proporcionado a partir de una beca de posgrado CONACYT, fondos que sirvieron para financiar la investigación y su divulgación.

## REFERENCIAS

- [1] Gobierno de México, "Reporte anual 2018", Gobernación, CDMX, 2018.
- [2] M. Delgado, *El espacio público como ideología*, Madrid: La Catarata, 2011.
- [3] H. Tajfel, "Social categorization and intergroup behaviour", *European Journal of Social Psychology*, 1971, pp. 149–177.
- [4] H. Tajfel, *Teoría de la identidad*, Chicago: Nelson Hall, 1986.



- [5] L. Wirth, "El urbanismo como modo de vida", *The American Journal of Sociology*, 1938.
- [6] H. Lefebvre, *La producción del espacio*, Paris: Anthropos, 1974.
- [7] J. Q. Wilson y G. L. Kelling, "Ventanas rotas", *The Atlantic Monthly*, 1982.
- [8] G. LeBon, *Psicología de las masas*, Paris: Le ersen, 1890.

## DISEÑO ESTRUCTURAL DE PROPUESTA DE LOSA MODULAR EN ARCO PARA CASAS HABITACIÓN

STRUCTURAL DESIGN OF A MODULAR ARCHED SLAB  
PROPOSAL FOR RESIDENTIAL HOUSING

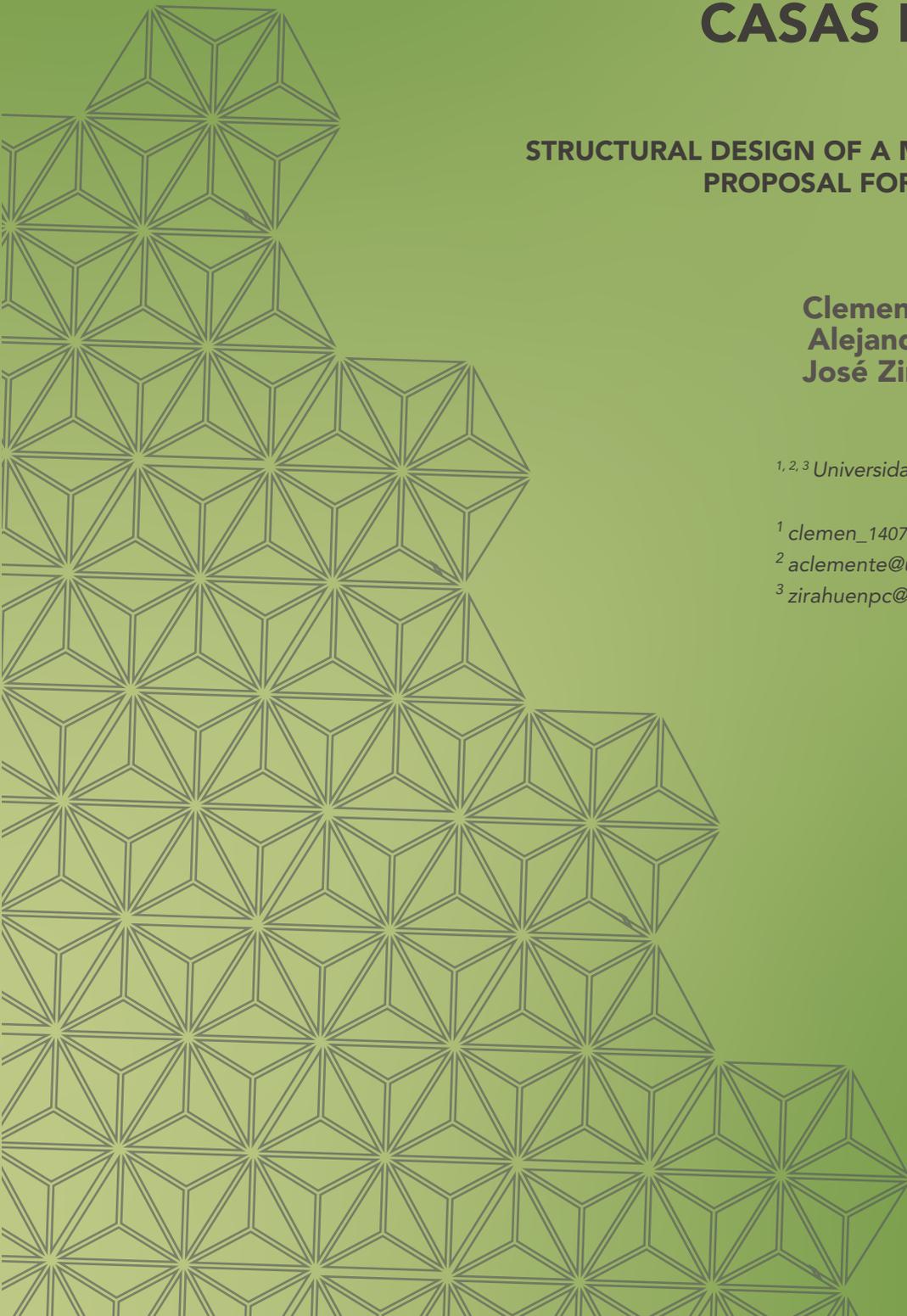
Clemente Gutiérrez Moreno<sup>1</sup>  
Alejandro Clemente Chávez<sup>2</sup>  
José Zirahuén Peña Campos<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> *Universidad Autónoma de Querétaro, México*

<sup>1</sup> *clemen\_1407@hotmail.com*

<sup>2</sup> *aclemente@uaq.mx*

<sup>3</sup> *zirahuenpc@gmail.com*





## RESUMEN

Según el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), el déficit actual de vivienda en México afecta aproximadamente al 34 % de la población. La explosión demográfica del país genera una demanda anual de 1 500 000 nuevas viviendas; sin embargo, no se satisface ni el 80 %, debido en gran parte al alto costo de construcción de los sistemas de techo. Este trabajo presenta un sistema de Losa Modular en Arco (LMA) para casas habitación que optimiza la firmeza estructural mediante el aprovechamiento de la ductilidad del acero, el cual mejorará el comportamiento del sistema ante cargas accidentales; todo ello está basado en criterios normativos.

**Palabras clave:** construcción, déficit de vivienda, estructuras, innovación, losas, optimización.

## ABSTRACT

According to the National Institute of Statistics and Geography (INEGI), the housing deficit in Mexico currently affects approximately 34 % of the population.

The country's population growth generates a demand for 1.5 million new households; however, not even 80 % of this demand is met, largely due to the expensiveness of building roof systems. This work presents a Modular Arched Slab (MSA) system

for residential houses that allows optimizing the structural performance by means of capitalizing on the ductility of steel to provide the system with a better behavior against accidental loads, all of it based on normative criteria.

**Keywords:** construction, housing deficit, structures, slabs, innovation, optimization.

## INTRODUCCIÓN

El Instituto Nacional de Estadística y Geografía [1] reporta que el déficit actual de vivienda afecta aproximadamente al 34 % de la población. En 2012, el déficit habitacional en México era de poco más de 15 millones de viviendas [2]; actualmente, la explosión demográfica genera una demanda anual de 1 500 000 nuevas viviendas; sin embargo, no se satisface ni el 80 %. Según estudios del Banco Interamericano de Desarrollo (BID) [3], este problema aqueja a toda América Latina y el Caribe: casi 59 millones de personas habitan una vivienda inadecuada. Las carencias de vivienda del país se agrupan en tres tipos: las privaciones de servicios básicos, el hacinamiento generalizado y la indisponibilidad de los materiales de construcción. Respecto a esta última, la mayoría de las viviendas, urbanas y rurales, está desprovista de techos de concreto, tabique, ladrillo o similares.

Una losa es una placa plana generalmente horizontal cuyas caras superior e inferior son paralelas o casi paralelas entre sí; en las construcciones, se utilizan para extender superficies planas. Puede estar apoyada en elementos estructurales de mampostería, concreto reforzado o acero, o de forma directa sobre el terreno [4]. Este trabajo desarrolló un sistema de losa modular en arco (LMA) con la intención de enfrentar la problemática del techado, atendiendo a los criterios normativos y la practicidad económica y de construcción.

*Este trabajo propone el diseño de una losa modular en arco para reducir los costos de construcción de viviendas y satisfacer la demanda de hogares cada vez más urgente.*

## MARCO TEÓRICO

### LOSA DE VIGUETA Y BOVEDILLA

Los sistemas de vigueta y bovedilla están constituidos por diversos elementos portantes: las viguetas de alma abierta o cerrada pretensada, las bovedillas como elementos aligerantes, las mallas electro-soldadas, las capas de compresión y el apuntalamiento provisional [5] (Figura 1). Este sistema es uno de los más utilizados en México debido su precio; no obstante, su desventaja es que depende de elementos prefabricados, de un exceso de mano de obra para su preparación y los acabados a menudo presentan agrietamientos en la unión de viguetas y bovedillas. [6] y [7] ensayaron sistemas de este tipo para evaluar su optimización y encontraron que, en condiciones reales, están expuestos a cargas mucho mayores que la reglamentada; por tal motivo, se podría diseñar un sistema optimizado que sustituya a este modelo, pues es muy popular y utilizado en la actualidad.

### LOSA MACIZA DE CONCRETO

Una losa de esta especie es un elemento plano, con sus superficies principales muy cercanas entre sí, conformada por concreto hidráulico y acero de refuerzo. Los inconvenientes de este sistema son su peso, necesidad de cimbra, la frecuencia de deflexiones en claros de más de 4 m y la cuantiosa mano de obra; además, dichos aspectos elevan el costo.

Este tipo de losa se elabora a base de una retícula de bloques huecos o sólidos; el espacio entre estos se rellena con concreto reforzado colado en el lugar [10] (Figura 3). Constituye un sistema de gran eficiencia estructural para

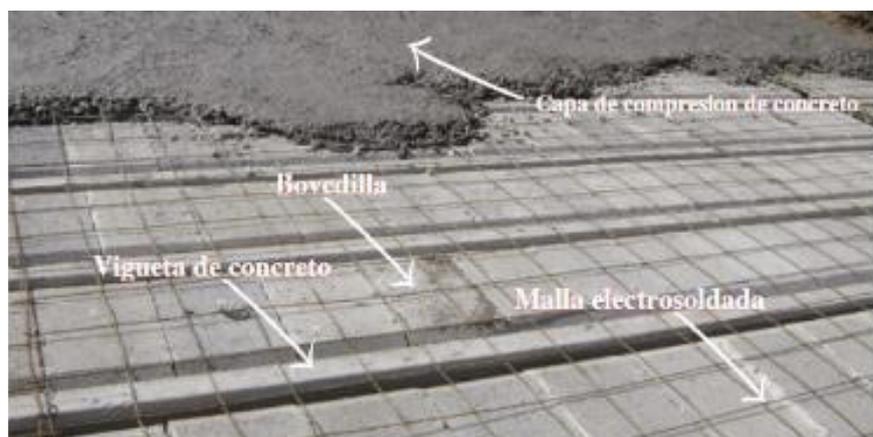


Figura 1. Sistema Vigueta y Bovedilla.

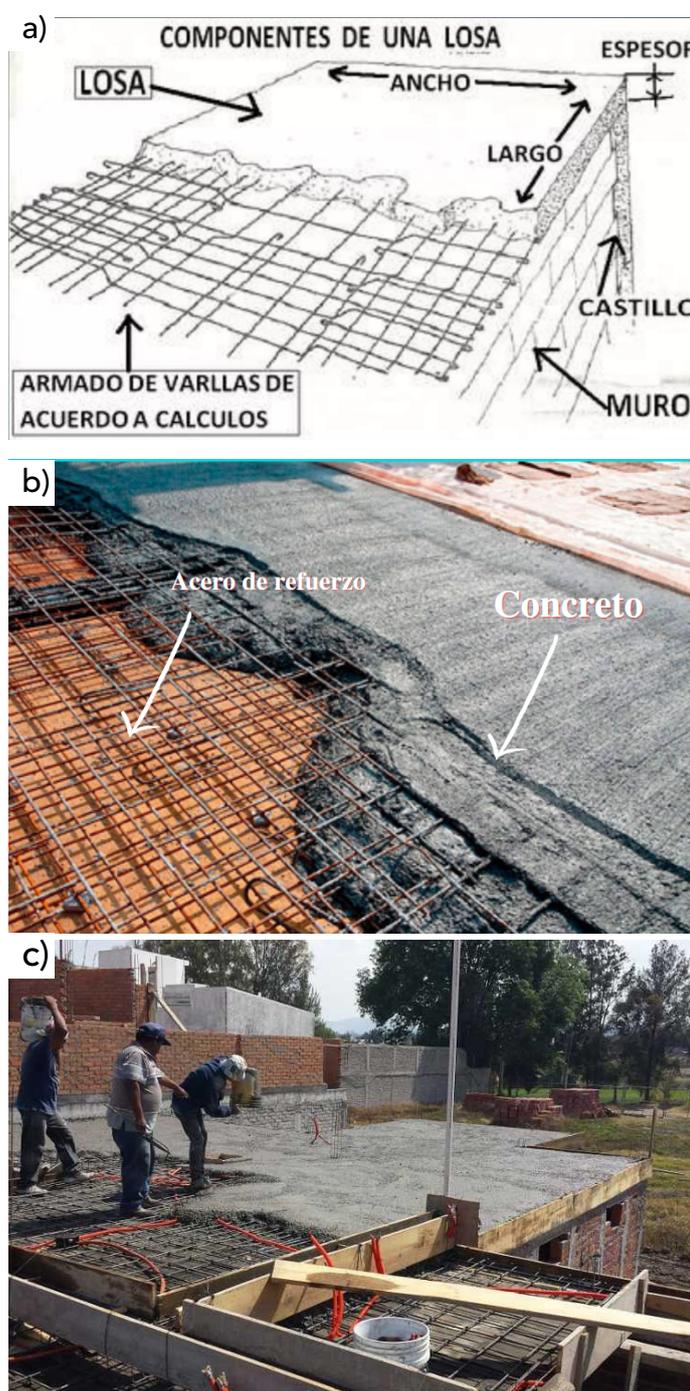


Figura 2. Losa maciza de concreto armado a) [8]; b) y c) [9]. Losa nervada o reticular.



Figura 3. Losa reticular.

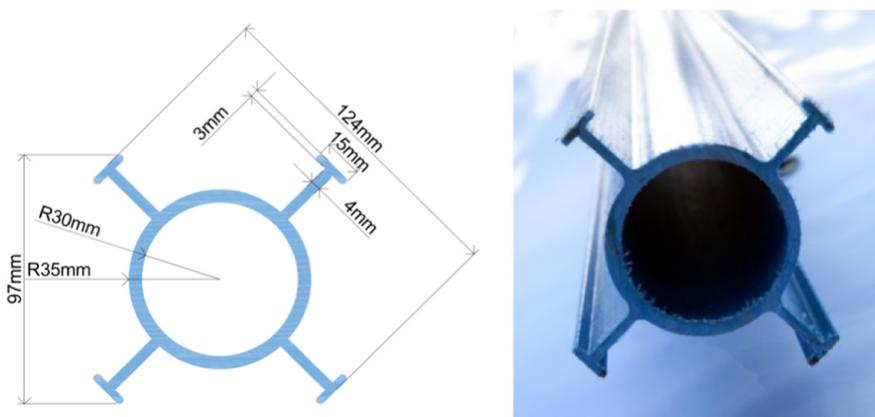


Figura 4. Tubo hueco de acero [12].

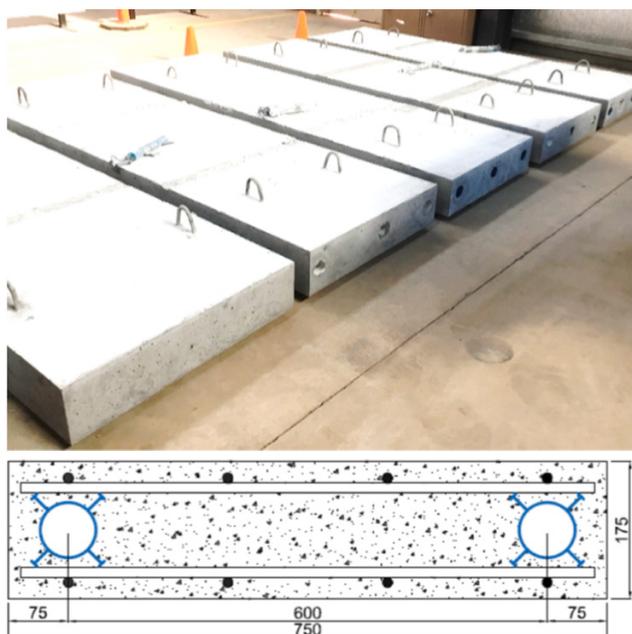


Figura 5. Sistema de refuerzo compuesto con tubos huecos [12].

cubrir claros amplios. Por otra parte, su proceso constructivo es mucho más costoso que las alternativas anteriores listadas para casas habitación, debido a los casetones y la mano de obra.

Con respecto a estos dos últimos sistemas, en el trabajo de Lee et al. [11], se probaron diferentes dosificaciones de los componentes para losas y vigas de mortero ligero reforzado, cuidando que el peso volumétrico de los morteros estuviera en el rango entre 1600 y 1800 kilogramos por metro cúbico. Los resultados ante las condiciones de carga preestablecidas fueron aceptables; además, se encontró un método de falla similar al del concreto reforzado. En suma, la optimización de sistemas de losas de entrepiso es de interés para la investigación en la actualidad.

### SISTEMA DE REFUERZO COMPUESTO CON TUBOS HUECOS (HOLLOW CRS)

Este sistema australiano busca disminuir la cantidad de concreto utilizado en la losa mediante un tubo de acero hueco que, además de aligerar el elemento, lo refuerza [12] (Figura 4).

El sistema probado es modular y prefabricado (Figura 5). Se aumentó la capacidad de carga del sistema en un 112 % y la rigidez en un 24 % en comparación con una losa maciza de concreto reforzado. Asimismo, se observó que estos tubos de refuerzo modifican la dirección de las grietas, alargando el punto de falla.

Al-Rubaye et al. [13] desarrollaron un sistema similar, donde se utilizan los mismos elementos, solo que los tubos están hechos de polímero reforzado con fibra de vidrio (GFRP, por sus siglas en inglés). Este logró reducir en 9 %

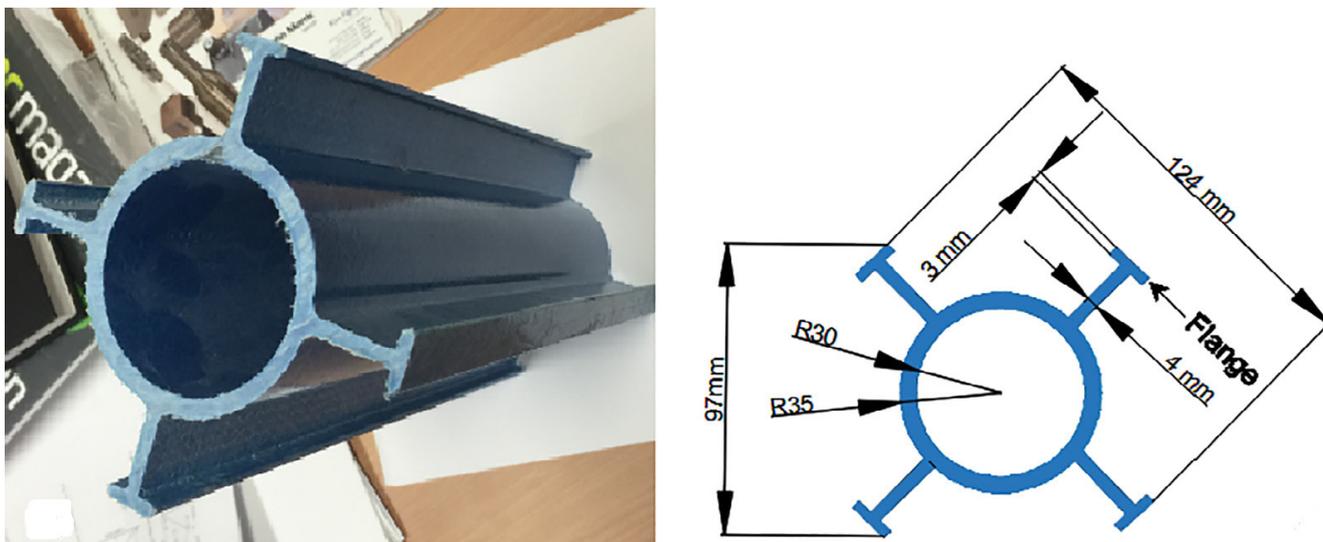


Figura 6. Tubo de polímero reforzado con fibra de vidrio [13].

el peso respecto a la losa maciza de concreto, incrementar la rigidez un 33 %, disminuir en un 24 % la pérdida de rigidez tras el agrietamiento del concreto y fortalecer la capacidad de carga en un 45 %. En la figura 6 podemos ver un ejemplo del tubo de polímero reforzado con fibra de vidrio; este material fue elegido debido a la similitud de su módulo de elasticidad con respecto al del acero.

#### LOSA CON VIGUETAS C DE METAL ROLADO EN FRÍO

Está formado por una capa de concreto sostenida por viguetas de acero rolado en frío tipo C (Figura 7). [14] probó diferentes muestras variando los conectores de cortante y el espesor del perfil tipo C en busca del mejor rendimiento ante las condiciones de carga de las normas correspondientes.

El objetivo de este trabajo fue comparar la manera en que se transmite la fuerza cortante entre los elementos de acero y el concreto, con diferentes disposiciones de los pernos de cortante. El resultado ofrece una comparación entre los diferentes especímenes, pero podemos destacar que varios

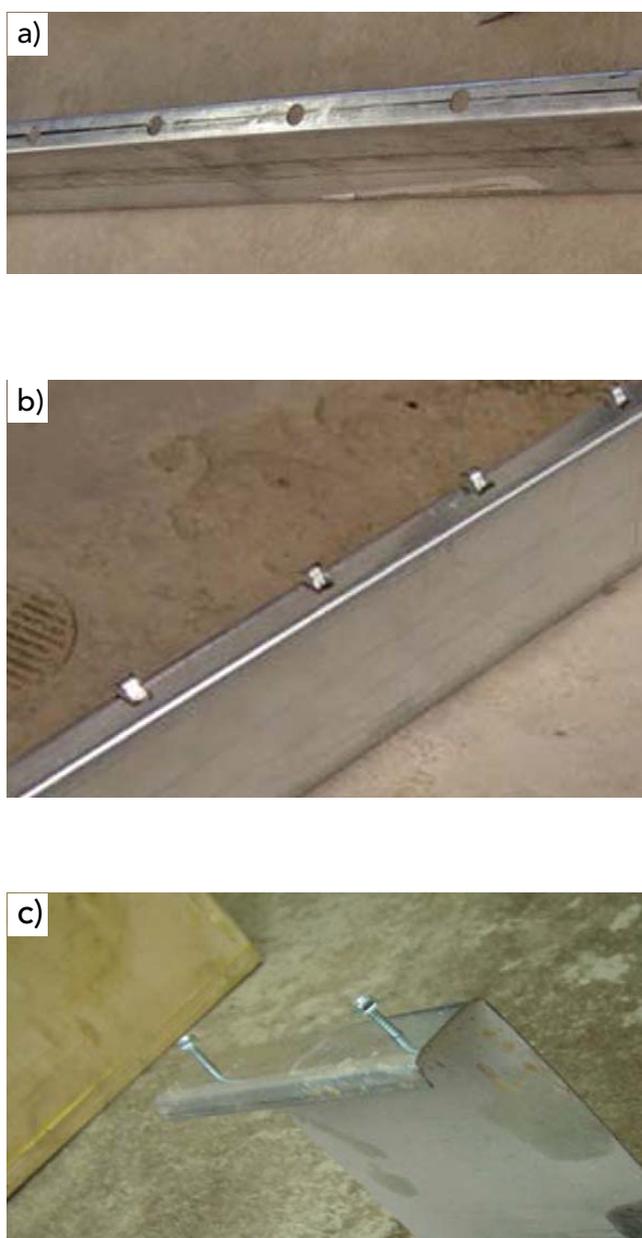
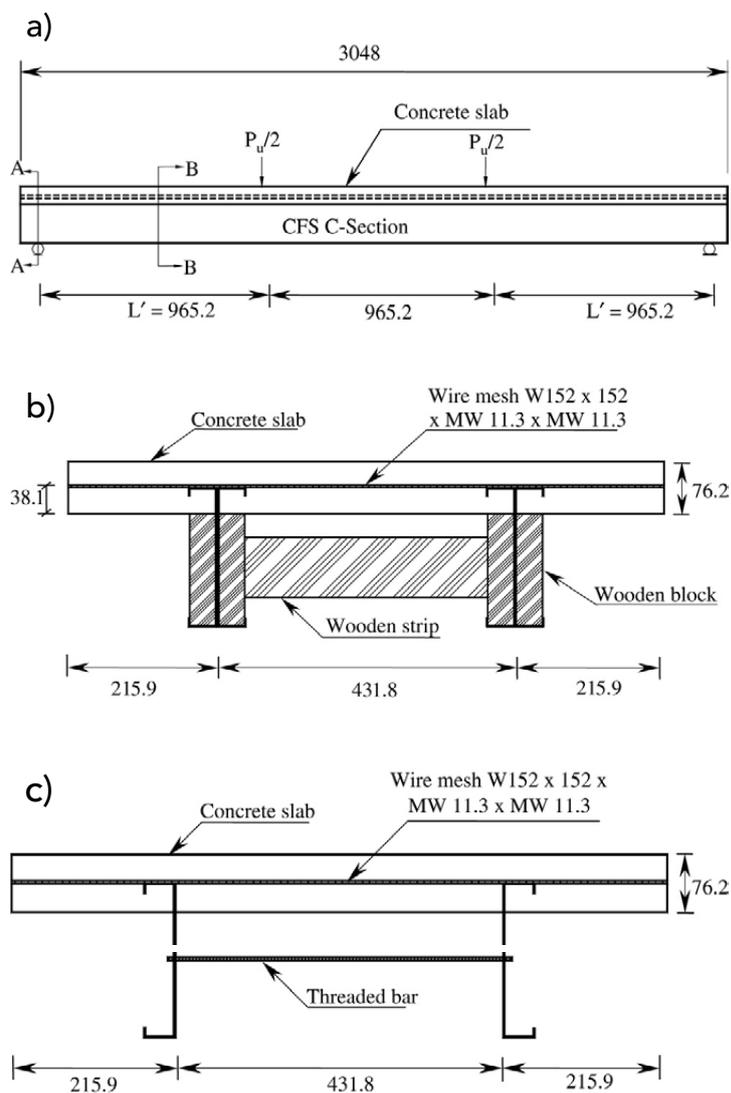


Figura 7. a) Agujeros preperforados, b) Tornillos auto perforantes, c) Pestañas prefabricadas dobladas.



, Figura 8. a) Alzado de muestra a escala real, b) Sección A-A, c) Sección B-B' [14].



Figura 9. Prueba de muestra a escala real [14].

sistemas de losa de entrepiso se encuentran en desarrollo.

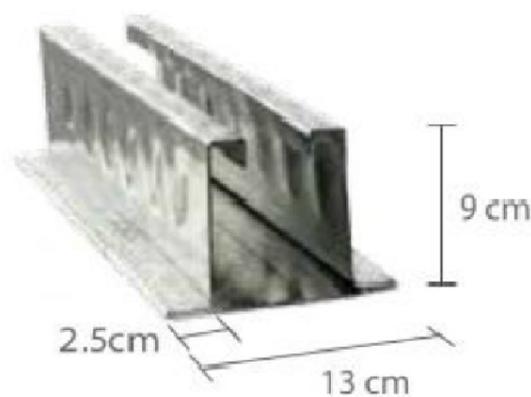
VIGACERO®

Creado en Perú en el 2014, es un ágil sistema de techo aligerado conformado por viguetas prefabricadas de acero estructural galvanizado y casetones de poliestireno expandido (EPS) de alta densidad. Su objetivo es emplear el poliestireno expandido de alta densidad para minimizar la cantidad de concreto y, en consecuencia, el peso de la losa [15].

Rivera Granados [16] realizó un ensayo a una losa de este tipo, donde se destaca una carga de rotura igual a 34 kilonewtons. Además, se modeló el sistema VIGACERO junto con uno convencional de viguetas de concreto en el software ETABS 2016; los resultados se muestran en la Figura 10. La comparación de estos datos con los parámetros estipulados por el Reglamento Nacional de Edificaciones de Perú (RNE 2009) conduce a pensar que el sistema llegaría a fallar a causa de los momentos flexionantes actuantes sobre él [17].

El Reglamento Nacional de Edificaciones de Perú indica que para el diseño de estructuras con sistema VIGACERO solo hay que agregar un factor de reducción al momento nominal. En el caso del cortante vertical, el diseño se hará como si se tratara de un elemento monolítico de la misma sección transversal [18]. Ninguno de los sistemas presenta ficha técnica sobre la eficiencia ni el comportamiento y modo de falla.

Por lo mencionado anteriormente, para promover el desarrollo de nuevos sistemas estructurales



a) sistema VIGACERO® b) viga de acero galvanizado [15].

Tabla 1. Resultados de modelación en ETABS 2016 del sistema VIGACERO [17]

RESUMEN DE RESULTADOS			
VIGACERO		CONVENCIONAL	
<b>DEFLEXIÓN</b>			
RNE 0.0086	Resul. 0.0175	RNE 0.0086	Resul. 0.0065
20.35 %		7.56 %	
<b>MOMENTOS</b>			
ØMn	Mu	ØMn	Mu
0.72	0.1204	0.252	0.0915
13.09 %		36.31 %	
<b>CORTANTES</b>			
ØVn	Vu	ØVn	Vu
0.98	0.3092	1.04	0.2119
31.55 %		20.38 %	

para la vivienda en los últimos años, la UAQ ha invertido en la investigación de tecnologías para la construcción de vivienda (p. ej., creación del centro de tecnologías para la vivienda CETEVI 2017-2020) a la par con algunos trabajos desarrollados en sistemas de losa [7], [19].

La propuesta de LMA se sustenta en las siguientes características:

- Modulable
- Estructuralmente eficiente
- Fácil y rápidamente ejecutable
- Económico
- Fabricado con materiales comerciales
- Ligero
- Prefabricado
- Montable sin maquinaria pesada
- Armable sin mano de obra ni equipo especializados
- Dúctil antes del colapso.

## METODOLOGÍA

El diseño del sistema LMA está enfocado a casas habitación cuyos claros libres más grandes son en promedio de 3.5 m de centro a centro. La geometría propuesta se muestra en la Tabla 1; se aprecia que está constituida de perfiles de acero PTR de 1" × 1", redondo liso de 1/4" y varillas de 3/8".

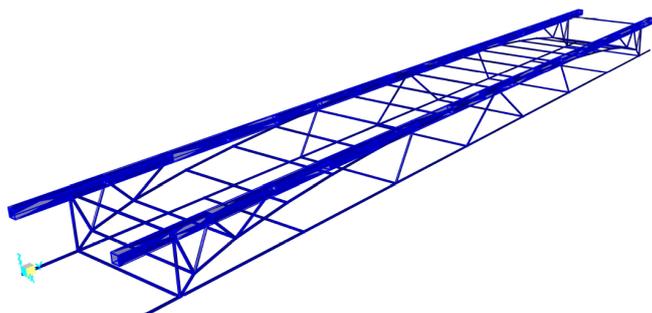
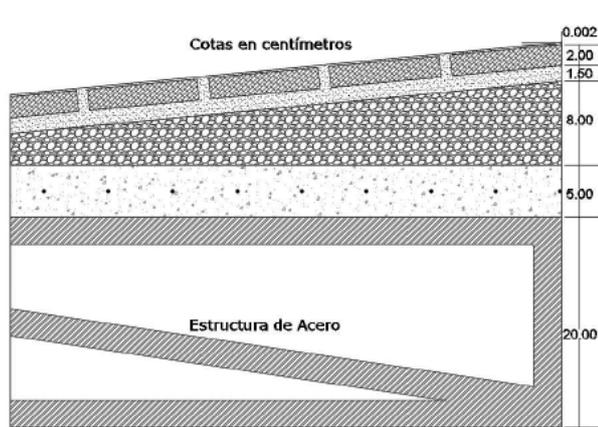


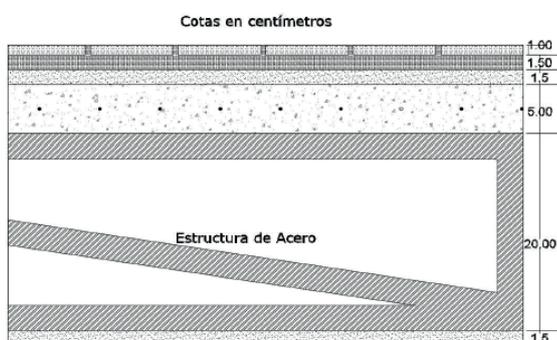
Figura 11. Propuesta de módulo para losa.

Los estados de cargas a soportar en el sistema LMA utilizados para modelar el sistema aparecen en las Figuras 12 y 13.



ESTADO DE CARGAS LOSA AZOTEAS			
ELEMENTO	ESPESOR (M)	KG/M	KG/M
Impermeabilizante			5
Ladrillo	0.02	1500	30
Mortero	0.015	2100	32
Enrollado tezontle	0.08	1600	128
Capa compresión concreto	0.011	2400	264
Armadura módulo	0.2		28
Mortero aplanado	0.02	2100	42
Aumentos por reglamento: capa superior			20
Aumentos por reglamento: capa inferior			20
		CM	569
		CM MAX	100

Figura 12. Estado de cargas de la losa de azotea.



ESTADO DE CARGAS LOSA ENTREPISO			
ELEMENTO	ESPESOR (M)	KG/M <sup>3</sup>	KG/M <sup>2</sup>
Loseta cerámica	0.01	2300	23
Pegapiso	0.015	2100	32
Mortero	0.015	2100	32
Capa de compresión de concreto	0.11	2400	264
Armadura del módulo	0.2		28
Mortero de aplanado	0.02	2100	42
Aumentos por reglamento: capa superior			20
Aumentos por reglamento: capa inferior			20
		CM	460.4243829
		CM MAX	190
		Combinación 1.3 cm + 1.5 cv	884

Figura 13. Estado de cargas de la losa de entrepiso.

La modelación para el análisis estructural se hizo en Structural Analysis Program SAP2000, como se muestra en la Figura 14. Tras la modelación, se validó experimentalmente bajo la norma NMX-C-406-ONNCCCE-2019 [20], "Componentes estructurales, prefabricados de concreto para sistemas de losas, especificaciones y métodos de ensayo" y prescribe los siguientes ensayos:

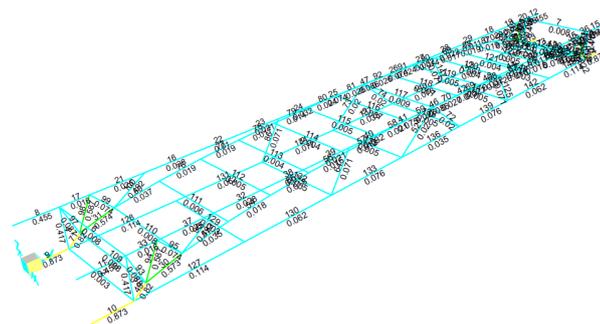


Figura 14. Modelo en SAP2000.

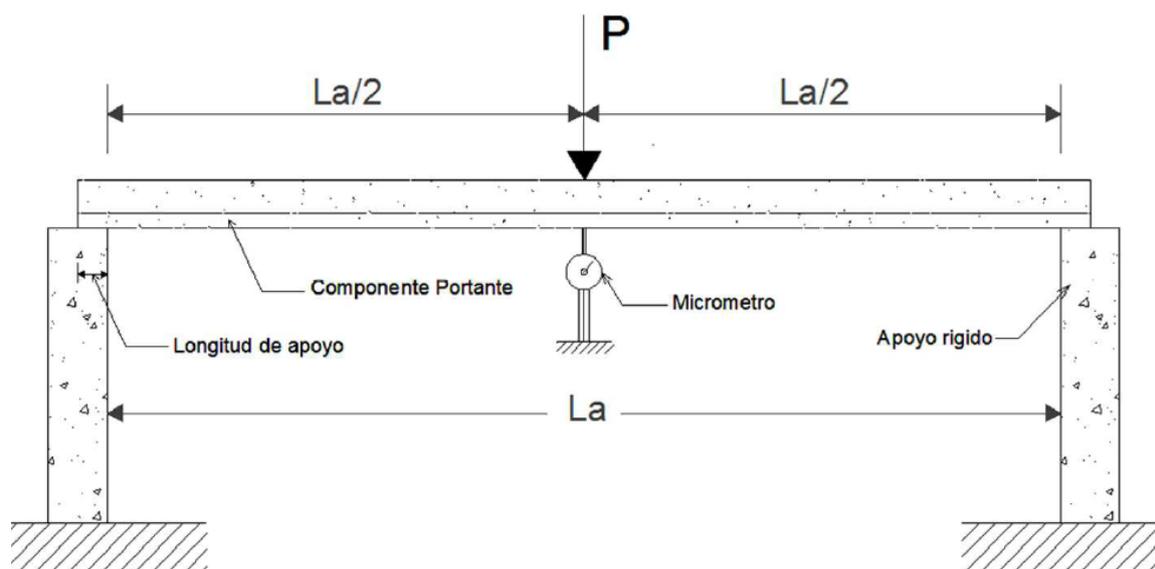


Figura 15. Esquema de la prueba "Resistencia del componente estructural" [20].

El primero, denominado "Resistencia del componente estructural", consiste en colocar una carga puntual máxima ( $P$ ), aplicada al centro del claro libre del elemento estructural (Figura 15). La carga puntual aplicada debe generar un momento equivalente a la suma de la carga muerta de colado más una carga viva de 100 kilogramos por metro cuadrado [20]. La carga puntual máxima que se aplicará al elemento estructural está dada por la siguiente expresión:

$$P = \frac{e(w_m + w_v)L_a}{2}$$

$P$  = Carga puntual máxima (kg)

$e$  = Distancia entre ejes de vigueta (m)

$w_m$  = Carga muerta de colado en sitio ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )

$w_v$  = 100  $\text{kg}/\text{m}^2$  (carga viva del colado)

$L_a$  = Longitud de autoportancia del componente portante (m)

El segundo ensaye se denomina "Deformación y carga máxima de la losa". La carga de servicio mínima utilizada debe ser de 350  $\text{kg}/\text{m}^2$ , pero puede aumentarse a solicitud del fabricante. La carga distribuida de servicio aplicada, así como la carga última que se aplicó en el ensayo, debe aparecer en el certificado otorgado, o anexo a este. La carga se aplica verticalmente con una distribución uniforme sobre la superficie de la probeta. Se pueden aplicar varios pasos de carga, pero es importante que uno de ellos corresponda a la carga de servicio mínima y el último paso corresponda a la carga de servicio aumentada (1.4:

+ 0.3 de peso propio) la cual representa la carga última. Para el registro o medición de los desplazamientos, debe esperarse hasta que el micrómetro se estabilice para hacer la lectura. Se toman lecturas nuevamente 24 h después de terminar de aplicar la carga total y al descargar totalmente el sistema [15].

Realizadas las pruebas, se procede a la captura y caracterización de los datos, para después analizarlos, compararlos y brindar los resultados definitivos.

Los estándares normativos para validación del sistema LMA son:

Tabla 2. Estándares normativos para la validación del sistema.

ENSAYE	RESULTADOS ESPERADOS
Resistencia del componente estructural	Deflexión máxima: $L_a/300 = 11.6 \text{ mm}$
Deformación y carga máxima de la losa	Deflexión máxima: $L/360 = 9.7 \text{ mm}$
Deformación y carga máxima de la losa con carga de servicio aumentada	Se permiten deflexiones mayores a $L/360$ y grietas, pero sin llegar al colapso



## DISCUSIÓN Y RESULTADOS

El análisis en SAP2000 muestra que la deformación es la condición que rige el diseño para su aprobación en eficiencia estructural; es decir, lo que conocemos como deflexión permisible. La deflexión máxima obtenida es de 3.1 milímetros en condiciones de servicio, mucho menor comparada con la normativa que indica una deflexión máxima de 9 mm; sin embargo, el software emite solo deflexiones inmediatas: en el ensaye se medirá la parte complementaria de deflexiones diferidas. También se muestra en la Figura 7 que los elementos más esforzados se encuentran en los extremos cerca de los apoyos, en los cuales se espera tener mayor atención tanto en la modelación como en el ensaye real.

## CONCLUSIONES

La modelación en SAP muestra una deflexión de 3 mm, menor que la permisible dictada por la norma de 9mm; por tal razón, se considera que el criterio es aceptable en la primera etapa de modelación.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] SEDATU. "Programa Nacional De Vivienda 2014-2018", Ciudad de México, 2014.
- [2] BID, *Un espacio para el desarrollo: Los mercados de vivienda en América Latina y el Caribe*,

Washington, D.C.: Pórtico Bookstore, 2012.

- [3] M. Loosemore, "Construction Innovation: Fifth Generation Perspective", American Society of Civil Engineers, San Diego, 2015.
- [4] J. Z. P. Campos. "Diseño estructural, construcción y ensaye de propuesta de tridilosa modular para casas habitación", Universidad Autónoma de Querétaro, 2021.
- [5] S. H. Fernández, "Diseño estructural de arcos, bóvedas y cúpulas en España", Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid, 1990.
- [6] O. M. G. Cuevas. *Aspectos fundamentales del concreto reforzado*, México: Limusa, 2005.
- [7] ONNCCE. "Industria de la Construcción – Componentes Estructurales Prefabricados de Concreto para Sistemas de Losas – Especificaciones y Métodos de Ensayo", Ciudad de México, 2019.
- [8] ONU. "Ciudades y comunidades sostenibles", 2019. [En línea]. Disponible: <https://onuhabitat.org.mx/index.php/el-ods-del-mes-es-el-11>
- [9] P. M. d. T. S. A. de C. V. PREMEX. "Manual Técnico de Losas Prefabricadas", PREMEX, Tizayuca, 2013.
- [10] A. H. Nilson. *Diseño de Estructuras de Concreto*, Bogotá: Mc Graw Hill, 1999.
- [11] Construyendo.co, 09 Noviembre 2020. [En línea]. Disponible: <https://construyendo.co/losas/tipos.php>.
- [12] C. E. Y. Romero. "Armado de losas de concreto", 2014. [En línea]. Disponible: <https://sites.google.com/site/losasconcreto/home>.
- [13] Bloqueras.org. "Bloqueras.org", 2019. [En línea]. Disponible: <https://bloqueras.org/losa-de-concreto-armado/>.
- [14] P. ARCOTECHO, "Manual Técnico VIGACERO", VIGACERO. Lima, 2017.
- [15] W. M. Solis Trujillo. *Comporta-*

*miento estructural del entrepiso de una vivienda de 3 niveles con el sistema prefabricado losa aligerada VIGACERO®*, Lima: Universidad César Vallejo, 2018.

- [16] M. V. Cecilia y D. Martell León Prieto. "Evaluación técnica y económica entre los sistemas prefabricados de losa con viguetas vigacero y losa con viguetas pretensadas en un edificio multifamiliar en el distrito de Surquillo", Lima: Universidad Ricardo Palma, 2019.

## FOTOGRAMETRÍA AÉREA Y SU APLICACIÓN EN LA RECONSTRUCCIÓN DE ESCENARIOS DE ACCIDENTES

AERIAL PHOTOGRAMMETRY AND ITS APPLICATION IN  
THE RECONSTRUCTION OF ACCIDENT SCENARIOS

**Eduardo Daniel García Gutiérrez<sup>1</sup>**  
**Omar Chávez Alegría<sup>2</sup>**

*<sup>1,2</sup> Universidad Autónoma de Querétaro, México*

<sup>1</sup> [egarcia76@alumnos.uaq.mx](mailto:egarcia76@alumnos.uaq.mx)

<sup>2</sup> [omar.chavez@uaq.mx](mailto:omar.chavez@uaq.mx)



## RESUMEN

Se realiza el procesamiento fotogramétrico de imágenes obtenidas mediante vehículos aéreos no tripulados con el propósito de recrear los escenarios de accidentes de tránsito ocurridos en carretera. La particularidad de esta investigación es que la fotogrametría aérea se obtuvo bajo distintas condiciones climáticas y tomando como referencia puntos de control terrestres marcados con un equipo geodésico bajo un Sistema de Posicionamiento Global (GPS por sus siglas en inglés) que indica las coordenadas en que se anclan las imágenes captadas. Además, se identificaron la longitud y posicionamiento de huellas de frenado en el escenario de un accidente con los recursos del procesamiento fotogramétrico digital, tales como modelos 3D, ortofotos y nubes de puntos, para estimar la velocidad a la que circulaban los vehículos antes de accidentarse. La metodología planteada ayuda a eficientizar el levantamiento del escenario de un accidente a comparación de los métodos utilizados en campo por las fuerzas policiales.

Los resultados muestran un error relativo promedio en la estimación

*Los modernos drones pueden emplearse para todo tipo de aplicaciones, desde reconocimiento militar hasta peritaje de zonas de accidentes. Sigue leyendo para enterarte de estas novedosas técnicas de medición.*

de la longitud de huellas de frenado y el trayecto menor a 5 % en relación con las mediciones en campo obtenidas en pavimento asfáltico seco.

**Palabras clave:** accidentes de tránsito, escenario de accidente, fotogrametría, modelos 3D, UAV, VTAM.

## ABSTRACT

In this research work, the photogrammetric processing of images obtained from unmanned aerial

vehicles is carried out with the purpose of recreating or reconstituting the scenarios of traffic accidents that occurred in the highway area. The particularity of this research is that aerial photogrammetry is obtained under different climatic conditions taking, as reference, ground control points marked with a geodetic equipment under a Global Positioning System (GPS for its acronym in English) that indicates the coordinates in which the captured images are fixed. In addition, with the resources obtained from digital photogrammetric processing, such as 3D models, orthophotos and / or point clouds, the identification, length and positioning of braking tracks in the scene of an accident are established to estimate the speed at which the vehicles were circulating, prior to the occurrence of the accident. The proposed methodology helps to survey the scene of an accident to be faster, more efficient and more precise than the methods currently used in the field by police forces.

The results suggested that, considering the number of traffic accident scenarios recreated with the methodology described in the previous paragraph, the average relative error in estimating the length of braking tracks and distances, in general, does not exceed five percent in relation to the distances obtained in the field on a dry asphalt pavement.

**Keywords:** road traffic accidents, accident scenario, photogrammetry, 3D models, UAV, VTAM.

## INTRODUCCIÓN

Los vehículos aéreos no tripulados, o UAV por sus siglas en inglés, se introdujeron por primera vez en

1960 y se utilizaban para realizar actividades de vigilancia militar [1]. Recientemente han sido adoptados para obtener fotografías aéreas como una alternativa de menor costo en comparación con las aeronaves de ala fija [1].

En muchas de las aplicaciones actuales se utilizan equipos UAV, el campo de la fotografía aérea no es la excepción. Además, la fotogrametría aérea de corto alcance se ha posicionado como una aplicación líder para el uso de imágenes en mapeo, inspección, metrología, entre otros rubros [2].

La fotogrametría, definida como la ciencia y tecnología de hacer mediciones utilizando fotografía, tiene como objetivo principal describir con alta fidelidad la geometría de un escenario [2]. En la presente investigación, se describen múltiples escenarios de accidentes ocurridos en zona de carretera para recolectar datos del lugar, principalmente geométricos [3].

La reconstrucción de escenarios para accidentes de tránsito por medio de fotogrametría aérea obtenida con UAV es una técnica funcional. La principal ventaja de este método consiste en que acelera e incrementa la precisión del trabajo de recolección de la información en el escenario del accidente de tránsito [3]. Un ejemplo de ello se muestra en la investigación realizada por [4], en la cual se establecen errores en la medición de distancias que oscilan entre 0.44 % y 4 %. Asimismo [5], experimentaron en las mismas condiciones de operación para el UAV que definió [4], es decir, se operaron equipos UAV en días de cielo despejado y soleado con viento débil o inexistente en un área abierta y libre de obstáculos, y se obtuvo un rango de porcentaje para el error

relativo en la medición de distancias de entre el 1.20 % y 9.94 %.

Como lo mencionan [3] en su investigación y de acuerdo a los resultados en [4] y [5], proponemos ganar ventaja de las imágenes obtenidas mediante equipo UAV, por la precisión que brindan en comparación con la recolección de datos a través de técnicas métricas e instrumentos tradicionales como el odómetro de rueda y el flexómetro para obtener información en campo. Tal como se establece en [4] y [5], a pesar de los numerosos trabajos de investigación válidos que involucran el uso de fotogrametría obtenida con UAV en la recreación de escenarios de accidentes, la mayoría de ellos se han desarrollado considerando circunstancias ideales (operación en cielo despejado, soleado, con viento débil o inexistente y en una amplia área abierta y libre de obstáculos) y no bajo condiciones climáticas desfavorables. Por tal motivo y para abordar dicha brecha, en esta investigación se recrearon escenarios de accidentes a través de fotogrametría obtenida con vehículos aéreos no tripulados operados bajo condiciones climáticas desfavorables, específicamente en días nublados y/o con una velocidad de viento de hasta 10 m/s [6] con el propósito de medir la longitud de las huellas de frenado que los neumáticos de los vehículos dejan en el escenario de un accidente sobre un pavimento asfáltico en estado seco. Los resultados obtenidos fueron comparados con el método que emplean las fuerzas policiales para medir las huellas de frenado en campo: uso de cinta métrica, odómetro de rueda, bloc de notas y lápiz para dibujar el boceto, tiza para marcar el pavimento y una cámara para documentación fotográfica [4]. La comparación se realizó con la finalidad de establecer la precisión,

expresada en porcentaje, de las longitudes obtenidas de una ortofoto resultante del procesamiento fotogramétrico de imágenes captadas con UAV (contemplando la variabilidad climática), en relación con las mediciones en campo.

Se ubicaron puntos de control terrestres o GCP (Ground Control Points) que ofrecen información para georreferenciar objetos [7]. Estos se colocaron en los escenarios recreados con ayuda de un GPS geodésico de mano, con la finalidad de evitar errores de posicionamiento; de acuerdo a [1], aunque las fotografías aéreas parecen similares a los mapas en la vista de planta del terreno, todas las fotografías aéreas contienen algunos errores de posicionamiento, por lo que no son utilizables directamente para hacer mediciones precisas de distancias, áreas ni direcciones.

De acuerdo con las características que debe cumplir el procesamiento fotogramétrico de imágenes obtenidas con equipo UAV, se estableció que a través del uso de un vehículo aéreo no tripulado, operado bajo distintas condiciones climáticas y con el procesamiento fotogramétrico digital georreferenciado a puntos de control terrestres, se corrige la variabilidad causada por efectos de clima sobre las coordenadas registradas en las fotografías aéreas y se obtiene un error relativo menor al 5 % en la medición de distancias y huellas de frenado en un pavimento asfáltico seco.

## METODOLOGÍA

Se recrearon cinco accidentes ocurridos en carretera. Cada uno de los escenarios fue documentado primero por el método tradicional y también se realizó un registro de las condiciones climáticas predominantes en el

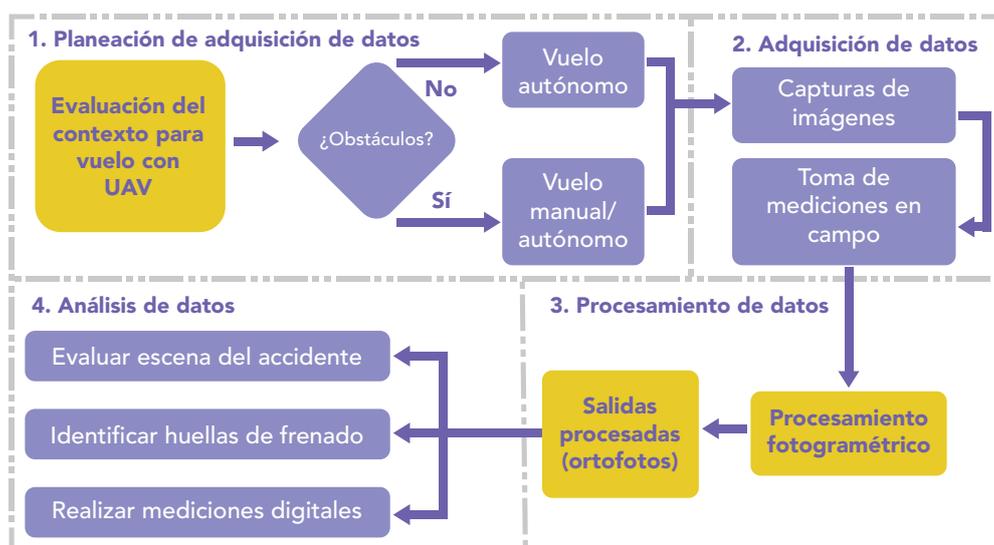


Figura 1. Metodología de reconstitución de accidentes de tránsito basada en vehículos aéreos no tripulados (UAV), diagrama funcional. Fuente: [4].

lugar del siniestro, recolectando datos geométricos de la carretera, así como de los vehículos involucrados. Posteriormente se realizó el vuelo de un UAV para obtener fotografías aéreas del lugar del accidente. El equipo utilizado fue un dron de ala rotatoria cuadrícóptero (un UAV con cuatro rotores) por su facilidad operativa; este tipo de drones no requiere que el aire pase a través de sus alas para mantenerse a flote [8] y cuenta con habilidad para realizar despegues y aterrizajes totalmente verticales, así como permanecer en una posición estacionaria durante el vuelo [4]. Estas capacidades no son parte de las características de manejo de los drones de ala fija.

De conformidad con [4], varios autores con amplia experiencia en la operación de diferentes UAV recomiendan el uso de cualquiera de los siguientes dos equipos: DJI Phantom 4 o su predecesor, DJI Phantom 3 Standard del fabricante DJI TECHNOLOGY CO., LTD, Shenzhen, China. Para efecto de este estudio, se utilizó el equipo DJI Phantom 4 ADVANCED, que posee las características listadas en el apéndice de este artículo.

### CARACTERÍSTICAS DE LOS VUELOS PROGRAMADOS

Los cinco vuelos programados se realizaron bajo condiciones de clima no extremas pero desfavorables, específicamente en días nublados y/o con una velocidad de viento de hasta 10 m/s [6]. La metodología para la realización de los vuelos programados se describe en la Figura 1.

Para la planeación y ejecución del vuelo, se utilizaron dos herramientas de software: DJI GO (DJI TECHNOLOGY CO., LTD, Shenzhen, China) y Pix4Dcapture (Pix4D SA, Lausanne, Switzerland). En esta última aplicación, se definieron los parámetros de vuelo dentro de los siguientes rangos y especificaciones:

- Modo de vuelo: Autónomo.
- Tipo de malla: Doble (Double Grid; dg).
- Altura de vuelo: mayor a 10 metros y menor a 50.
- Ángulo de cámara: Entre 60° y 90°.
- Traslape de imágenes: de 60 % a 90 %.

Los parámetros anteriores se definieron a partir de que [4] indicaron en su investigación el uso de un equipo DJI Phantom 4 y bajo condiciones ideales para el vuelo. Los resultados más precisos se obtuvieron utilizando los siguientes parámetros: una malla doble para la toma de las fotografías aéreas en vuelo autónomo del equipo UAV a 15 metros de altura con orientación de la cámara en un ángulo de 65°.

En cuanto a los escenarios, se excluyó la zona urbana por las características del área de estudio y debido a que [4] establece que el error relativo obtenido en la medición de distancias en el plano (x,y) es similar en el contexto urbano y en carretera. La única diferencia relevante es que en el primero se presenta un mayor número de obstáculos.

### LOCALIZACIÓN DE PUNTOS DE CONTROL TERRESTRES

Al finalizar el vuelo del dron, se marcaron como mínimo tres puntos de control terrestres en cada área fotografiada con el

propósito de geoposicionar de una mejor manera las imágenes obtenidas con el UAV. Para el levantamiento de dichos puntos se utilizó un GPS de mano marca Garmin, modelo 64csx con las características físicas y de rendimiento mostradas en la Tabla 1.

La configuración de GPS utilizada para marcar los puntos de control terrestres se indica en la Tabla 2.

### PROCESAMIENTO FOTOGRAMÉTRICO

Las imágenes aéreas adquiridas fueron procesadas en el software fotogramétrico Autodesk ReCap Photo versión 2021 para obtener un mosaico ortofotográfico. En la ortofoto resultante se midieron las huellas de frenado en cada uno de los cinco siniestros estudiados con la herramienta de medición que contiene el software y se compararon con las mediciones obtenidas en sitio con el odómetro de rueda y el flexómetro. La expresión utilizada para obtener el porcentaje de error relativo para la medición de distancias en el plano (x,y) corresponde a la Ecuación (1):

$$\% e_{relativo} = \frac{D_{UAV} - dD_{suelo}}{D_{suelo}} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

- % e relativo: Porcentaje de error relativo entre  $D_{UAV}$  y  $D_{suelo}$ .
- $D_{UAV}$ : Distancia en el plano (x,y) obtenida a través de fotogrametría aérea empleado equipo UAV.
- $D_{suelo}$ : Distancia en el plano (x,y) obtenida a través de medición directa realizada a nivel de suelo y utilizando cinta métrica, flexómetro u odómetro de rueda.

Tabla 1. Características de GPS Garmin 64csx.

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN	PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
DIMENSIONES FÍSICAS	6.1 × 16.0 × 3.6 cm	Autonomía de la batería	16 horas
TAMAÑO DE LA PANTALLA (ANCHURA × ALTURA)	3.6 × 5.5 cm; 6.6 cm de diagonal	Clasificación de resistencia al agua	IPX7
RESOLUCIÓN DE LA PANTALLA (ANCHURA × ALTURA)	160 × 240 píxeles	Interfaz del equipo	Compatible con USB de alta velocidad y NMEA 0183
TIPO DE PANTALLA	TFT transreflectiva de 65 000 colores	Altímetro barométrico	Sí
PESO	260.1 g con pilas	Cámara fotográfica	Sí. 8 Mega Píxeles
BATERÍA	2 pilas AA (no incluidas); se recomienda NiMH o litio	Brújula electrónica	Sí (tres ejes con inclinación compensada)

Fuente: [9]

Tabla 2. Configuración de GPS Garmin 64csx.

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
SISTEMA DE SATÉLITE	GPS + GLONASS
FORMATO DE POSICIÓN	UTM UPS
DATUM DEL MAPA	WGS 84
ESFEROIDE DEL MAPA	WGS 84
ALTÍMETRO	Calibración automática activada
PRECISIÓN DE POSICIONAMIENTO	3 m promedio
MODO BARÓMETRO	Altura variable
TIEMPO DE DURACIÓN PARA MARCAR EL PUNTO	60 segundos

Fuente: [9]

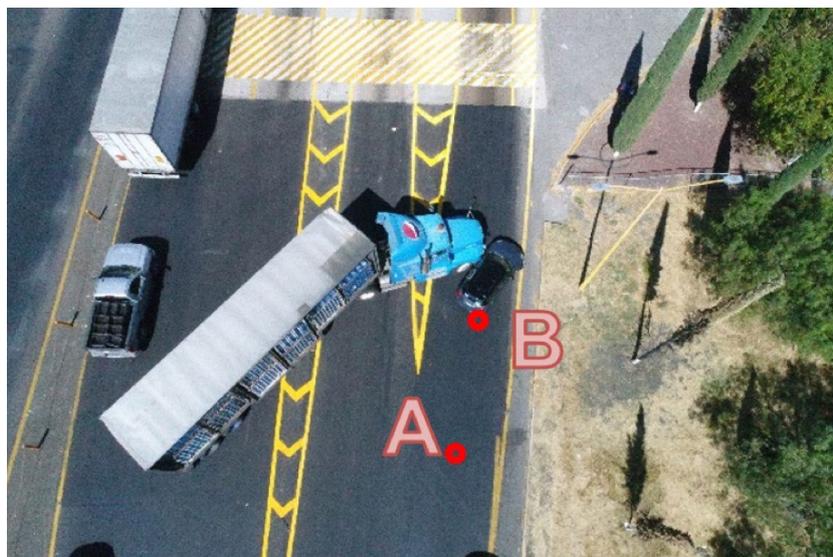


Figura 2. Identificación de extremos de huellas de frenado con los puntos A y B.

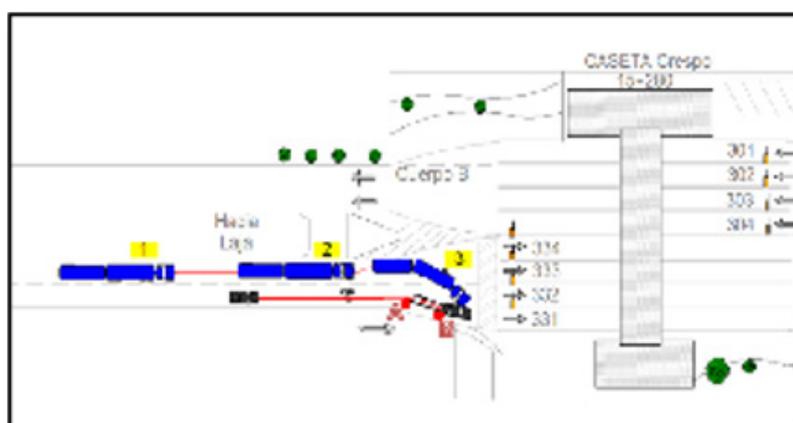


Figura 3. Croquis del escenario del accidente.

## DETALLE DE HUELLAS DE FRENADO

### MÉTODO TRADICIONAL

En la ubicación del escenario donde ocurrió el accidente, se marcaron gráficamente los extremos de las huellas de frenado con ayuda de una tiza directamente en el pavimento. Por medio del odómetro de rueda, se midió la longitud de las huellas de frenado, partiendo de la marca realizada con tiza en un extremo y avanzando en un solo sentido de circulación hasta llegar a la indicación del otro extremo. Después se midió la longitud de las huellas de frenado con

el flexómetro y partiendo de la marca realizada con tiza en un extremo, avanzando en un solo sentido de circulación hasta llegar a la marca del otro extremo. Las longitudes obtenidas con odómetro de rueda y flexómetro se registraron en una sola dirección de medición. Al final, las longitudes fueron documentadas en un formulario de recreación de escenarios de accidentes junto con un croquis para su mejor identificación.

En la Figura 2 se ilustran los extremos de las huellas de frenado identificadas en un accidente. El sentido de medición en todos los escenarios fue del punto A al punto B.

En la Figura 3 se ilustran los extremos de las huellas de frenado en el croquis del escenario de un accidente.

### MÉTODO A PARTIR DE FOTOGRAFÍA AÉREA

De los productos resultantes del procesamiento fotogramétrico de imágenes aéreas en el software Autodesk ReCap Photo versión 2021, se seleccionó la ortofoto y se exportó al software Autodesk Autocad Civil 3D en su versión 2022, donde se verificó que la ortofoto estuviera georreferenciada de manera correcta. Se identificaron

las marcas de tiza (o testigos) colocadas en los extremos de las huellas de frenado y se midió la huella directamente con la herramienta de medición en el mismo sentido que se tomó la medida en campo.

### ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD INICIAL DE LOS VEHÍCULOS

La estimación de la velocidad inicial a la que circulaban los vehículos involucrados en cada

accidente se estimó a partir de la medición de la longitud de las huellas de frenado; con ello se determinó la velocidad inicial de los automóviles utilizando la Ecuación (2), que aplica para huellas marcadas por el derrape [10].

$$V_i = \sqrt{V_f^2 - 2\mu g d} \quad (2)$$

Donde:

- $V_i$ : Velocidad inicial (m/s).
- $V_f$ : Velocidad final (m/s).

- $\mu$ : Coeficiente de fricción longitudinal entre el vehículo y el pavimento (adimensional), el cual se describe en la Tabla 3. Coeficientes de fricción para pavimentos secos. Extraída de la N-CSV-CAR-1-03-007/17 [11].
- $g$ : Constante de aceleración de la gravedad (9.81 m/s<sup>2</sup>).
- $d$ : Longitud de huellas de frenado obtenida a través de fotogrametría aérea (m).

Tabla 3. Coeficientes de fricción longitudinal para pavimentos secos.

PAVIMENTO	VEHÍCULO			
	$C_{2'}, C_{3'}, C_4$	$A, B_{1'}, B_2$	$T_2-S_{2'}, T_3-S_{2'}, T_3-S_3$	$T_3-S_2-R_{2'}, T_3-S_2-R_4$
RÍGIDO	0.80	0.85	0.80	0.80
FLEXIBLE	0.80	0.85	0.85	0.85
POROSO	0.75	0.85	0.85	0.85
LECHADAS	0.80	0.90	0.80	0.85
SELLOS	0.85	0.90	0.75	0.80

Fuente: [11].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### DURACIÓN DEL LEVANTAMIENTO EN EL ESCENARIO DE UN ACCIDENTE EMPLEANDO EL MÉTODO TRADICIONAL

La Tabla 4 muestra el tiempo requerido para recabar datos con el método tradicional en campo, también se incluye el tiempo designado para completar el registro y realización del boceto a mano.

Tabla 4. Tiempo necesario para realizar el levantamiento en campo por el método tradicional.

PARÁMETRO	RESULTADOS					PROMEDIO
	ACCIDENTE No.					
	1	2	3	4	5	
HORA DE INICIO DE LAS MEDICIONES	12:00	12:30	13:35	08:59	14:30	No aplica
HORA FINAL DE LAS MEDICIONES	13:30	13:15	14:10	10:20	15:20	No aplica
TIEMPO TOTAL OBTENIDO EN CAMPO (MINUTOS:SEGUNDOS)	90:00	45:00	35:00	81:00	50:00	60:20



La Tabla 5 describe las condiciones climáticas bajo las que se realizó el vuelo con equipo UAV en cada escenario; la velocidad del viento fue medida en campo con un anemómetro convencional.

Tabla 5. Condiciones climáticas durante el vuelo del UAV.

PARÁMETRO	RESULTADOS				
	ACCIDENTE No.				
	1	2	3	4	5
CONDICIÓN DE LUZ	CIELO PARCIALMENTE NUBLADO (CONDICIÓN DESFAVORABLE)				
VELOCIDAD PROMEDIO DEL VIENTO (m/s)	1.8	2.2	1.6	2.1	1.7
VELOCIDAD MÁXIMA DEL VIENTO (m/s)	3.2	2.6	2.3	2.5	2.58
VELOCIDAD MÍNIMA (m/s)	0.7	2	1.4	1.8	1.28

**PARÁMETROS DE VUELO ASIGNADOS  
Y TIEMPO DE PROCESAMIENTO  
FOTOGRAMÉTRICO**

La Tabla 6 indica los parámetros de vuelo asignados al equipo UAV y el tiempo requerido para el procesamiento fotogramétrico en el software Autodesk ReCap Photo versión 2021.

Tabla 6. Parámetros de vuelo y tiempo de procesamiento fotogramétrico.

PARÁMETRO	RESULTADOS					PROMEDIO
	ACCIDENTE No.					
	1	2	3	4	5	
ALTURA (m)	35	20	25	20	20	No aplica
ÁNGULO DE CÁMARA (°)	65	75	70	70	70	No aplica
TIPO/MODO DE VUELO	Autónomo: Double Grid (DG)					No aplica
NÚMERO DE IMÁGENES	50	100	100	100	84	No aplica
DURACIÓN DE VUELO (MIN:S)	05:00	08:40	07:30	08:15	05:30	No aplica
TRASLAPE DE IMÁGENES (%)	80	70	80	90	80	No aplica
TAMAÑO DE PIXEL (CM/PX)	1.69	0.91	1.16	0.93	0.93	No aplica
DURACIÓN DEL PROCESAMIENTO FOTOGRAMÉTRICO (MIN:S)	30:00	42:53	46:27	44:36	47:05	42:00
ÁREA (M <sup>2</sup> ):	2,924	4,200	3,430	3,267	2,000	No aplica

## PRECISIÓN EN LAS MEDICIONES DE HUELLAS DE FRENADO

En la Tabla 7 se establece la comparativa de las distancias obtenidas con flexómetro, odómetro de rueda y UAV. También se indica el error relativo calculado con la Ecuación 1.

Tabla 7. Error relativo en huella de frenado.

ACCIDENTE No.		1	2	3	4	5
CLIMA	VELOCIDAD MÁXIMA DEL VIENTO (m/s):	3.2	2.6	2.3	2.5	2.58
	CONDICIÓN DE LUZ PRESENTADA	Cielo parcialmente nublado (condición desfavorable)				
LONGITUDES	FLEXÓMETRO (MM)	9550	40500	5300	26200	14650
	ODÓMETRO DE RUEDA (MM)	9620	40750	5350	26250	4700
	UAV (MM)	9600.96	39423	5233.2	26100	14400
	% DE ERROR OBTENIDO ENTRE EL FLEXÓMETRO Y UAV	0.53 %	2.66 %	1.26 %	0.38 %	1.74 %
	% DE ERROR OBTENIDO ENTRE EL ODÓMETRO Y EL UAV	0.20 %	3.26 %	2.18 %	0.57 %	2.04 %

Las longitudes definidas por el método UAV se obtuvieron de las ortofotos resultantes del procesamiento fotogramétrico en el

software Autodesk ReCap Photo versión 2021, ilustradas en las Figuras 4 a 8 para los accidentes 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente.



Figura 4. Ortofoto del accidente 1.



Figura 6. Ortofoto del accidente 3.



Figura 8. Ortofoto del accidente 5.



Figura 5. Ortofoto del accidente 2.



Figura 7. Ortofoto del accidente 4.



Una vez medidas las huellas de frenado a partir de las ortofotos, se calcularon las velocidades iniciales a la que circulaban los vehículos involucrados en los accidentes utilizando la Ecuación 2. Los resultados se ilustran en la Tabla 8.

## CONCLUSIONES

Bajo las condiciones climáticas de día con cielo parcialmente nublado y velocidades de viento de hasta 3.2 m/s, hay una corrección de la variabilidad causada por efectos de clima sobre las coordenadas registradas en las fotografías aéreas y el error relativo encontrado fue menor al 5 % en la medición de huellas de frenado en un pavimento asfáltico seco. El error máximo relativo obtenido en los eventos recreados fue del 3.26 % en relación con las mediciones ejecutadas con los instrumentos que utiliza comúnmente un levantamiento tradicional, demostrando

que la hipótesis planteada en la presente investigación se cumple.

El tiempo de recolección de datos geométricos del escenario de un accidente por el método del procesamiento fotogramétrico de imágenes es más rápido que el método tradicional, con un tiempo promedio de 42 minutos. En comparación con el método tradicional que tomó 60 minutos, hubo un ahorro de tiempo promedio del 30 %.

Por otra parte, la precisión del posicionamiento de las imágenes obtenidas con el equipo UAV y georreferenciadas a puntos de control terrestres marcados con

un GPS de mano es baja; su error oscila entre los tres y cinco metros en el plano (x,y) y también en el eje z. Por tanto, y aunque el ajuste de las fotografías aéreas con los puntos de control se logró de manera casi perfecta durante el procesamiento fotogramétrico, el margen de error relativo al posicionamiento del GPS es considerable; no así la medición de huellas de frenado. Para el desarrollo de futuras investigaciones se propone utilizar un equipo topográfico que cuente con un sistema global de navegación por satélite (GNSS por sus siglas en inglés) o GPS de alta precisión a la hora de marcar los puntos de control terrestres.

Tabla 8. Velocidad inicial de investigación.

ACCIDENTE No.	1	2	3	4	5
VELOCIDAD DE INVESTIGACIÓN OBTENIDA (KM/H)	45.55	92.30	33.63	75.01	55.8

## APÉNDICE

### ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO AÉREO NO TRIPULADO UTILIZADO PARA OBTENER FOTOGRAFÍAS AÉREAS

Tabla 9. Especificación de la aeronave.

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN	PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
PESO (BATERÍA Y HÉLICES INCLUIDAS)	1 368 g	ALTURA MÁX. DE SERVICIO SOBRE EL NIVEL DEL MAR	6 000 m (19 685 pies)
TAMAÑO WVDIAGONAL (SIN HÉLICES)	350 mm	RESISTENCIA AL VIENTO MÁX.	10 m/s
VELOCIDAD DE ASCENSO MÁX.	Modo-S: 6 m/s (19.7 ft/s)	TIEMPO DE VUELO MÁX.	30 minutos aprox.
	Modo-P: 5 m/s (16.4 ft/s)	RANGO DE TEMPERATURA DE FUNCIONAMIENTO	De 0 a 40 °C (de 32 a 104 °F)

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN	PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
VELOCIDAD DE DESCENSO MÁX.	Modo-S: 4 m/s (13.1 ft/s)	SISTEMAS DE POSICIONAMIENTO POR SATÉLITE	GPS / GLONASS
	Modo-P: 3 m/s (9.8 ft/s)		Vertical:
VELOCIDAD MÁX.	72 km/h (45 mph) (Modo-S)	RANGO DE PRECISIÓN DE VUELO ESTACIONARIO	±0.1 m (con posicionamiento visual)
	58 km/h (36 mph) (Modo-A)		±0.5 m (con posicionamiento por gps)
	50km/h (31mph) (Modo-P)		Horizontal:
ÁNGULO DE INCLINACIÓN MÁX.	42° (Modo-S)		±0.3 m (con posicionamiento visual)
	35° (Modo-A)		±1.5 m (con posicionamiento por gps)

Fuente: [6]

Tabla 10. Especificaciones de la cámara de la aeronave.

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN	PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
SENSOR	1" cmos	TAMAÑO DE IMAGEN DE VIDEO	4096 × 2160 (4096 × 2160 24/25/30/48/50p)
	Píxeles efectivos: 20 M		3840 × 2160 (3840 × 2160 24/25/30/48/50/60 p)
OBJETIVO	FOV 84° 8.8 mm / 24 mm (formato equivalente a 35 mm) f/2.8 - f/11, enfoque a 1 m - ∞		2720 × 1530 (2720 × 1530 24/25/30/48/50/60 p)
RANGO ISO	Foto:		Exposición Automática en Horquillado (AEB): 3/5 horquilla de exposición a 0.7 eV bias
	100 - 3200 (Automático)		Intervalo: 2/3/5/7/10/15/20/30/60 s
	100- 12800 (Manual)		FOTO
VELOCIDAD OBTURADOR MECÁNICO	8 - 1/2000 s	VIDEO	mp4/mov (avc/H.264; hevc/H.265)
VELOCIDAD OBTURADOR ELECTRÓNICO	8 - 1/8000 s	RANGO DE TEMPERATURA DE FUNCIONAMIENTO	de 0 a 40 °C (de 32 a 104 °F)
TAMAÑO DE IMAGEN	Proporción de imagen 3:2: 5472 x 3648		
	Proporción de imagen 4:3: 4864 x 3648		
	Proporción de imagen 16:9: 5472 x 3078		

Fuente: [6]



## REFERENCIAS

- [1] P. Collier, "Photogrammetry and Aerial Photography", *International Encyclopedia of Human Geography*, vol. 10, pp. 91-98, 2020.
- [2] M. Daakir, M. Pierrot Deselligny, P. Bossier, F. Pichard, C. Thom, Y. Rabot y O. Martin, "Lightweight UAV with on-board photogrammetry and single-frequency GPS positioning for metrology applications", *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, vol. 127, pp. 115-126, mayo 2017.
- [3] I. Stáňa, S. Tokař, K. Bucsházy y M. Bilík, "Comparison of Utilization of Conventional and Advanced Methods for Traffic Accidents Scene Documentation in the Czech Republic", *Procedia Engineering*, vol. 187, pp. 471-476, 2017.
- [4] L. Pádua, J. Sousa, J. Vanko, J. Hruška, T. Adão, E. Peres, A. Sousa y J. Sousa, "Digital Reconstitution of Road Traffic Accidents: A Flexible Methodology Relying on UAV Surveying and Complementary Strategies to Support Multiple Scenarios", *Environmental Research and Public Health*, vol. 17, p. 1868, 2020.
- [5] P. Jin, S. Ardestani, Y. Wang y W. Hu, "Unmanned Aerial vehicle (UAV) Based Traffic Monitoring and Management", Center for Advanced Infrastructure and Transportation (CAIT), University of New Jersey, New Jersey, 2016.
- [6] DJI, *Disclaimer and safety guidelines. Phantom 4 series*, Beijing: DJI, 2017.
- [7] R. Kamnik, M. Nekrep y D. Topolšek, "Using the scanners and drone for comparison of point cloud accuracy at traffic accident analysis", *Accident Analysis & Prevention*, vol. 135, p. 105391, febrero 2020.
- [8] J. Verbeke y J. De Schutter, "Experimental maneuverability and agility quantification for rotary unmanned aerial vehicle", *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, vol. 10, n° 1, pp. 3-11, marzo 2018.
- [9] Garmin, "GPSMAP 64 series / GPSMAP 64X series Manual de usuario", Garmin Ltd, Olathe, 2020.
- [10] J. Borrel, *Manual de Investigación y Reconstrucción de Accidentes de Tráfico*, Primera ed., Valencia: Editorial Tirant lo Blanch, 2018, pp. 465-467.
- [11] SCT, "N-CSV-CAR-1-03-007/17. Determinación del coeficiente de fricción", SCT, Ciudad de México, 2017.

## PUNTOS CUÁNTICOS DE SULFURO DE ZINC DOPADOS CON MANGANESO: SÍNTESIS, APLICACIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

MN-DOPED ZnS QUANTUM DOTS: SYNTHESIS,  
APPLICATIONS AND FUTURE RESEARCH DIRECTIONS

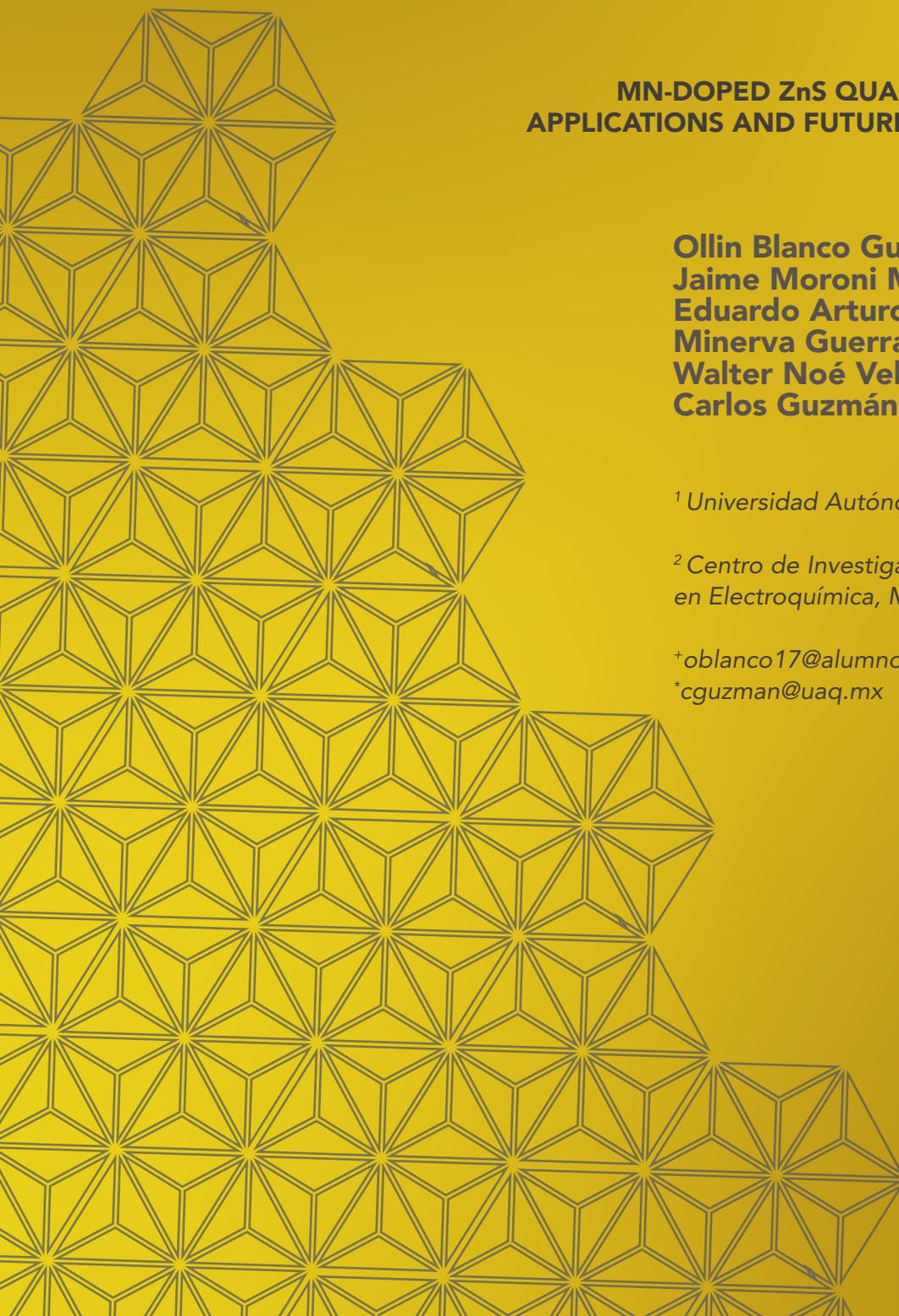
Ollin Blanco Guzmán<sup>1+</sup>  
Jaime Moroni Mora Muñoz<sup>1</sup>  
Eduardo Arturo Elizalde Peña<sup>1</sup>  
Minerva Guerra Balcázar<sup>1</sup>  
Walter Noé Velázquez Arjona<sup>2</sup>  
Carlos Guzmán Martínez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Querétaro, México

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico  
en Electroquímica, México

+oblanco17@alumnos.uaq.mx

\*cguzman@uaq.mx





## RESUMEN

Recientemente se han encontrado diversas aplicaciones para los puntos cuánticos de ZnS:Mn debido a sus propiedades optoelectrónicas. En el presente trabajo se recopila brevemente información sobre este material con el objetivo de ampliar el conocimiento disponible acerca de su importancia en diversas investigaciones. Asimismo, se discuten los métodos de síntesis, las principales propiedades y funciones que se han reportado en la literatura así como sus perspectivas a futuro.

**Palabras clave:** fotocatalisis, fotovoltaica, puntos cuánticos, semiconductores, sensores.

## ABSTRACT

Mn-doped ZnS quantum dots have a very wide fields of applications due to their unique optoelectronic properties. This work is a compilation of the properties, methods of synthesis and applications that the nanostructure of this semiconductor has reported over the last couple of years with the propose of amplifying the knowledge about

its importance in different researches and the future research directions that can be explored.

**Keywords:** photocatalysis, photovoltaics, quantum dots, semiconductors, sensors.

*La investigación en nanomateriales ha puesto su interés en la mejora de compuestos para diversas aplicaciones. Echa un vistazo para enterarte del progreso en este ámbito de las nanopartículas.*

## INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos o *quantum dots* (QDs) son nanocristales semiconductores que presentan propiedades optoelectrónicas únicas [1]. Estas surgen gracias a

un fenómeno llamado *confinamiento cuántico*, que consiste en la discretización de los estados electrónicos del material [2]. Dicho suceso está íntimamente ligado al tamaño de la partícula; es decir, las propiedades de los puntos cuánticos dependen de sus dimensiones; entre más pequeños, mayor será el confinamiento cuántico que se presente, como trata de ilustrarse en la Figura 1. Otro factor que influye en el tamaño específico en el que este se presenta es el radio de Bohr [3], razón por la cual se da un fuerte confinamiento cuántico entre 2-10 nm en compuestos como el sulfuro de cadmio (CdS).

Se ha encontrado un sinnúmero de aplicaciones para estos nanocristales. Por ejemplo, su fluorescencia se emplea en la manufactura de sensores y dispositivos electrónicos [4] y en la industria energética se implementan como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno [5] y como recubrimientos de *quantum dot sensitized solar cells* (celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos) [6]. El problema con dichos compuestos es que algunos están elaborados con metales pesados y presentan una marcada toxicidad, por lo que su uso indiscriminado representa un peligro [7]. En consecuencia, se han llevado a cabo diversas investigaciones que buscan producir puntos cuánticos a partir de elementos inocuos y recubrir aquellos fabricados con componentes nocivos a fin de reducir su impacto en el medio ambiente [8].

Tales estudios nos conducen al sulfuro de zinc (ZnS), un semiconductor de banda ancha que presenta baja toxicidad y se emplea tanto en sensores como en dispositivos electrónicos [9]. En su forma de puntos cuánticos, posee un *band gap* de aproximadamente 4.45 eV,

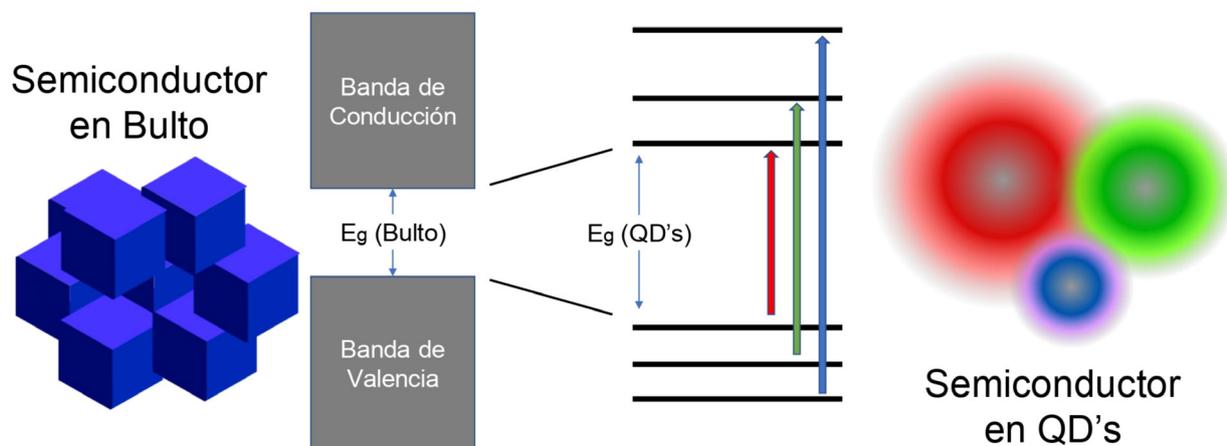


Figura 1. Discretización de los estados energéticos en los puntos cuánticos ocasionada por el confinamiento cuántico.

mientras que con su forma en bulto es de 3.55 eV [10]. Su estructura de bandas descarta su aplicación en mecanismos de colección energética solar, ya que, para ser absorbido, un fotón de radiación solar requiere gran cantidad de energía para excitar un electrón de la banda de valencia a su banda de conducción; es decir, el ZnS solo puede recolectar aquellos fotones provenientes de la radiación ultravioleta, los cuales representan un porcentaje demasiado pequeño (entre el 6 y 8 %) de la luz del sol que recibimos [11].

Para ampliar la aplicabilidad del ZnS se ha recurrido a la introducción de impurezas de otros elementos metálicos como el cobre, el hierro y el manganeso a manera de dopantes que modifiquen su estructura electrónica [12]. En el presente trabajo se hace una revisión del ZnS en su forma de punto cuántico dopado con Mn.

## SÍNTESIS DE ZnS:Mn QDS

La mayoría de las síntesis para producir ZnS:Mn consisten en una reacción entre una sal de Zn y una fuente de sulfuro en presencia de pequeñas concentraciones de Mn. Dos técnicas comunes son los métodos hidrotermales y la microemulsión o micela inversa.

### MÉTODOS HIDROTERMALES

Se llevan a cabo por medio de una reacción química que se suscita dentro de una solución sellada a temperatura y presión mayores que las del ambiente [13]. Su mecanismo principal es una nucleación líquida: se permite que los precursores reaccionen dentro de la solución a una temperatura mayor a 100 °C y, en ocasiones, se añade el reflujo. El procedimiento cuenta con altos índices de reactividad, reduce la contaminación por aire y consume poca energía. Se han logrado sintetizar

puntos cuánticos de ZnS:Mn dejando reaccionar los iones metálicos de Zn y Mn con los de sulfuro dentro de la solución hidrotermal. En contraste con otras técnicas, se obtiene mayor cristalinidad e hidrosolubilidad.

Chunyan Zhou [14] logró sintetizar partículas con un tamaño aproximado de 5 nm utilizando ácido 3-mercaptopropiónico. En otro estudio, Yun Hu [14] sintetizó ZnS:Mn por el método hidrotermal a diferentes concentraciones de dopante y observó cómo, en concentraciones mayores a 0.6 %, ocurrió un blanqueamiento en el espectro de fotoluminiscencia. En otra investigación, [15] concluyó que el tamaño de partícula incrementa al aumentar la temperatura de la síntesis; a 120 °C reportó un diámetro aproximado de 6 nm; y a 180 °C, de 11 nm. En resumen, es una técnica simple, económica, segura y de baja toxicidad para obtener puntos cuánticos de tamaño adecuado.

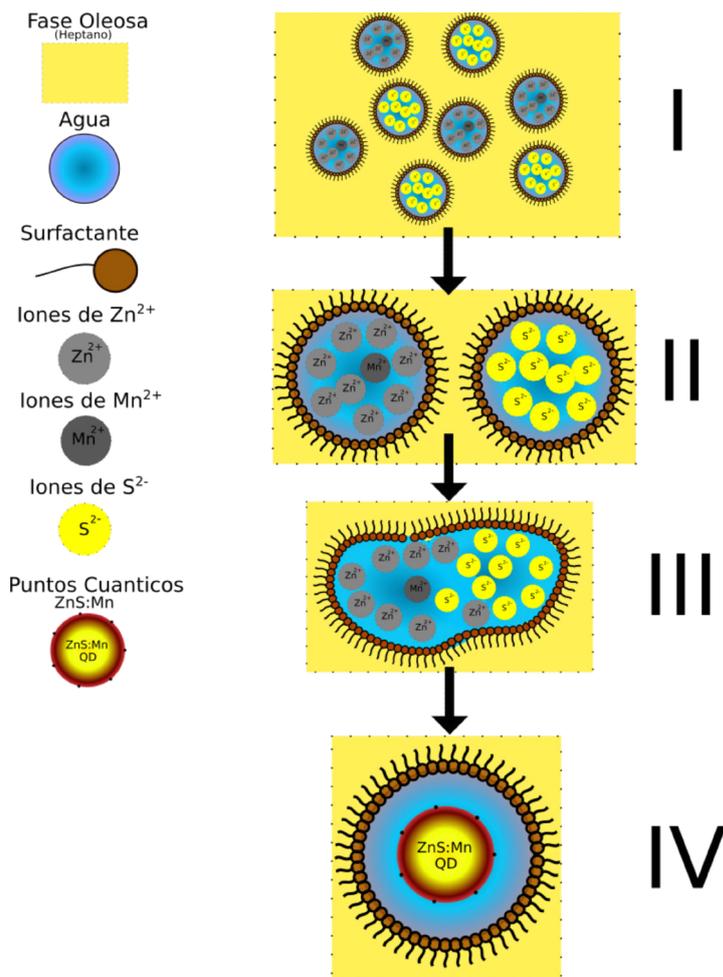


Figura 2. Representación de una síntesis de puntos cuánticos ZnS:Mn a partir del método de micela inversa. I) Precursores disueltos en agua encerrados en micelas de surfactante, II) Micelas se juntan para llevar a cabo una reacción, III) Se obtiene el material, la micela controla el tamaño de partícula.

Representada en la Figura 2, la preparación por micela inversa es una de las que más atrae el interés de los investigadores, debido a que permite obtener material de calidad a un bajo costo. Consiste en adicionar surfactantes que cuentan con una cabeza hidrofílica y una cadena hidrofóbica, cuyas propiedades anfífilas les permiten ordenarse de distintas maneras. Las micelas inversas son formaciones globulares de surfactante en solventes apolares, mientras que las micelas normales lo son en agua [16]. Su estructura principal consiste en un centro formado por la unión de las cabezas hidrofílicas y los solventes apolares en cuyo interior se encuentra agua solubilizada: gotas de

agua contenidas en aceite (*water-in-oil* o simplemente *w/o*); dentro de estas gotas se pueden disolver los precursores de la síntesis [17].

A estas soluciones se les llama *micelas inversas* cuando la concentración de agua es baja; y *microemulsiones*, a concentraciones mayores. Regularmente, los diámetros de las gotas en estas últimas miden entre 5-100 nm, mientras que en las primeras son menores a 5 nm [18], [19]. Estas zonas hidrofílicas funcionan como nanorreactores donde se llevan a cabo las colisiones de intercambio que conducen a la reacción. Con este método se evitan los centros de nucleación y el crecimiento de partículas. Además,

es capaz de producir materiales con diámetros entre 2 y 5 nm [20].

$$W = \frac{H_2O}{surfactante} \quad (1)$$

El tipo de surfactante y la relación agua-surfactante ( $W$ ) (1) son clave; entre menor sea  $W$ , menor será el tamaño de la partícula. En compuestos como el dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) se ha encontrado una correlación entre el diámetro de las gotas ( $R_d$ ) dentro de la micela inversa y  $W$ , dada por  $R_d/nm = 0.17 W$  [22].

La colisión entre las gotas que contienen los precursores puede propiciarse por desencadenantes

como el aumento en la temperatura o la adición de energía por ultrasonido. La constante de intercambio ( $k_{ex}$ ) es menor a la temperatura ambiente y depende del tensoactivo utilizado [23].

## PROPIEDADES

El ZnS presenta dos fases cristalinas principales: la de estructura cúbica, denominada blenda de zinc o esfalerita; y la hexagonal, referida como wurtzita. Existe también una tercera fase poco frecuente: la *sal de roca cúbica* [28]. La más estable de ellas es la primera, pues se requieren altas temperaturas para que pase a la segunda [29], [30]. La estructura de bandas varía entre estas dos fases; el *band gap* para la wurtzita en bulto es de 3.77 eV, y 3.68 eV para la esfalerita [9].

En la Figura 3 se muestra una representación de los diferentes difractogramas de rayos X que presentan estas dos fases (modificados de [31] y fuentes propias para fines ilustrativos).

Dopar la estructura de ZnS con Mn ha captado el interés de los investigadores en las últimas décadas. Un estudio realizado por Hazarika y colaboradores ha conseguido que puntos cuánticos emitan todos los colores del espectro al modificar la posición radial en la que el Mn entra como dopante, alterando así el estrés en la red [32]. A su vez, además de Mn, se han utilizado diferentes metales de transición como Ag, Co, Ni, Cu y Cd [33]-[38].

Existen tres formas en las que los dopantes pueden ingresar en la red del ZnS: sustituyendo al Zn, aprovechando una vacancia/dislocación entre átomos de S o ingresando de forma intersticial;

Tabla 1. Relación agua-surfactante y tamaño de partícula reportado en la literatura.

AUTOR/ES	MATERIAL	W	TAMAÑO DE PARTÍCULA	TIPO DE SURFACTANTE
Brian A. Smith [24]	ZnS:Mn 10 %	0.2	1.2 nm	AOT, Lauril Sulfato de Sodio (SDS)
Rahizana Mohd Ibrahim [25]	ZnS:Mn 4 %	7	6.2 nm	AOT
G. Murugadoss [26]	ZnS:Mn 4 %	8	3.9 nm	AOT
		9	3.9 nm	AOT
		10	4.0 nm	AOT
		11	4.2 nm	AOT
R.M. Krstmanović Whiffen [27]	ZnS:Mn 5 %	11	3.24 nm	Triton X-100

Difractogramas de las Fases Cristalinas del ZnS

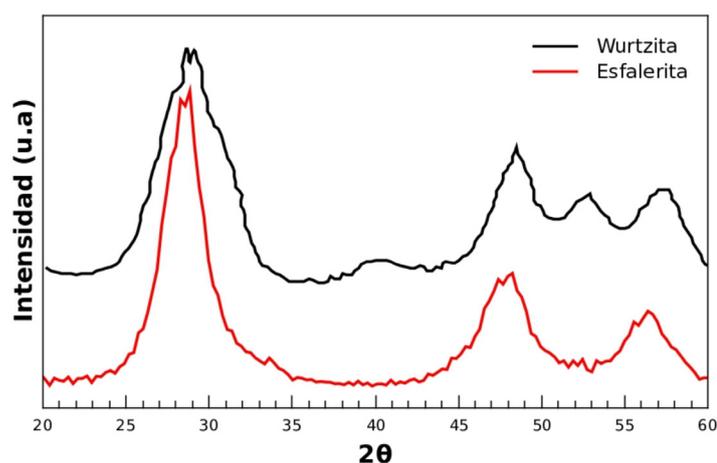


Figura 3. Difractogramas de wurtzita [31] y esfalerita.

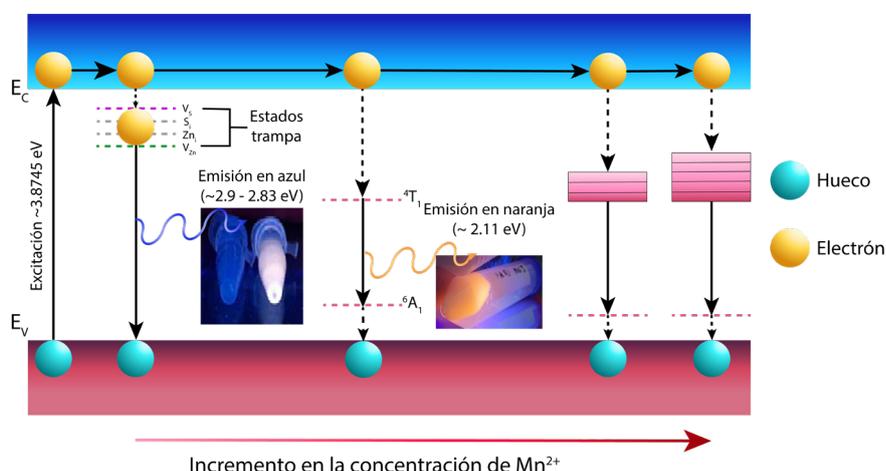


Figura 4. Transiciones electrónicas y estructura de bandas para el ZnS y el ZnS dopado con Mn.

estas se ilustran en la Figura 5A. La posición del dopante afecta el espectro de emisión del material. En el caso del Mn, si este se ingresa en un sitio intersticial se registra un pico de emisión de 600 nm; si se introduce en una vacancia o entre dislocaciones, de 578 nm, y cuando sustituye un átomo de Zn, su pico de emisión alcanza de 554 nm [39], [40].

Por regla general, los espectros de fotoluminiscencia varían entre autores debido a los distintos tamaños de partícula o defectos en los niveles energéticos causados por el uso de diferentes métodos de síntesis. Para el caso del ZnS:Mn, la mayoría de los espectros conservan dos picos de emisión. El primero, alrededor de 400 nm, se atribuye a la emisión en azul provocada por la recombinación del par electrón-hueco de las vacancias intrínsecas de los nanocristales de ZnS [41], [42]. El segundo, entre 550 y 610 nm, corresponde a la emisión en naranja proveniente de la transición d-d  $4T_1 \rightarrow 6A_1$  propia del  $Mn^{2+}$  tetrahedral [43], [44]; esto puede observarse en la Figura 4. En la literatura se reporta que esta última incrementa a mayor concentración de Mn, sin embargo, saturaciones tan altas producen un blanqueamiento en el espectro de emisión [45] como se muestra en la Figura 5B.

El ZnS es un semiconductor con un *band gap* directo, es decir, al recombinarse el par electrón-hueco cuando un electrón en estado excitado regresa a su estado basal, se libera energía en forma de fotón (véase la fluorescencia en la Figura 3). Como ya se ha mencionado, la magnitud del *band gap* es inversamente proporcional al tamaño de la partícula [46], pero

dopar el material altera la estructura de bandas electrónicas. En el caso del Mn, se ha reportado que el *band gap* disminuye a medida

que se incrementa el dopante [47]. Los resultados reportados en la literatura de algunos autores se sintetizan en la Tabla 2.

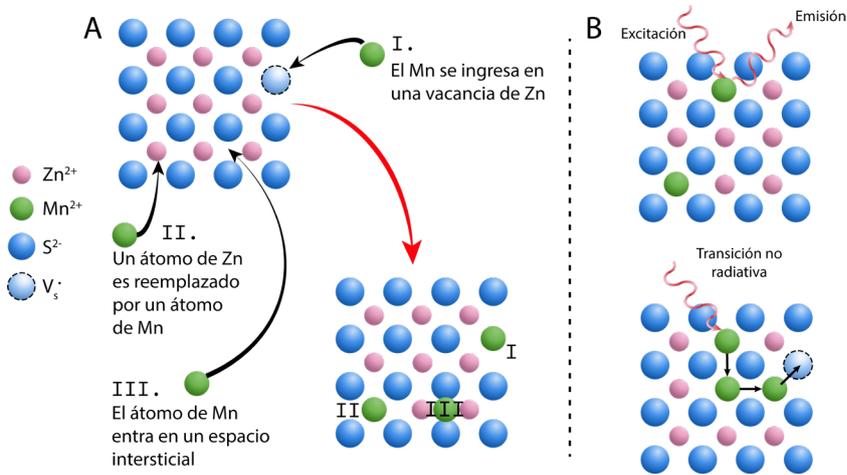


Figura 5. A) Posiciones donde puede ingresar el Mn como dopante y B) Efecto de blanqueamiento a altas concentraciones de Mn en la Red.

Tabla 2. *Band gap* del ZnS:Mn con respecto a la concentración de dopante y el tamaño de partícula reportado por diversos autores.

AUTOR	% DE MN	TAMAÑO DE PARTÍCULA (NM)	BAND GAP (eV)	
R.N Juine [10]	-	3	4.46	
		3.7	4.06	
Thanh Phuong Nguyen [48], [49]	45 %	3.69	3.94	
		3.17	4.13	
		2.94	4.25	
		2.79	4.35	
		2.62	4.44	
G. Murugadoss [26]	4 %	3.9	4.22	
		3.9	4.18	
		4.0	4.15	
		4.2	4.07	
R. M. Krsmanović Whiffen [27]	-	3.12	4.71	
		1 %	3.2	4.66
		5 %	3.24	4.64

## APLICACIONES

Las nanopartículas de ZnS:Mn han sido objeto de estudio en un amplio rango de aplicaciones: para el diseño de supercapacitores [50] y como sensor para diversos analitos como dopamina [51], Mn (VII) [52] y ácido fólico [53], entre otras [54]. También se han acoplado puntos cuánticos de este material a moléculas orgánicas para el marcaje de proteínas [55] y la detección cuantitativa de ADN [56]. Tres áreas en las que este tipo de semiconductor dopado tiene gran utilidad son la médica, la fotocatalítica y la fotovoltaica.

## MEDICINA

El ZnS:Mn se aprovecha principalmente en sistemas de detección de cáncer debido a su fluorescencia, ya que el material se adhiere de manera selectiva a las células cancerígenas [57], [58]. Bajo la lente de un microscopio confocal es posible diferenciar células sanas de mutadas como se plasma en la Figura 6. La detección de un cáncer en etapas tempranas aumenta las probabilidades de sobrevivencia en pacientes mediante un tratamiento oportuno.

Otra de sus aplicaciones está presente en los tratamientos fotodinámicos (PDT), que utilizan materiales responsivos a la luz para destruir células anormales, como las cancerígenas [59]. Esto se debe a que son semiconductores libres de  $Cd^{2+}$ , lo que evita problemas de toxicidad indeseada en células sanas [60].

En el diseño de vehículos de entrega de medicamentos [61], Díaz Diestra y colaboradores [62] propusieron un soporte para la dosificación de doxorubicina

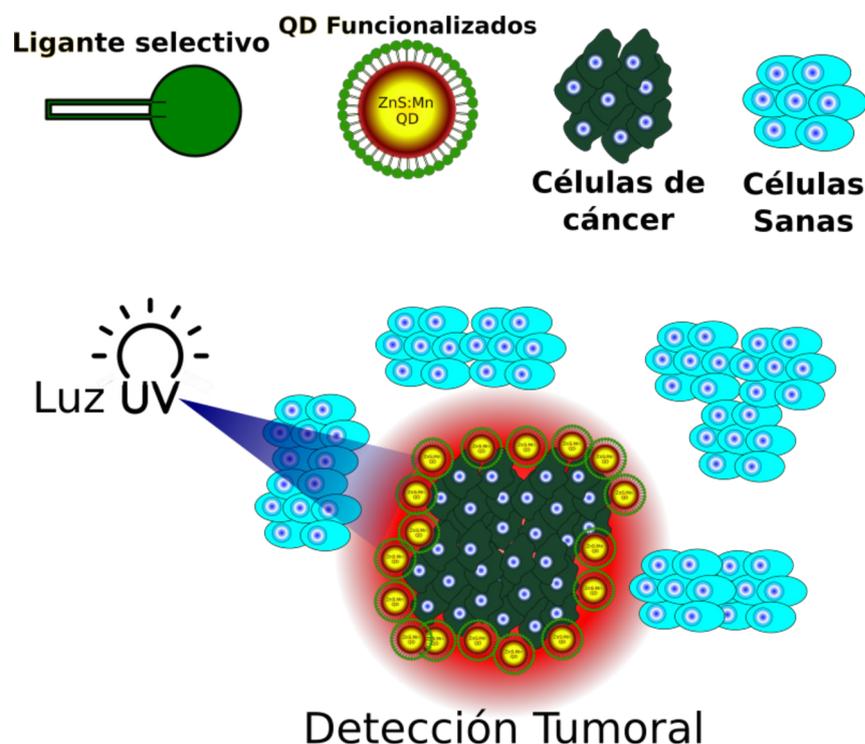


Figura 6. Representación gráfica de la detección de cáncer aprovechando la fluorescencia de los QD de ZnS:Mn funcionalizados para la unión selectiva del material con las células mutadas.

(DOX) mediante un nanocompósito de óxido de grafeno (rGO) con puntos cuánticos de ZnS:Mn. Este se recubrió con ácido fólico para inhibir la toxicidad y aumentar la selectividad del sistema. Con el uso de este material como soporte, reportaron una dosis letal media en células de cáncer de mama de 3  $\mu\text{g}/\text{ml}$  de DOX, cuando en la literatura se necesitan concentraciones superiores a los 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  para llegar a destruir el 50 % de las células cancerígenas.

En una investigación realizada por Sandeep K. Vaishnav [63], el ZnS:Mn fue acoplado a un core de CdTe para pasivar la toxicidad de los iones de  $Cd^{2+}$ . Fue recubierto por glutatión (GSH) y conjugado con glucosa oxidasa (GOX) para crear un biosensor de glucosa con un límite de detección de 0.1 nM. La detección se da a partir del blanqueamiento en el espectro de emisión inducido por la concentración de  $H_2O_2$ , generada

de la oxidación de glucosa por la GOX. Su sistema fue capaz de detectar glucosa en sangre y orina con concentraciones de 0.1 nM a 10  $\mu\text{M}$ , lo que representa un rango más amplio y un límite más bajo que los obtenidos en estudios previos a ese trabajo [64]-[66].

## FOTOCATÁLISIS

Esta nanoestructura también ha despertado interés en el área de la fotocatalisis, por lo que ha sido utilizada para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, tales como el azul de metileno [67] y antibióticos como norfloxacino (NOFX) [68]. La carga de Mn como dopante ha demostrado tener una relación con el aumento de absorbancia en la luz visible. Este incrementa la actividad fotocatalítica por la creación de estados energéticos debajo del *band gap* que sirven como trampas electrónicas para portadores fotogenerados [69], [70].



## FOTOVOLTAICA

48

Las celdas solares de puntos cuánticos (QDSC) presentan como ventajas *band gaps* ajustables y la posibilidad de superar el límite de eficiencia de conversión energética de Shockley-Queisser (32 %) debido a la generación múltiple de excitones [71], [72]. Sin embargo, las QDSC no han logrado niveles de eficiencia superiores a este límite; su baja capacidad de absorción de la luz es una de las razones principales [73], [74]. Las mejores eficiencias de conversión energética se han encontrado en sistemas de puntos cuánticos de PbS (11.2 % - 12.37 %) [75]-[77] y sistemas basados en puntos cuánticos de perovskitas (14.1 % - 16.6 %) [78], [79] según se reporta en la literatura más actualizada a la elaboración de este trabajo de revisión [80].

En la última década se han desarrollado estudios de la eficiencia de los puntos cuánticos de ZnS:Mn en dispositivos fotovoltaicos [81], [82]. Gracias a estos materiales, pueden evitarse los problemas de toxicidad que presentan otras celdas diseñadas a partir de metales pesados como el Pb o el Cd. El ingreso de estados energéticos intermedios dentro del *band gap* ancho del ZnS por medio del dopaje de Mn ha demostrado una ampliación de la ventana de absorción de la luz dentro de la región visible, mejorando el rendimiento de las celdas [83]. En la Figura 7 se representa la configuración de una QDSC.

## PERSPECTIVAS A FUTURO

Por sus propiedades optoelectrónicas, la capacidad de cambiar su espectro de emisión con respecto a la carga del dopante y la baja toxicidad en comparación con otros puntos cuánticos de metales

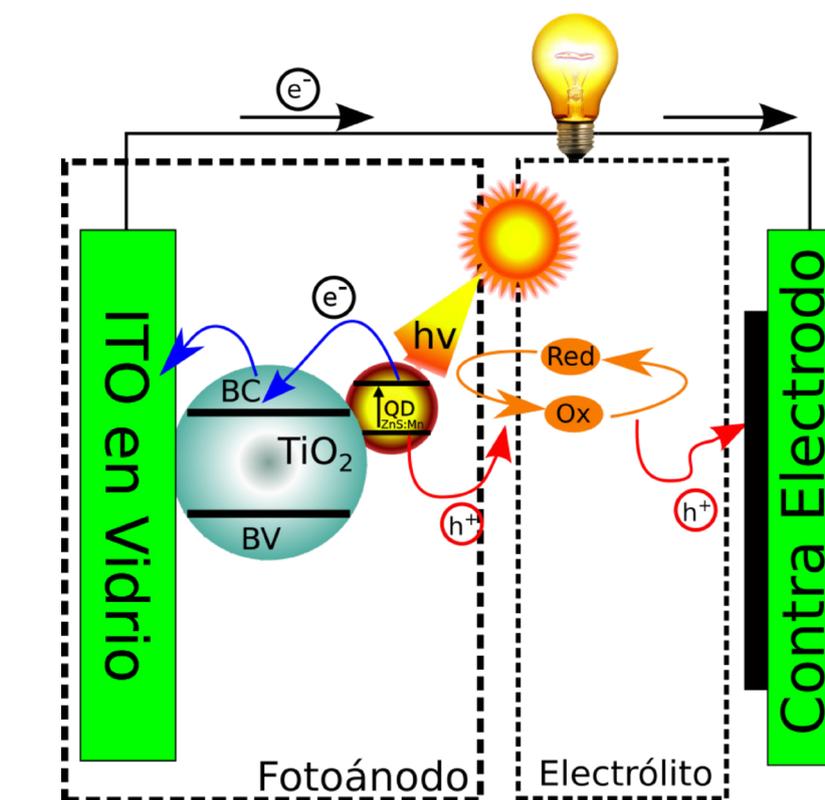


Figura 7. Esquema básico de una celda solar sensibilizada con puntos cuánticos.

pesados, se prevé que el ZnS:Mn continuará siendo objeto de estudio. La nanotoxicidad de este material es un posible campo de investigación a futuro, pues ya se ha demostrado que presenta poca toxicidad a bajas concentraciones de Mn en células de almejas como la *Ruditapes decussatus* [84]. En sistemas acuosos ha reportado ser tóxico para especies como la *Gambusia affinis* a altas concentraciones de nanopartículas [85], lo que podría representar un riesgo.

Otra forma de utilizar la fluorescencia del ZnS:Mn es conseguir que el material se emita en luz blanca [86], [87]; esto se puede aprovechar para hacer recubrimientos de celdas solares que trabajan en el espectro visible, como las de Si, y mejorar su eficiencia de conversión energética añadiendo un aditamento. Finalmente, podrían desarrollarse más sensores, tratamientos médicos, celdas solares y dispositivos fotocatalíticos que se beneficien de las propiedades del semiconductor dopado.

## CONCLUSIONES

Los puntos cuánticos de ZnS son objeto del interés científico por ser un material semiconductor de baja toxicidad. Se ha buscado mejorar sus propiedades electrónicas mediante el dopaje de iones metálicos como el Mn, que genera estados energéticos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción llamados interbandas. Estos permiten que los electrones sean fácilmente excitados de un estado basal a uno de energía superior, lo cual amplía el rango de aplicaciones, ya sea para fabricar sensores, celdas solares, celdas fotocatalíticas o para aplicarse en métodos de detección y tratamientos de enfermedades.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores, Ollin Blanco Guzmán y Jaime Moroni Mora Muñoz, agradecen por la beca nacional otorgada por Conacyt a través del programa de PNPc.

## REFERENCIAS

- [1] C. Buzea e I. Pacheco, "Nanomaterials and their Classification", en *Advanced Structured Materials*, New Delhi: Springer India, 2017, pp. 3-45.
- [2] K. R. Nemade y S. A. Waghuley, "uv-Vis spectroscopic study of one pot synthesized strontium oxide quantum dots", *Results in Physics*, vol. 3, pp. 52-54, 2013.
- [3] J. Cassidy y M. Zamkov, "Nanoshell quantum dots: Quantum confinement beyond the exciton Bohr radius", *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 11, p. 110902, mar. 2020.
- [4] P. Zheng y N. Wu, "Fluorescence and Sensing Applications of Graphene Oxide and Graphene Quantum Dots: A Review", *Chem. Asian J.*, vol. 12, no. 18, pp. 2343-2353, sep. 2017.
- [5] Z. J. Li et al., "Direct synthesis of all-inorganic heterostructured CdSe/CdS QDs in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen generation", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 5, no. 21, pp. 10365-10373, may 2017.
- [6] Y. Lin, Y. Lin, Y. Meng, y Y. Wang, "CdS quantum dots sensitized ZnO spheres via ZnS overlayer to improve efficiency for quantum dots sensitized solar cells", *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8157-8163, jul. 2014.
- [7] A. Shiohara, A. Hoshino, K. I. Hanaki, K. Suzuki, y K. Yamamoto, "On the cyto-toxicity caused by quantum dots", *Microbiol. Immunol.*, vol. 48, no. 9, pp. 669-675, 2004.
- [8] A. R. Clapp, E. R. Goldman, y H. Mattoussi, "Capping of CdSe-ZnS quantum dots with DHLA and subsequent conjugation with proteins", *Nat. Protoc.*, vol. 1, no. 3, pp. 1258-1266, sep. 2006.
- [9] X. Fang et al., "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 175-287, feb. 2011.
- [10] R. N. Juine, A. Das, y S. Amirthapandian, "Concentration controlled QDs ZnS synthesis without capping agent and its optical properties", *Mater. Lett.*, vol. 128, pp. 160-162, aug. 2014.
- [11] C. R. Roy, H. P. Gies, y S. Toomey, "The solar uv radiation environment: measurement techniques and results", *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 31, no. 1, pp. 21-27, nov. 1995.
- [12] V. D. Mote, Y. Purushotham, y B. N. Dole, "Structural, morphological and optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals", *Ceramica*, vol. 59, no. 351, pp. 395-400, sep. 2013.
- [13] S. Feng y R. Xu, "New materials in hydrothermal synthesis", *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 239-247, mar. 2001.
- [14] C. Zhou, J. Song, L. Zhou, L. Zhong, J. Liu, and Y. Qi, "Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots", *J. Lumin.*, vol. 158, pp. 176-180, feb. 2015.
- [15] Y. Hu, B. Hu, B. Wu, Z. Wei, y J. Li, "Hydrothermal preparation of ZnS: Mn quantum dots and the effects of reaction temperature on its structural and optical properties", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16715-16720, oct. 2018.
- [16] V. T. Liveri y M. Rosoff, "Reversed micelles as nanometer-size solvent media", *Nano-surface chemistry*, marcel Dekker New York, 2002, p. 674.
- [17] L. Qi, "Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles", *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 2, no. 6, pp. 183-6207, 2006.
- [18] S. P. Moulik y B. K. Paul, "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 78, no. 2, pp. 99-195, sep. 1998.
- [19] D. Myers et al., *Surfaces, interfaces, and colloids*, vol. 415. Wiley New York, 1999.
- [20] V. Uskoković y M. Drofenik, "SYNTHESIS OF MATERIALS WITHIN RE-VERSE MICELLES", *Surf. Rev. Lett.*, vol. 12, no. 02, pp. 239-277, apr. 2005.
- [21] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, y G. Maire, "The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions", *Colloids and Surfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 209-225, nov. 1982.
- [22] K. Holmberg, "Surfactant-templated nanomaterials synthesis", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 2, pp. 355-364, jun. 2004.
- [23] W. F. C. Sager, "Controlled formation of nanoparticles from microemulsions", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 276-283, jun. 1998.
- [24] B. A. Smith, J. Z. Zhang, A. Joly, y J. Liu, "Luminescence decay kinetics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoclusters grown in reverse micelles", *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 62, no. 3, pp. 2021-2028, jul. 2000.
- [25] R. M. Ibrahim, M. markom, y H. Abdullah, "Optical Properties of Ni<sup>2+</sup>-, Co<sup>2+</sup>-, and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS Nanoparticles Synthesized Using Reverse Micelle Method", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, p. R31, dec. 2014.
- [26] G. Murugadoss, "Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method", *J. Lumin.*, vol. 131, no. 10, pp. 2216-2223, oct. 2011.
- [27] R. M. Krsmanović Whiffen et al., "Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle



- route", *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 133-140, feb. 2014.
- [28] F. A. La Porta, L. Gracia, J. Andrés, J. R. Sambrano, J. A. Varela, y E. Longo, "A DFT study of structural and electronic properties of ZnS polymorphs and its pressure-induced phase transitions", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 4011-4018, dec. 2014.
- [29] F. A. La Porta et al., "Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method", *J. Alloys Compd.*, vol. 556, pp. 153-159, apr. 2013.
- [30] F. A. La Porta, J. Andrés, M. S. Li, J. R. Sambrano, J. A. Varela, y E. Longo, "Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 37, pp. 20127-20137, oct. 2014.
- [31] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. C. Hadjipanayis, y J. Q. Xiao, "Low-temperature synthesis of hexagonal (Wurtzite) ZnS nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 22, pp. 6874-6875, jun. 2004.
- [32] A. Hazarika, A. Pandey, y D. D. Sarma, "Rainbow Emission from an Atomic Transition in Doped Quantum Dots", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2208-2213, jul. 2014.
- [33] V. Ramasamy, K. Praba, y G. Murugadoss, "Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 963-971, oct. 2012.
- [34] G. Murugadoss y M. Rajesh Kumar, "Synthesis and optical properties of monodispersed Ni<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles", *Applied Nanoscience*, vol. 4, no. 1, pp. 67-75, jan. 2014.
- [35] W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu, y Z. G. Wang, "Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles", *Opt. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 313-317, nov. 2006.
- [36] K. B. Lin y Y. H. Su, "Photoluminescence of Cu:ZnS, Ag:ZnS, and Au:ZnS nanoparticles applied in Bio-LED", *Appl. Phys. B*, vol. 113, no. 3, pp. 351-359, dec. 2013.
- [37] S. S. Nath et al., "Green luminescence of ZnS y ZnS:Cu quantum dots embedded in zeolite matrix", *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, p. 094305, may 2009.
- [38] D. Z. Qin, G. Yang, G. X. He, L. I. Zhang, Q. X. Zhang, y L. Y. Li, "The investigation on synthesis and optical properties of Ag-doped ZnS nanocrystals by hydrothermal method", *Chalcogenide Lett*, vol. 9, no. 11, pp. 441-446, 2012.
- [39] Y. Hu, Z. Wei, B. Wu, B. Shen, Q. Dai, y P. Feng, "Photoluminescence of ZnS: Mn quantum dot by hydrothermal method", *AIP Adv.*, vol. 8, no. 1, p. 015014, jan. 2018.
- [40] Y. Y. Bacherikov et al., "Structural y optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8569-8578, jun. 2017.
- [41] R. K. Chandrakar, R. N. Baghel, V. K. Chandra, y B. P. Chandra, "Synthesis, characterization and photoluminescence studies of Mn doped ZnS nanoparticles", *Superlattices Microstruct.*, vol. 86, pp. 256-269, oct. 2015.
- [42] H. Li, W. Y. Shih, y W. H. Shih, "Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis", *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205604, apr. 2007.
- [43] L. Ma y W. Chen, "Luminescence enhancement and quenching in ZnS: Mn by Au nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 12, p. 123513, 2010.
- [44] P. K. R. y R. Viswanatha, "Mechanism of Mn emission: Energy transfer vs charge transfer dynamics in Mn-doped quantum dots", *APL Materials*, vol. 8, no. 2, p. 020901, feb. 2020.
- [45] W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, y Z. G. Wang, "Concentration effect of Mn<sup>2+</sup> on the photoluminescence of ZnS:Mn nanocrystals", *J. Cryst. Growth*, vol. 279, no. 3, pp. 454-460, jun. 2005.
- [46] E. M. Miller et al., "Revisiting the Valence and Conduction Band Size Dependence of PbS Quantum Dot Thin Films", *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3302-3311, mar. 2016.
- [47] M. D. Prè, A. martucci, y M. Leoni, "Synthesis and characterization of ZnS:Mn nanoparticles", *Photonics for Solar Energy Systems III*, may 2010, vol. 7725, p. 77250U.
- [48] T. P. Nguyen, T. P. Nguyen, Q. V. Lam, y T. B. Vu, "Effects of structure on photoluminescence characteristics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots for anti-counterfeiting ink application", *Solid State Sci.*, vol. 101, p. 106123, mar. 2020.
- [49] R. Viswanath et al., "Synthesis and photoluminescence enhancement of PVA capped Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles and observation of tunable dual emission: A new approach", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 126-133, may 2014.
- [50] I. Hussain et al., "Different controlled nanostructures of Mn-doped ZnS for high-performance supercapacitor applications", *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101767, dec. 2020.
- [51] D. Diaz-Diestra, B. Thapa, J. Beltran-Huarac, B. R. Weiner, y

- G. Morell, "L-cysteine capped ZnS:Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 87, pp. 693-700, jan. 2017.
- [52] P. Deng, L. Q. Lu, W. C. Cao, y X. K. Tian, "Phosphorescence detection of manganese(VII) based on Mn-doped ZnS quantum dots", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 578-583, feb. 2017.
- [53] M. Geszke-Moritz, G. Clavier, J. Lulek, y R. Schneider, "Copper or manganese-doped ZnS quantum dots as fluorescent probes for detecting folic acid in aqueous media", *J. Lumin.*, vol. 132, no. 4, pp. 987-991, apr. 2012.
- [54] J. Patel, B. Jain, A. K. Singh, y M. Susan, "Mn-doped ZnS quantum dots—an effective nanoscale sensor", *Microchem. J.*, 2020, [En línea]. Disponible: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19335325?casa\\_token=PymYNnote\\_sAAAAA:-C0p411vllzsJ3iJgujfqDmS5T-tAf2\\_ixWH4FbA8FC6\\_ttFzvr-POV-PPm9DURVLzkWwPsgLJO1s0](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19335325?casa_token=PymYNnote_sAAAAA:-C0p411vllzsJ3iJgujfqDmS5T-tAf2_ixWH4FbA8FC6_ttFzvr-POV-PPm9DURVLzkWwPsgLJO1s0)
- [55] L. Tan, C. Huang, R. Peng, Y. Tang, y W. Li, "Development of hybrid organic-inorganic surface imprinted Mn-doped ZnS QDs and their application as a sensing material for target proteins", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 61, pp. 506-511, nov. 2014.
- [56] Y. He, H. F. Wang, y X. P. Yan, "Self-assembly of Mn-doped ZnS quantum dots/octa(3-aminopropyl)octasilsequioxane octahydrochloride nanohybrids for optosensing DNA", *Chemistry*, vol. 15, no. 22, pp. 5436-5440, 2009.
- [57] K. Manzoor, S. Johny, D. Thomas, S. Setua, D. Menon, y S. Nair, "Bio-conjugated luminescent quantum dots of doped ZnS: a cyto-friendly system for targeted cancer imaging", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 6, p. 065102, feb. 2009.
- [58] H. Cui et al., "Rapid and efficient isolation and detection of circulating tumor cells based on ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dots and magnetic nanocomposites", *Talanta*, vol. 202, pp. 230-236, sep. 2019.
- [59] A. C. S. Samia, X. Chen, y C. Burda, "Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 51, pp. 15736-15737, dec. 2003.
- [60] D. Diaz-Diestra et al., "Biocompatible ZnS:Mn quantum dots for reactive oxygen generation and detection in aqueous media", *J. Nanopart. Res.*, vol. 17, no. 12, p. 461, nov. 2015.
- [61] C. E. Probst, P. Zrazhevskiy, V. Bagalkot, y X. Gao, "Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design", *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 65, no. 5, pp. 703-718, may 2013.
- [62] D. Diaz-Diestra, B. Thapa, D. Badillo-Diaz, J. Beltran-Huarac, G. Morell, y B. R. Weiner, "Graphene Oxide/ZnS:Mn Nanocomposite Functionalized with Folic Acid as a Nontoxic and Effective Theranostic Platform for Breast Cancer Treatment", *Nanomaterials (Basel)*, vol. 8, no. 7, jun. 2018, doi: 10.3390/nano8070484.
- [63] S. K. Vaishnav, J. Korram, R. Nagwanshi, K. K. Ghosh, y M. L. Satnami, "Mn<sup>2+</sup> doped-Cd-Te/ZnS modified fluorescence nanosensor for detection of glucose", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 245, pp. 196-204, jun. 2017.
- [64] L. Bahshi, R. Freeman, R. Gill, y I. Willner, "Optical detection of glucose by means of metal nanoparticles or semiconductor quantum dots", *Small*, vol. 5, no. 6, pp. 676-680, mar. 2009.
- [65] P. Wu, Y. He, H. F. Wang, y X. P. Yan, "Conjugation of glucose oxidase onto Mn-doped ZnS quantum dots for phosphorescent sensing of glucose in biological fluids", *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 4, pp. 1427-1433, feb. 2010.
- [66] L. Cao, J. Ye, L. Tong, y B. Tang, "A new route to the considerable enhancement of glucose oxidase (GOx) activity: the simple assembly of a complex from CdTe quantum dots and GOx, and its glucose sensing", *Chemistry*, vol. 14, no. 31, pp. 9633-9640, 2008.
- [67] J. Heo y C. S. Hwang, "Surface Properties and Photocatalytic Activities of the Colloidal ZnS:Mn Nanocrystals Prepared at Various pH Conditions", *Nanomaterials*, vol. 5, no. 4, pp. 1955-1970, 2015.
- [68] J. Patel, A. K. Singh, y S. A. C. Carabineiro, "Assessing the Photocatalytic Degradation of Fluoroquinolone Norfloxacin by Mn:ZnS Quantum Dots: Kinetic Study, Degradation Pathway and Influencing Factors", *Nanomaterials (Basel)*, vol. 10, no. 5, may 2020, doi: 10.3390/nano10050964.
- [69] L. Wang et al., "Synthesis of Mn-doped ZnS microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 557-564, jan. 2017.
- [70] S. Kannan, N. P. Subiramaniam, y M. Sathishkumar, "Effect of annealing temperature and Mn doping on the structural and optical properties of ZnS thin films for enhanced photocatalytic degradation under visible light irradiation", *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 119, p. 108068, sep. 2020.
- [71] J. Wang et al., "Mn doped quantum dot sensitized solar cells with power conversion



- efficiency exceeding 9 %", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 4, no. 3, pp. 877-886, jan. 2016.
- [72] O. E. Semonin et al., "Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100 % via MEG in a quantum dot solar cell", *Science*, vol. 334, no. 6062, pp. 1530-1533, dec. 2011.
- [73] P. Huang, S. Xu, M. Zhang, W. Zhong, Z. Xiao, y Y. Luo, "Carbon quantum dots improving photovoltaic performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells", *Opt. Mater.*, vol. 110, p. 110535, dec. 2020.
- [74] F. A. Farahani, A. Poro, M. Rezaee, y M. Sameni, "Enhancement in power conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized solar cells through a decrease in light reflection", *Opt. Mater.*, vol. 108, p. 110248, oct. 2020.
- [75] Y. Xue et al., "Toward scalable PbS quantum dot solar cells using a tailored polymeric hole conductor", *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 2850-2858, dec. 2019.
- [76] Y. Zhang et al., "Hybrid Quantum Dot/Organic Heterojunction: A Route to Improve Open-Circuit Voltage in PbS Colloidal Quantum Dot Solar Cells", *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 2335-2342, jul. 2020.
- [77] L. Yuan et al., "Four-Terminal Tandem Solar Cell with Dye-Sensitized and PbS Colloidal Quantum-Dot-Based Subcells", *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 3157-3161, apr. 2020.
- [78] X. Ling et al., "14.1 % CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dot solar cells via cesium cation passivation", *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 28, p. 1900721, jul. 2019.
- [79] M. Hao et al., "Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs<sub>1-x</sub>FaxPbI<sub>3</sub> quantum dot solar cells with reduced phase segregation", *Nature Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 79-88, 2020.
- [80] J. Kim, S. Song, Y. H. Kim, y S. K. Park, "Recent progress of quantum dot-based photonic devices and systems: A comprehensive review of materials, devices, and applications", *Small Structures*, vol. 2, no. 3, p. 2000024, mar. 2021.
- [81] A. Le Donne, S. Kanti Jana, S. Banerjee, S. Basu, y S. Binetti, "Optimized luminescence properties of Mn doped ZnS nanoparticles for photovoltaic applications", *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, p. 014903, jan. 2013.
- [82] S. Ummartyotin y Y. Infahsaeng, "A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol. 55, pp. 17-24, mar. 2016.
- [83] S. Horoz et al., "Absorption Induced by Mn Doping of ZnS for Improved Sensitized Quantum-Dot Solar Cells", *Phys. Rev. Applied*, vol. 3, no. 2, p. 024011, feb. 2015.
- [84] H. Labiadh, B. Sellami, A. Khazri, W. Saidani, y S. Khemais, "Optical properties and toxicity of undoped and Mn-doped ZnS semiconductor nanoparticles synthesized through the aqueous route", *Opt. Mater.*, vol. 64, pp. 179-186, feb. 2017.
- [85] S. Touaylia y H. Labiadh, "Effect of the exposure to Mn-doped ZnS nanoparticles on biomarkers in the freshwater western mosquitofish *Gambusia affinis*", *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 60-70, feb. 2019.
- [86] S. R. Chalana, V. S. Kavitha, R. Reshmi Krishnan, and V. P. Mahadevan Pillai, "Tailoring the visible emissions in ZnS:Mn films for white light generation", *J. Alloys Compd.*, vol. 771, pp. 721-735, jan. 2019.
- [87] T. P. Nguyen, T. B. Vu, y Q. V. Lam, "Study of photoluminescent and photometric properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dots for white light emission", *Opt. Mater.*, vol. 110, p. 110537, dec. 2020.

## SÍNTESIS DE UN COMPÓSITO NANOESTRUCTURADO SOPORTADO EN QUITOSANO- GMA PARA SU POSIBLE APLICACIÓN COMO FOTOSENSIBILIZADOR

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED COMPOSITE  
SUPPORTED IN CHITOSAN-GMA FOR ITS POSSIBLE  
APPLICATION IN PHOTODYNAMIC THERAPY

Luis Adrián Ontiveros Gómez<sup>1+</sup>  
Beatriz Liliana España Sánchez<sup>2</sup>  
Eduardo Arturo Elizalde Peña<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Universidad Autónoma de Querétaro, México.*

<sup>2</sup> *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico  
en Electroquímica, México.*

<sup>+</sup> *lontiveros14@alumnos.uaq.mx;*

<sup>\*</sup> *eelizalde@uaq.edu.mx*

<sup>2</sup> *lespana@cideteq.mx*



## RESUMEN

La terapia fotodinámica es una técnica alternativa para el tratamiento del cáncer y diversas enfermedades mediante luz, oxígeno molecular y un fotosensibilizador (Fs). Un Fs es una molécula especializada en absorber un fotón para estimular la promoción de un estado basal a un estado triplete excitado que, al encontrarse con oxígeno molecular, es capaz de producir especies reactivas de oxígeno. En el presente trabajo, se reporta la síntesis de un compuesto nanoestructurado de nanoesferas de carbono (CNS) usado como fotosensibilizador conjugado con nanopartículas de oro (AUNPS) soportados en una matriz de quitosano-GMA (Q-GMA). Se observó por medio de las caracterizaciones de FT-IR, UV-VIS y SEM que los compósitos no alteraron la estructura de la matriz ni del plasmón característico de las AUNPS en las muestras de Q-GMA-CNS-AUNPS a 0.4 y 0.6 mM; ambos compuestos constituyen fotosensibilizadores potenciales para su aplicación en terapia fotodinámica.

**Palabras clave:** fotosensibilizadores, nanopartículas, oxígeno singlete, terapia fotodinámica.

*Se buscan nuevos materiales y compuestos que sean de utilidad en tratamientos menos invasivos para el cáncer que las alternativas actuales.*

## ABSTRACT

Photodynamic Therapy (PDT) is an alternative technique for cancer treatment and other diseases. To have a photodynamic effect, it is imperative to have light, molecular oxygen, and a photosensitizer. A photosensitizer is a specialized molecule that absorbs light to stimulate the promotion from ground state to a triplet excited state, that interacts directly with molecular

oxygen to obtain reactive oxygen species. In the present work, the synthesis of a nanostructured composite made of carbon nanosphere (CNS) used as a photosensitizer, conjugated with gold nanoparticles (AUNPS) supported in a Chitosan-GMA matrix is reported. It was observed through the characterization of FT-IR, UV-VIS and SEM that conjugation did not alter the chitosan matrix and that the photosensitizer also maintained the AUNPS characteristic plasmon in the samples Q-GMA-CNS-AUNPS with a concentration of 0.4 and 0.6 mM. These two compounds are considered as potential photosensitizers for their application in PDT.

**Keywords:** photosensitizer, up-converting nanoparticles, singlet oxygen, photodynamic therapy.

## INTRODUCCIÓN

La terapia fotodinámica (PDT, photodynamic therapy) es una técnica no invasiva para el tratamiento de enfermedades no oncológicas, así como diferentes tipos de cáncer en distintas locaciones; involucra el uso de especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas por un Fs (o por un colorante no tóxico) con la presencia de luz de baja intensidad y oxígeno molecular [1], [2]. Se basa en la acumulación del compuesto en tejidos patológicos a través de la aplicación local o sistémica, seguido de la absorción de radiación a una longitud de onda apropiada para iniciar un proceso de activación, la cual desemboca en la destrucción selectiva de células indeseables.

Un fotosensibilizador ideal debe tener alta pureza química, estabilidad a temperatura ambiente y solubilidad en el cuerpo, selectividad, además de no tener

toxicidad en oscuro ni absorción solapada con melatonina, hemoglobina ni oxihemoglobina. En la búsqueda de esas propiedades, los Fs se han desarrollado en generaciones; y cada una resuelve los problemas de la anterior [3].

En la primera generación tenemos la introducción de una mezcla de porfirinas denominada *derivados de hematoporfirina (HpD) y la fotofrina*. Estos compuestos han sido probados contra cáncer de pulmón, colorrectal, mama, oral y de ovarios [4]-[8]. Los inconvenientes con esta generación son su poca pureza química, baja penetración tisular y el extendido tiempo de vida media, el cual provoca hipersensibilidad en la piel.

Los elementos característicos de la segunda generación incluyen alta pureza química, elevado rendimiento de formación de oxígeno singlete ( $^1O_2$ ), rápida eliminación del cuerpo y mejor penetración en los tejidos. Esta última se debe a los máximos de absorción en los rangos de 650-800 nm [9]. Los Fs de esta generación incluyen texafirinas, clorinas, bacterioclorinas, ftalocianina y colorantes sintéticos. Su principal desventaja radica en dos problemas: poca selectividad y tendencia a agregarse. Debido a que la capacidad de producir  $^1O_2$  es una propiedad exclusiva de especies monoméricas, fue necesario el estudio de nuevos compuestos de apoyo [10].

Las estructuras moleculares planas de los Fs que son necesarias para la absorción de luz, les confieren propiedades hidrofóbicas que promueven su agregación [11]; por ello, el principal objetivo de la tercera generación es aumentar la selectividad y distribución por medio de la combinación con

moléculas receptoras, anticuerpos y marcadores de superficie tumorales. Estas modificaciones se pueden obtener por medio del encapsulamiento o inmovilización del Fs en nanoplataformas [12][13].

La aplicación de nanomateriales con Fs ha sido extensamente estudiada y durante el desarrollo de la tercera generación se descubrió la habilidad de generar  $^1O_2$  de los nanomateriales con altos rendimientos cuánticos. Dentro de estos compuestos tenemos nanopartículas, nanotubos de carbono, grafeno, nanoesferas de carbono y puntos cuánticos que han sido probados y han demostrado una alta especificidad en células de cáncer de mama, hígado y páncreas, etcétera [14]-[18].

El quitosano es un vehículo transportador de fármacos, así como de nanopartículas y Fs [19] que ha mostrado una buena interacción con las nanoestructuras de carbono por medio de la conjugación química de los grupos amino del quitosano con los dobles enlaces C=C [20]; de igual manera, al soportar un Fs en este biopolímero, se ha observado que los parámetros fotofísicos y de estabilidad mejoran, reduciendo la posibilidad de generación de fotoproductos y vías de desviación [21].

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales utilizados fueron quitosano (Q), ácido acético, acetonitrilo, glicidimetacrilato, ácido cloroáurico (*Sigma Aldrich*) y nanoesferas de carbono (CNS) (CIDETEQ). La preparación del Quitosano-GMA (Q-GMA) se llevó a cabo mediante la técnica de Elizalde et al. a través de la precipitación de la mezcla de quitosano y glicidimetacrilato en acetonitrilo [22]; la

síntesis de las nanopartículas de oro a 0.2, 0.4 y 0.6 mM se realizó por medio de la reducción del ácido cloroáurico en quitosano y Q-GMA por separado; para la mezcla de las nanoesferas de carbono y las muestras anteriores, se realizó la incorporación del nanomaterial al 10 % w/v. No se usó purificación adicional en los reactivos y se utilizaron como se recibieron.

## CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

### ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FT-IR)

Se prepararon películas de espesor menor a 70  $\mu$ m realizando barridos de 4000 a 450  $cm^{-1}$  donde se identificaron las vibraciones de los grupos principales de quitosano y Q-GMA con las nanopartículas de oro y nanoesferas con ayuda del equipo Spectrum Two<sub>TM</sub>.

### ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

Se utilizaron muestras líquidas de las mezclas de quitosano y Q-GMA con las nanopartículas de oro y nanoesferas para medir el plasmón presente en ellas. Se realizó el análisis de 350 a 800 nm con el equipo GENESYSTEM 10S de la marca THERMO Scientific.

### MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología superficial y distribución de las nanopartículas de oro con las nanoesferas se realizó por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM 6010 LA con voltajes de aceleración de 15 y 20 kV y ampliación de 50 a 6000x.

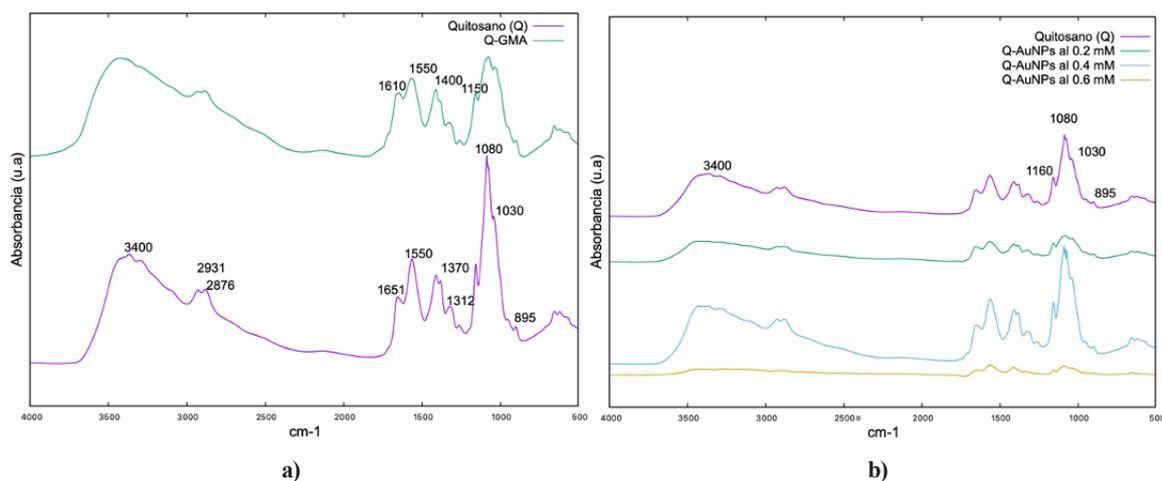


Figura 1. Espectro de FT-IR de a) Q y Q-GMA y b) Q-AuNP's al 0.2, 0.4 y 0.6 mM.

## DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En la Figura 1a se muestra la comparación de los espectros de IR de Q y Q-GMA; podemos observar que el espectro del primero tiene el estiramiento característico ( $n$ ) de los grupos O-H y N-H en la zona de los  $3400\text{ cm}^{-1}$ ; en  $2931$  y  $2876\text{ cm}^{-1}$ , las tensiones asimétrica y simétrica del grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente; en  $1650\text{ cm}^{-1}$  tenemos la tensión característica del grupo amida con su deformación en  $1550\text{ cm}^{-1}$ ; en la zona de los  $1370\text{ cm}^{-1}$  tenemos la tensión del grupo -NHCO con el estiramiento del grupo C-N en  $1312\text{ cm}^{-1}$ ; en el rango de  $1080$  a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , tenemos la tensión asimétrica y simétrica del grupo C-O con los picos característicos de los sacáridos en  $1160$  y  $895\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto sintetizado de Q-GMA presenta un corrimiento del grupo C=O en  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; en  $1550\text{ cm}^{-1}$  tenemos el estiramiento característico del grupo C=C al igual que las deformaciones de los grupos  $\text{CH}_3$  y C-O-C en  $1400$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A su vez, la Figura 1b expone el espectro de FT-IR de la conjugación de Q con AuNPs. Se observa una atenuación en las tensiones y deformaciones de los grupos O-H y  $\text{NH}_2$  que sugiere que los grupos O-H

participan en la quelación con las nanopartículas con el grupo  $\text{NH}_2$ . Adicionalmente, la atenuación en la zona de las  $3400\text{ cm}^{-1}$  muestra que los grupos antes mencionados también participaron en la reducción y estabilización de las AuNPs [23]. De igual manera, no se muestra cambio significativo en la estructura, ya que no desaparecieron los picos característicos del Q en el grupo C-O-C mostrados en la Figura 1a.

En la Figura 2a tenemos el espectro de FT-IR de la conjugación de Q-GMA con AuNPs. Es visible un aumento en el porcentaje de absorbancia de los grupos antes mencionados debido a la presencia de las nanopartículas de oro en las concentraciones de  $0.2$  y  $0.4\text{ mM}$ . La concentración de  $0.6\text{ mM}$  mostró una disminución de dichas intensidades debido nuevamente a la conjugación en los grupos amino disponibles del Q-GMA. En la Figura 2b, del espectro de Q-GMA-CNS-AuNPs, notamos que la presencia de las nanoesferas de carbono aumentó el porcentaje de absorbancia en las deformaciones y estiramientos de los grupos de C=O en  $1650\text{ cm}^{-1}$  y de los grupos C=C en  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento también se presenta en los picos característicos de los sacáridos en ambos compuestos en  $1160$

y  $895\text{ cm}^{-1}$ . Entonces, tenemos que las síntesis no alteraron la estructura de las matrices de Q y Q-GMA, ya que se conservó la tensión C-O-C en la zona de los  $1160\text{ cm}^{-1}$ .

La caracterización UV-VIS se realizó para verificar el plasmón de las AuNPs en las muestras de Q-GMA y Q. En la Figura 3a, se observa el espectro UV-VIS del Q y sus posteriores modificaciones con las nanopartículas sintetizadas. La imagen muestra que el plasmón es casi indetectable en concentraciones de  $0.2\text{ mM}$  de AuNPs; sin embargo, conforme aumenta la concentración de oro, podemos observar el plasmón característico de estas a  $528\text{ nm}$ , hasta alcanzar su punto más evidente en  $0.6\text{ mM}$ . Por otra parte, en los compuestos de Q-GMA con AuNPs, se puede notar de mejor manera la presencia de este plasmón (Figura 3b). En el espectro de Q-GMA-AuNPs al  $0.6\text{ mM}$  de la misma figura, podemos observar una atenuación en la absorbancia del Q-GMA debido a la presencia de las nanopartículas, mismas que, tras observar el espectro de IR de este compuesto, podemos decir que no degradan ni rompen la estructura de la matriz de Q-GMA.

Una vez verificada la presencia del plasmón, se procedió a sintetizar

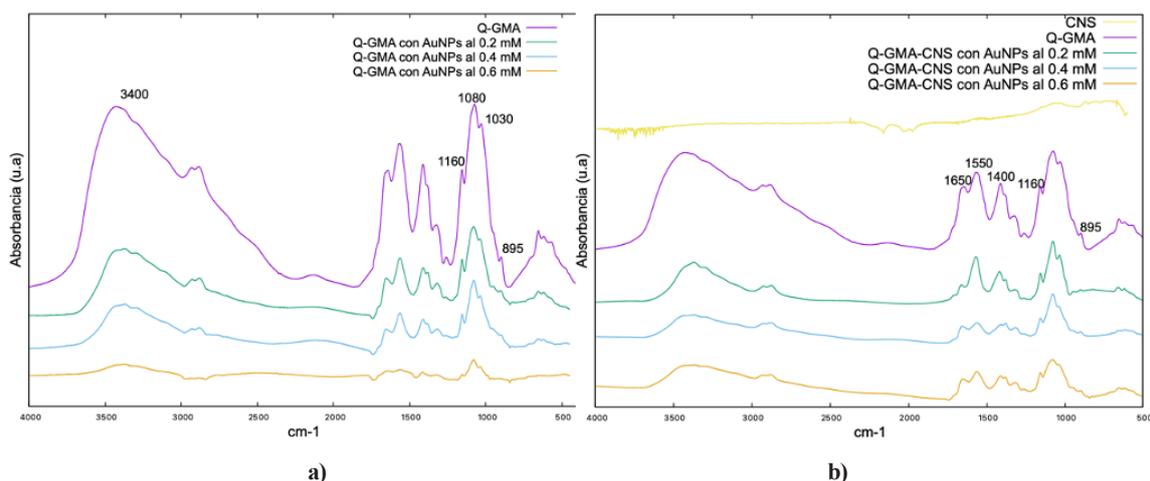


Figura 2. Espectro de FT-IR de a) Q-GMA-AuNPs y b) Q-GMA-CNS-AuNPs.

las muestras de Q-GMA con CNS debido a que la presencia del plasmón es más evidente. La Figura 4 evidencia que los compuestos conservan el efecto plasmón aún en su conjugación con las CNS.

Hay una absorbancia débil en la zona de los 800 nm, pero que debe considerarse para la activación del fotosensibilizador, ya que al tener el plasmón de las AuNPs, es posible sumar la absorción de dos fotones y convertirlas en un solo fotón de más alta energía (emisión antistokes); es decir, la transición de estado basal a estado excitado será a través de la absorción simultánea de dos fotones de baja energía.

De igual manera, este estudio permite suponer que la resonancia superficial del plasmón (SPR por sus siglas en inglés) es aprovechable en forma de calor, lo que permitirá incrementar la eficiencia de excitación de las nanoesferas, así como la oportunidad de combinar terapia fotodinámica con terapia fototérmica (PDT/PTT) [24].

Debido a que las muestras de Q-GMA-CNS-AuNPs al 0.4 y 0.6 mM conservaron el plasmón, se seleccionaron para su caracterización por SEM. En la Figura 5 se

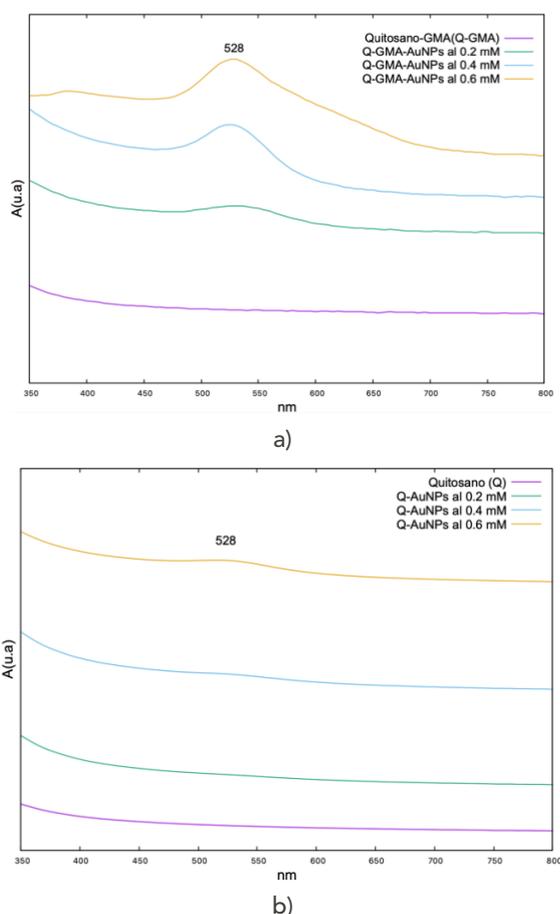


Figura 3. Espectro de UV-VIS de a) Q-AuNPs y b) Q-GMA-AuNPs.

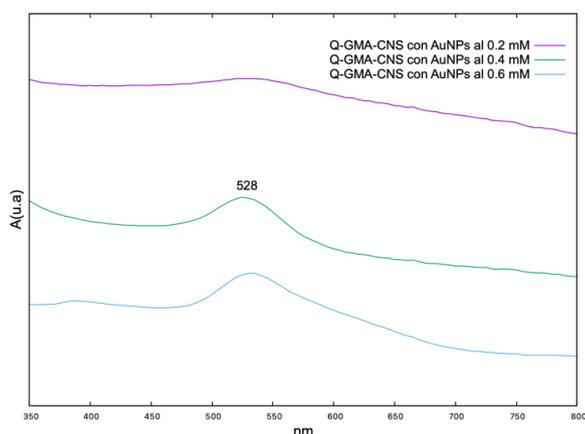


Figura 4. Espectro de UV-VIS de Q-GMA-CNS-AuNPs.



aprecian puntos blancos brillantes en el Q-GMA-CNS-AUNPS al 0.4 mM (marcados en círculos rojos) que se atribuyen a la distribución de los clusters de nanoesferas de carbono funcionalizados con las nanopartículas en una matriz de Q-GMA; sin embargo, es necesaria una prueba TEM para identificarlos formalmente.

En la Figura 6 se exhibe la micrografía de la muestra de Q-GMA-CNS-AUNPS al 0.6 mM; los clusters que se observan, atribuidos a la distribución y forma esférica de las nanopartículas con las nanoesferas, son más notorios.

## CONCLUSIÓN

Los resultados presentados por las caracterizaciones demuestran que se obtuvo un compuesto nanoestructurado soportado en una matriz de Q-GMA, debido a que las tensiones características de los grupos C-O-C obtenidos en la caracterización de FT-IR se conservaron; de igual manera, la unión de las nanopartículas con el Q-GMA es química, como se puede ver en las atenuaciones de las tensiones de los grupos  $\text{NH}_2$ ; por otra parte, las nanopartículas complejizadas con las nanoesferas conservaron su efecto plasmón en los compósitos de Q-GMA-CNS-AUNPS en concentraciones de 0.4 y 0.6 mM (UV-VIS), y mostraron una distribución uniforme en clusters sobre toda la estructura (SEM). Dado que la PDT es menos invasiva que los procedimientos quirúrgicos y los efectos secundarios son menores que la quimioterapia y radioterapia, la investigación de nuevos fotosensibilizadores que sean estables, con efecto plasmón y que estén distribuidos de manera uniforme en la estructura, es necesaria para migrar a este tratamiento fotodinámico.

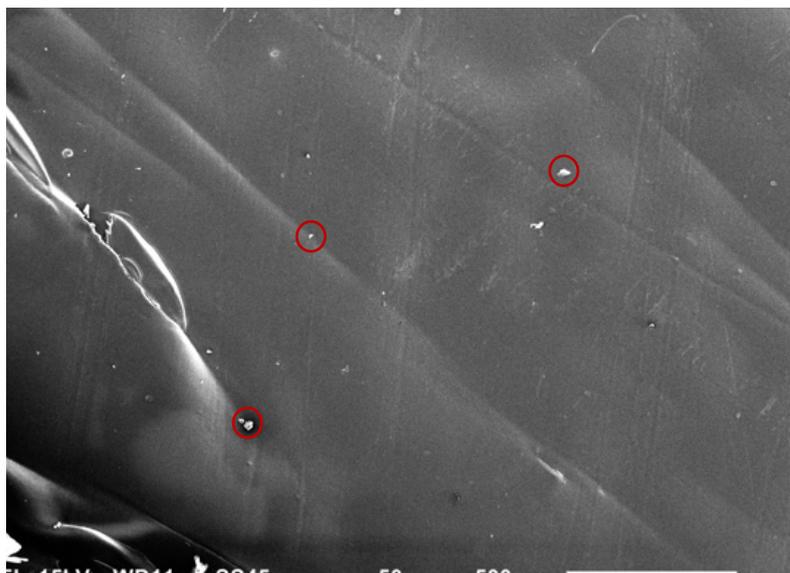


Figura 5. Imagen SEM de Q-GMA-CNS-AUNPS al 0.4 mM.



Figura 6. Imagen SEM de Q-GMA-CNS-AUNPS al 0.6 mM.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó gracias al apoyo de CONACYT, además del apoyo de las Dras. Sandra Rivas y Alejandra Álvarez para las caracterizaciones de SEM y espectroscopias, respectivamente.

## REFERENCIAS

- [1] F. S. De Rosa y M. V. L. B. Bentley, "Photodynamic therapy of skin cancers: Sensitizers, clinical studies and future directives", *Pharm. Res.*, vol. 17,

no. 12, pp. 1447–1455, 2000, doi: 10.1023/A:1007612905378.

- [2] G. B. Kharkwal, S. K. Sharma, Y. Y. Huang, T. Dai y M. R. Hamblin, "Photodynamic therapy for infections: Clinical applications", *Lasers Surg. Med.*, vol. 43, no. 7, pp. 755–767, 2011, doi: 10.1002/lsm.21080.
- [3] S. Kwiatkowski et al., "Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations", *Biomedicine and Pharmacotherapy*, vol. 106. Elsevier Masson sas, pp. 1098–1107, oct. 01, 2018, doi: 10.1016/j.biopha.2018.07.049.

- [4] T. J. Dougherty, J. E. Kaufman, A. Goldfarb, K. R. Weishaupt, D. Boyle y A. Mittleman, "Photoradiation Therapy for the Treatment of Malignant Tumors", *Cancer Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2628–2635, 1978.
- [5] D. Kessel, "Photodynamic therapy: From the beginning", *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–7, 2004, doi: [10.1016/S1572-1000\(04\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S1572-1000(04)00003-1).
- [6] T. C. Z. Haixia Qiu, Michael M. Kim, Rozhin Penjweini, Jarod C. Finlay, Theresa M. Busch, Tianhao Wang, Wenshen Guo, Keith A. Cengel, Charles B. Simone II, Eli Glatstein, "Comparison between different D-Dimer cutoff values to assess the individual risk of recurrent venous thromboembolism: Analysis of results obtained in the DULCIS study", *Int. J. Lab. Hematol.*, vol. 38, no. 1, pp. 42–49, 2016, doi: [10.1111/ijlh.12426](https://doi.org/10.1111/ijlh.12426).
- [7] J. M. Nauta et al., "Photofrin-mediated photodynamic therapy of chemically-induced premalignant lesions and squamous cell carcinoma of the palatal mucosa in rats", *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*, vol. 26, no. 3, pp. 223–231, 1997, doi: [10.1016/S0901-5027\(97\)80825-9](https://doi.org/10.1016/S0901-5027(97)80825-9).
- [8] C. M. Peterson, R. Reed, C. J. Jolles, K. Parker Jones, R. C. Straight y A. M. Poulson, "Photodynamic therapy of human ovarian epithelial carcinoma, OVCAR-3, heterotransplanted in the nude mouse", *Am. J. Obstet. Gynecol.*, vol. 167, no. 6, pp. 1852–1855, 1992, doi: [10.1016/0002-9378\(92\)91786-A](https://doi.org/10.1016/0002-9378(92)91786-A).
- [9] A. Chiaviello, I. Postiglione y G. Palumbo, "Targets and mechanisms of photodynamic therapy in lung cancer cells: A brief overview", *Cancers (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 1014–1041, 2011, doi: [10.3390/cancers3011014](https://doi.org/10.3390/cancers3011014).
- [10] M. C. García Vior, L. E. Dicelio y J. Awruch, "Synthesis and properties of phthalocyanine zinc(II) complexes replaced with oxygen and sulfur linked adamantane moieties", *Dye. Pigment.*, vol. 83, no. 3, pp. 375–380, 2009, doi: [10.1016/j.dyepig.2009.06.006](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.06.006).
- [11] H. Abrahamse and M. R. Hamblin, "New photosensitizers for photodynamic therapy", *Biochemical Journal*, vol. 473, no. 4. Portland Press Ltd, pp. 347–364, feb. 15, 2016, doi: [10.1042/BJ20150942](https://doi.org/10.1042/BJ20150942).
- [12] L. B. Josefsen and R. W. Boyle, "Photodynamic therapy: Novel third-generation photosensitizers one step closer?", *Br. J. Pharmacol.*, vol. 154, no. 1, pp. 1–3, 2008, doi: [10.1038/bjp.2008.98](https://doi.org/10.1038/bjp.2008.98).
- [13] H. Kataoka et al., "New photodynamic therapy with next-generation photosensitizers", *Ann. Transl. Med.*, vol. 5, no. 8, pp. 1–7, 2017, doi: [10.21037/atm.2017.03.59](https://doi.org/10.21037/atm.2017.03.59).
- [14] J. Li, D. Guo, X. Wang, H. Wang, H. Jiang y B. Chen, "The photodynamic effect of different size ZnO nanoparticles on cancer cell proliferation in vitro", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1063–1071, 2010, doi: [10.1007/s11671-010-9603-4](https://doi.org/10.1007/s11671-010-9603-4).
- [15] S. J. He et al., "CdSe/ZnS quantum dots induce photodynamic effects and cytotoxicity in pancreatic cancer cells", *World J. Gastroenterol.*, vol. 22, no. 21, pp. 5012–5022, 2016, doi: [10.3748/wjg.v22.i21.5012](https://doi.org/10.3748/wjg.v22.i21.5012).
- [16] K. D. Patel, R. K. Singh y H. W. Kim, "Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics", *Mater. Horizons*, vol. 6, no. 3, pp. 434–469, 2019, doi: [10.1039/c8mh00966j](https://doi.org/10.1039/c8mh00966j).
- [17] T. Murakami, "Stimuli-responsive systems of therapeutics photodynamic action of single-walled carbon nanotubes", *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 65, no. 7, pp. 629–636, 2017.
- [18] D. Chen et al., "Efficacy dependence of photodynamic therapy mediated by upconversion nanoparticles: subcellular positioning and irradiation productivity", 2017, doi: [10.1002/smll.201602053](https://doi.org/10.1002/smll.201602053).
- [19] G. M. F. Calixto et al., "Chitosan-Based Drug Delivery Systems for Optimization of Photodynamic Therapy: a Review", *AAPS PharmSciTech*, vol. 20, no. 7, 2019, doi: [10.1208/s12249-019-1407-y](https://doi.org/10.1208/s12249-019-1407-y).
- [20] D. S. Kwag, N. M. Oh, Y. T. Oh, K. T. Oh, Y. S. Youn y E. S. Lee, "Photodynamic therapy using glycol chitosan grafted fullerenes", *Int. J. Pharm.*, vol. 431, no. 1–2, pp. 204–209, 2012, doi: [10.1016/j.ijpharm.2012.04.038](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.04.038).
- [21] D. P. Ferreira et al., "Characterization of a Squaraine/Chitosan System for Photodynamic Therapy of Cancer", *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 7, pp. 1212–1220, feb. 2016, doi: [10.1021/acs.jpcc.5b11604](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11604).
- [22] E. A. Elizalde-Peña et al., "Synthesis and characterization of chitosan-g-glycidyl methacrylate with methyl methacrylate", *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 9, pp. 3963–3969, 2007, doi: [10.1016/j.eurpolymj.2007.06.004](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.004).
- [23] S. Pu, J. Li, L. Sun, L. Zhong y Q. Ma, "An in vitro comparison of the antioxidant activities of chitosan and green synthesized gold nanoparticles", *Carbohydr. Polym.*, vol. 211, no. december 2018, pp. 161–172, 2019, doi: [10.1016/j.carbpol.2019.02.007](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.007).
- [24] D. K. Chatterjee and Y. Zhang, "Upconverting nanoparticles as nano-transducers for photodynamic therapy in cancer cells", *Tech. Proc. 2008 NSTI Nanotechnol. Conf. Trade Show, NSTI-Nanotech, Nanotechnol.* 2008, vol. 2, pp. 69–72, 2008.



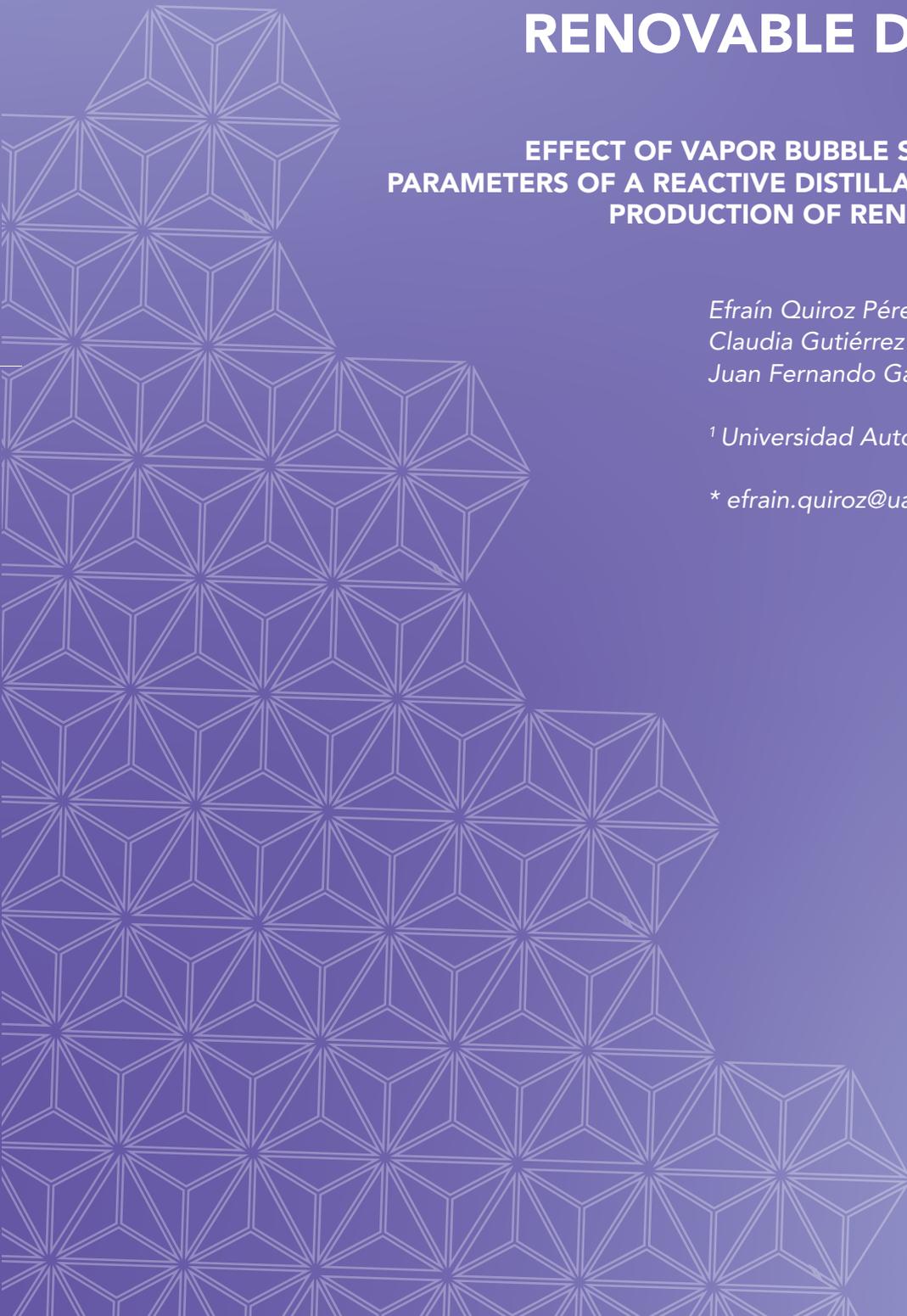
## EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS BURBUJAS DE VAPOR EN LOS PARÁMETROS HIDRÁULICOS DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLE RENOVABLE DE AVIACIÓN

EFFECT OF VAPOR BUBBLE SIZE ON THE HYDRAULIC  
PARAMETERS OF A REACTIVE DISTILLATION COLUMN FOR THE  
PRODUCTION OF RENEWABLE AVIATION FUEL

Efraín Quiroz Pérez<sup>1\*</sup>  
Claudia Gutiérrez Antonio<sup>1</sup>  
Juan Fernando García Trejo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Querétaro, México

\* efrain.quiroz@uaq.mx





## RESUMEN

La destilación reactiva es una tecnología intensificada que ha demostrado ventajas económicas y operacionales en la producción del combustible renovable de aviación. En dicho procedimiento, las reacciones de conversión, así como la separación de los productos, se llevan a cabo en una columna de destilación con catalizador sólido. En una de las configuraciones poco estudiadas de estos sistemas se colocan contenedores de catalizador sobre la base de los platos perforados de la columna; ello ofrece beneficios en cuanto al rendimiento y selectividad de las operaciones de reacción-separación. En este trabajo se presenta un modelo basado en CFD para la simulación de un plato perforado con contenedores de catalizador que funciona bajo las condiciones operativas de una columna de destilación reactiva utilizada en la producción de combustible renovable de aviación. En este caso se consideró el modelado de un flujo líquido-vapor no isotérmico a través de dicho sistema. El modelo desarrollado se utilizó para analizar el efecto del tamaño de las burbujas de vapor sobre

*El presente estudio muestra una serie de observaciones conseguidas tras el diseño experimental de un sistema con el cual se sometieron a prueba distintos parámetros del proceso que permite obtener combustible renovable de aviación.*

dos de los parámetros hidráulicos más importantes en platos perforados: la altura de líquido claro y la velocidad de la espuma. A partir del análisis de los resultados obtenidos, se concluye que el modelo es capaz de representar con un buen grado de precisión el comporta-

miento experimental reportado para un sistema similar. Además, se observó que los diseños de plato que producen burbujas más grandes promueven una mayor altura de líquido claro y una menor velocidad de la espuma en el plato. Ello im-

plica un mayor tiempo de contacto y una mejor interacción entre las fases, lo cual se traduce en un incremento en las velocidades de las reacciones de conversión y en la eficiencia de separación de los productos.

**Palabras clave:** altura de líquido claro, CFD, combustible renovable de aviación, plato con contenedores de catalizador, velocidad de la espuma.

## ABSTRACT

Reactive distillation is an intensified technology that has demonstrated interesting economical and operational advantages in the production of renewable aviation fuel. In reactive distillation, conversion reactions as well as separation of products take place in a distillation column with solid catalyst. In one of the less-studied configurations of these type of systems, catalyst containers are placed on the floor of the sieve trays of the column; this is advantageous in reaction-separation operations from the point of view of selectivity and conversion. This paper presents a CFD-based model for the simulation of a sieve tray with catalyst containers working under the operating conditions of a column used for the production of renewable aviation fuel through reactive distillation. Modeling of a non-isothermal liquid-vapor flow through the system was considered in this case. The developed model was used to analyze the effect of the vapor bubble size on two of the most important hydraulic parameters in sieve trays: clear liquid height and froth velocity. From the analysis of the obtained results, it can be concluded that the model is capable to provide a fairly good agreement with the observed ex-

perimental behavior reported for a similar system. In addition, it was observed that those tray designs that produce bigger bubbles tend to promote a higher clear liquid height and a lower froth velocity. This implies a higher contact time as well as a better interaction between both phases, which in turn promotes an increase in the conversion reaction rates and the separation efficiency of the products.

**Keywords:** clear liquid height, CFD, renewable aviation fuel, tray with catalyst containers, froth velocity.

## INTRODUCCIÓN

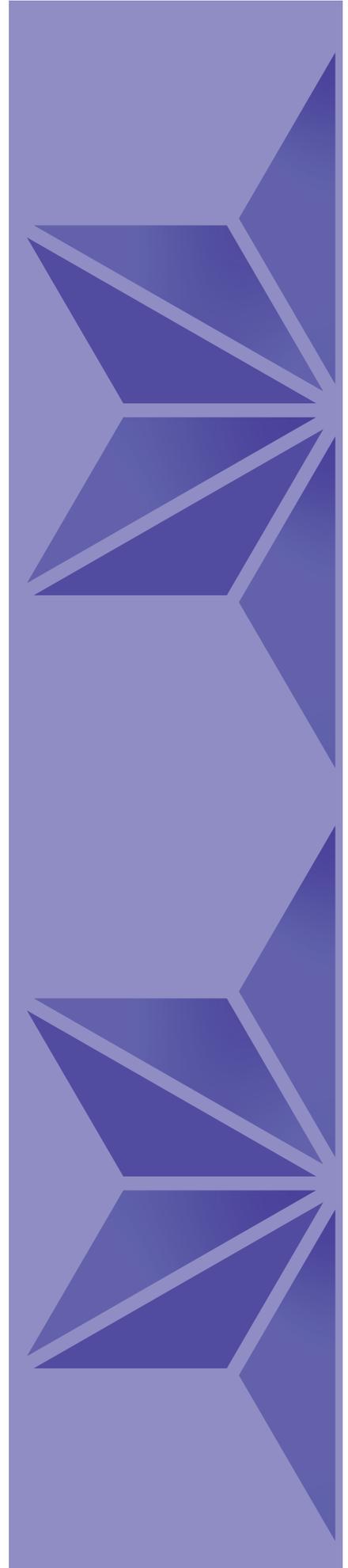
La Asociación Internacional de Transporte Aéreo (IATA, por sus siglas en inglés) ha identificado a la industria del combustible renovable de aviación como la alternativa más promisoría para alcanzar un desarrollo sostenible del sector aéreo mediante la reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero, como el  $\text{CO}_2$  [1]. De entre todas las rutas existentes para la obtención de este biocombustible, el hidrotratamiento de triglicéridos es la que ha experimentado un desarrollo más rápido; esta representa alrededor del 2.4 % de la producción mundial [2]. Además, está certificada por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) para su uso comercial [3].

En el hidrotratamiento de triglicéridos, una corriente de estas materias primas se alimenta a un reactor que opera a altas presión y temperatura, en el cual se convierte en hidrocarburos de cadena larga en presencia de un catalizador sólido a través de las reacciones de desoxigenación y descarbonización. Los productos resultantes se alimentan a un segundo reactor

para producir hidrocarburos de cadenas más cortas mediante las reacciones catalíticas de craqueo e isomerización, en un rango de C8 y C16, el cual corresponde al combustible renovable de aviación. En esta etapa se producen, también, gases ligeros, naftas y diésel verde, los cuales son usualmente separados por destilación [4].

La destilación reactiva heterogénea es una de las estrategias recientemente propuestas para intensificar el hidrotratamiento de triglicéridos. Tanto las reacciones de craqueo e isomerización, como la separación de los hidrocarburos producidos se llevan a cabo en una columna de destilación con catalizador sólido colocado dentro de la misma. En investigaciones anteriores se ha demostrado que esta estrategia es capaz de promover un incremento en los rendimientos del combustible renovable de aviación y una reducción en la presión de operación y el impacto ambiental del proceso [5, 6].

Con respecto al catalizador sólido, este puede colocarse de dos maneras distintas: como empaques en las columnas de destilación reactiva o en diferentes arreglos en los platos perforados de las mismas [7, 8]. Se ha demostrado en diversos estudios que este último arreglo promueve cargas de líquido y tiempos de residencia más altos en comparación con los empaques; ello ofrece ventajas en las operaciones de reacción-separación desde el punto de vista de conversión y selectividad [8, 9]. Una de las configuraciones más interesantes para este tipo de sistemas es aquella en la que se colocan contenedores de catalizador sobre la base de un plato perforado. Los contenedores se sitúan perpendiculares al flujo de la fase líquida y esta fluye a través de los espacios





entre ellos. Este arreglo produce una caída de presión más baja en comparación con los diseños de platos en los cuales una o ambas fases circulan a través de los empaques de catalizador. A pesar de ello, los platos perforados con empaques de catalizador no se han estudiado a fondo desde la perspectiva de diseño y eficacia.

El desempeño de los platos perforados en las columnas de destilación reactiva puede determinarse a partir del análisis de algunos parámetros hidráulicos, tales como la altura de líquido claro (*clear liquid height*) y la velocidad de la espuma (*froth velocity*) [10, 11]. Dichos factores dependen en gran medida de la forma en que las burbujas de vapor se distribuyen por la zona activa de los platos. En este sentido, el tamaño de las burbujas a su vez depende del diámetro de los orificios localizados en la base de los platos.

La relación entre los parámetros hidráulicos en los platos de las columnas convencionales y el diseño de los mismos puede analizarse desde dos perspectivas distintas: estudios experimentales y modelos teóricos. Los estudios experimentales sobre el diseño y el análisis de equipos ingenieriles por lo general requieren de un número considerable de pruebas para controlar las condiciones operativas relevantes. Con el fin de reducir el consumo de tiempo y el costo de estas pruebas, se ha propuesto el uso de modelos basados en la dinámica computacional de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés). La CFD ha demostrado ser una herramienta computacional robusta y eficaz para propósitos de investigación, pues proporciona un mejor entendi-

miento de los complejos fenómenos físicos y químicos y permite obtener una predicción acertada respecto al desempeño de varios diseños en el análisis y la evaluación de nuevos equipos [12-14].

Con base en los puntos anteriores, en este trabajo se presenta un modelo basado en CFD para la simulación de contenedores de catalizador en un plato perforado que trabaja bajo las condiciones operativas de una columna de destilación reactiva utilizada en la producción de combustible renovable de aviación. Se consideró, además, el modelado de un flujo líquido-vapor no isotérmico a través de dicho sistema. El modelo CFD se utilizó para analizar el efecto del tamaño de las burbujas de vapor sobre dos de los parámetros hidráulicos más importantes en platos perforados: altura de líquido claro y la velocidad de la espuma.

## METODOLOGÍA

En esta sección se describen en términos generales las etapas que conlleva el desarrollo del modelo basado en CFD, que representa el flujo líquido-vapor no isotérmico a través de un plato perforado con contenedores de catalizador.

### GENERACIÓN DEL DOMINIO COMPUTACIONAL

La geometría que representa el plato perforado con contenedores de catalizador analizado en este trabajo fue generada en el paquete comercial ANSYS® Design-Modeler™. Para la generación del dominio computacional se consideró un plato representativo con contenedores de catalizador, los

cuales se sostienen a la base del plato por medio de una serie de clips de soporte. Se incluyó un primer plato sin contenedores de catalizador sobre el plato representativo, mientras que el bajante de un segundo plato sin catalizador se colocó debajo del mismo. Estas consideraciones geométricas se hicieron con el fin de proporcionar condiciones de flujo apropiadas para las fronteras (entrada y salida) del plato representativo con contenedores de catalizador. Un diagrama del dominio computacional descrito, incluyendo sus principales componentes individuales, se presenta en la Figura 1.

El diseño del plato representativo se obtuvo a partir de las pautas y la metodología de diseño propuestas en [8, 10, 11]. La información requerida para la aplicación de dicha metodología se obtuvo a partir del trabajo presentado en [5] sobre la producción de combustible renovable de aviación por medio de destilación reactiva. En ese estudio, los autores propusieron el uso de una columna de destilación con un catalizador sólido para llevar a cabo las reacciones de craqueo e isomerización, así como la separación de la mezcla de hidrocarburos producida. El diámetro del plato representativo analizado en este caso se calculó considerando los flujos máxicos más altos de las fases líquida y vapor en la zona reactiva de la columna: 13 320.2 kg/h y 13 364.7 kg/h, respectivamente. En la base de las pautas y las metodologías de diseño utilizadas se considera que, si un plato opera correctamente con los flujos máxicos de líquido y vapor, también lo hará al trabajar con flujos máxicos más bajos.

Las dimensiones geométricas del plato representativo analizado se presentan en la Tabla 1. Para esta investigación se consideraron dos valores diferentes para el diámetro de los orificios de entrada vapor: 0.00635 m (diseño STC1) y 0.0127 m (diseño STC2), con el objetivo de analizar el efecto de diferentes diámetros de burbuja en los parámetros hidrodinámicos de los platos

en la columna. Además, para un mismo diseño de plato se consideraron distintos valores para la altura del rebosadero y, consecuentemente, la longitud debajo del bajante.

### ECUACIONES GOBERNANTES

Se seleccionó el enfoque euleriano de dos fases para repre-

sentar los efectos térmicos e hidrodinámicos más significativos en el plato representativo con contenedores de catalizador: el flujo simultáneo de las fases líquida y vapor, el mezclado y la energía transferida entre ambas fases. Desde dicha perspectiva, una de las fases es considerada como la continua, y la otra como dispersa.

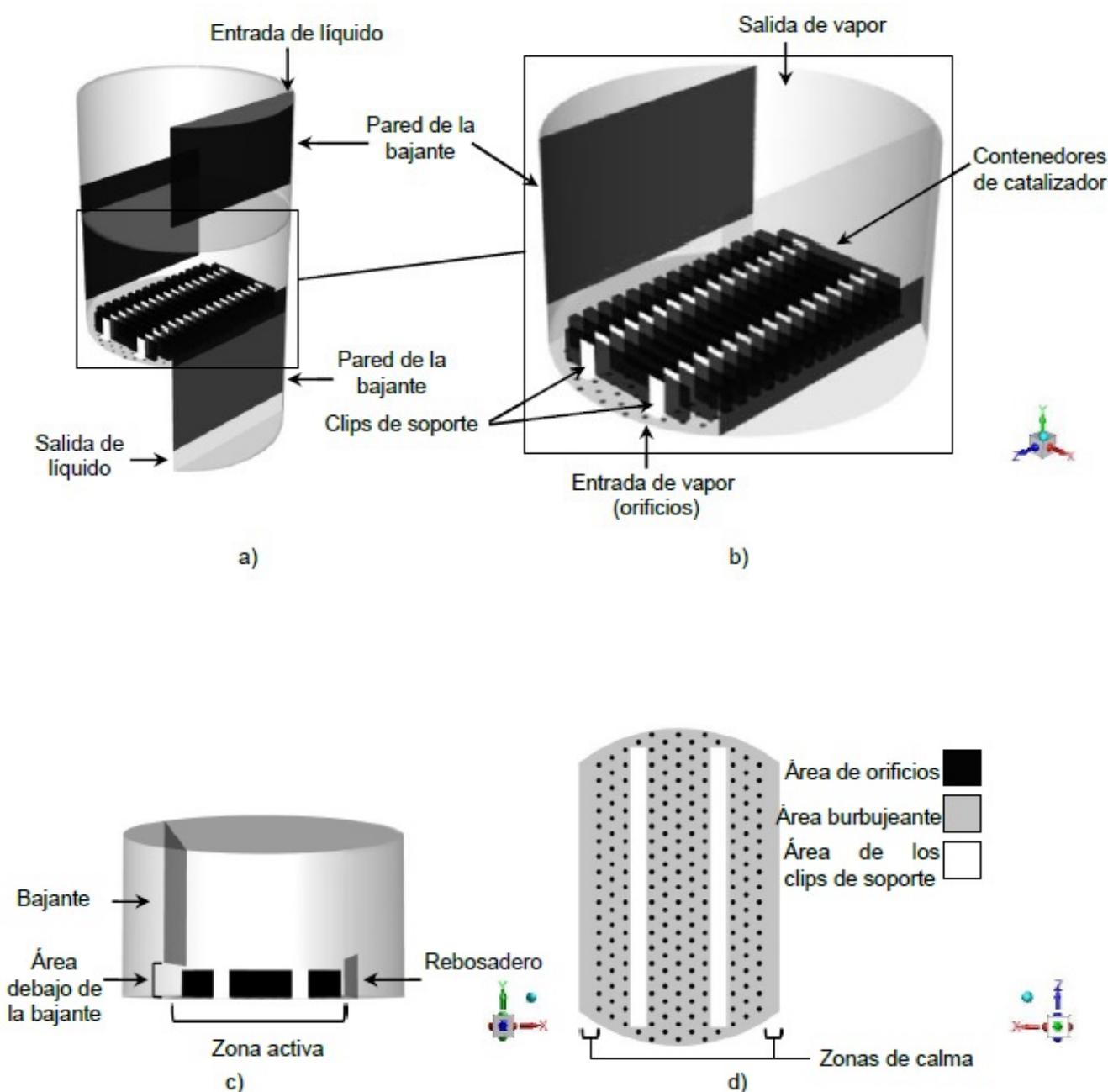


Figura 1. Dominio computacional del plato representativo: a) dominio completo, b) vista ampliada del plato representativo, c) vista lateral del plato representativo, d) vista de la base del plato representativo.



Tabla 1. Dimensiones geométricas para los diseños de plato considerados en este trabajo.

DIMENSIONES GEOMÉTRICAS	DISEÑO STC1	DISEÑO STC2
DIÁMETRO DEL PLATO (M)	0.980	0.980
ESPACIAMIENTO ENTRE PLATOS (M)	0.4572	0.4572
DIÁMETRO DE ORIFICIOS DE VAPOR (M)	0.00635	0.0127
ÁREA NETA (M <sup>2</sup> )	0.6073	0.6073
ÁREA BURBUJEANTE (M <sup>2</sup> )	0.5216	0.4877
ÁREA DE ORIFICIOS DE VAPOR (M <sup>2</sup> )	0.0113	0.0452
ÁREA DEL BAJANTE (M <sup>2</sup> )	0.1470	0.1470
ÁREA DE LOS CLIPS DE SOPORTE (M <sup>2</sup> )	0.0744	0.0744
ALTURA DEL REBOSADERO (M)	0.0889 <sup>a</sup>	0.0889 <sup>a</sup>
	0.1016 <sup>b</sup>	0.1016 <sup>b</sup>
	0.1143 <sup>c</sup>	0.1143 <sup>c</sup>
LONGITUD DEL REBOSADERO (M)	0.7068	0.7068
LONGITUD DEBAJO DEL BAJANTE (M)	0.07112 <sup>a</sup>	0.07112 <sup>a</sup>
	0.08128 <sup>b</sup>	0.08128 <sup>b</sup>
	0.09144 <sup>c</sup>	0.09144 <sup>c</sup>
ESPACIAMIENTO ENTRE LOS ORIFICIOS DE VAPOR (M)	0.0381	0.0381
NÚMERO DE CONTENEDORES DE CATALIZADOR (-)	23	23
ALTURA DE CONTENEDORES DE CATALIZADOR (M)	0.07	0.07
ESPESOR DE CONTENEDORES DE CATALIZADOR (M)	0.02	0.02
LONGITUD DE CONTENEDORES DE CATALIZADOR (M)	0.54 <sup>d</sup>	0.54 <sup>d</sup>
	0.30 <sup>e</sup>	0.30 <sup>e</sup>
	0.40 <sup>f</sup>	0.40 <sup>f</sup>
	0.50 <sup>g</sup>	0.50 <sup>g</sup>

<sup>a, b, c</sup> Dado que para los diseños de plato STC1 y STC2 se consideraron tres diferentes alturas del rebosadero, se muestran los valores correspondientes de la longitud debajo del bajante.

<sup>d, e, f, g</sup> Longitud de los contenedores de catalizador colocados en diferentes posiciones del plato: centro (d), extremos izquierdo y derecho (últimos (e), penúltimos (f) y antepenúltimos (g)).

En general, existen dos regímenes de flujo líquido-vapor en los platos perforados a escala industrial: aspersión (*spray*) y espuma (*froth*). Con base en los valores de los flujos máxicos de líquido y vapor presentados en la sección Generación del dominio computacional, se consideró que el régimen de espuma era el mecanismo de flujo multifásico gobernante; es decir, la corriente líquida se tomó como la fase continua y las burbujas de vapor como la dispersa. A continuación, se presentan las ecuaciones que conforman este modelo.

En primer lugar, se plantea la ecuación de continuidad para cada una de las fases, la cual representa la conservación de la masa en el sistema de estudio:

$$\nabla \cdot (\alpha_L \rho_L \vec{v}_L) = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\alpha_V \rho_V \vec{v}_V) = 0 \quad (2)$$

donde los subíndices *V* y *L* se refieren a las fases vapor y líquida, respectivamente,  $\alpha$  es la fracción volumen,  $\rho$  es la densidad,  $\vec{v}$  es la velocidad y *t* es el tiempo.

De manera similar que en la conservación de masa, debe plantearse una ecuación de *momentum* para cada fase, la cual representa un balance entre las fuerzas que actúan sobre un elemento de fluido. De esta forma, las ecuaciones de *momentum* para un sistema euleriano líquido-vapor en un flujo turbulento son:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\alpha_L \rho_L \vec{v}_L \vec{v}_L) &= -\alpha_L \nabla p \\ + \nabla \cdot [\alpha_L \mu_{\text{eff},L} (\nabla \vec{v}_L + (\nabla \vec{v}_L)^T)] \\ + \alpha_L \rho_L \vec{g} + \vec{F}_{L-V} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\alpha_V \rho_V \vec{v}_V \vec{v}_V) &= -\alpha_V \nabla p \\ + \nabla \cdot \left[ \alpha_V \mu_{\text{eff},V} \left( \nabla \vec{v}_V + (\nabla \vec{v}_V)^T \right) \right] \\ + \alpha_V \rho_V \vec{g} + \vec{F}_{V-L} \end{aligned} \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la presión del sistema,  $\vec{g}$  es el vector de aceleración gravitacional,  $\vec{F}_{L-V}$  y  $\vec{F}_{V-L}$  representan la transferencia de *momentum* asociada a las fuerzas que actúan sobre una fase debido a su interacción con la otra fase (fuerzas interfaciales) y  $\mu_{\text{eff}}$  es la viscosidad efectiva, que depende de la viscosidad molecular ( $\mu$ ) y la viscosidad turbulenta ( $\mu_t$ ) de acuerdo con la siguiente relación:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t \quad (5)$$

Las ecuaciones de energía para cada una de las fases en el sistema euleriano líquido-vapor a representar son:

$$\nabla \cdot (\alpha_L \rho_L \vec{v}_L h_L) = -\nabla \cdot (-k_L \nabla T) + \vec{Q}_{L-V} \quad (6)$$

$$\nabla \cdot (\alpha_V \rho_V \vec{v}_V h_V) = -\nabla \cdot (-k_V \nabla T) + \vec{Q}_{V-L} \quad (7)$$

donde  $h$  es la entalpía específica,  $k$  es la conductividad térmica y los términos  $\vec{Q}_{L-V}$  y  $\vec{Q}_{V-L}$  representan la magnitud del calor transferido entre las fases líquida y vapor.

La entalpía específica para una fase  $q$  (ya sea líquido o vapor) se modela de la siguiente manera:

$$h = \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{P,q} dT \quad (8)$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica,  $T$  es la temperatura y  $T_{\text{ref}}$  es la temperatura de referencia.

La suma de las fracciones volumen en las ecuaciones de conservación presentadas anteriormente (Ecs. 1-4, 6 y 7) debe ser igual a 1.

Existen términos importantes en las ecuaciones 3 a 7 que

deben modelarse:  $\vec{F}_{L-V}$ ,  $\vec{F}_{V-L}$ ,  $\mu_t$ ,  $\vec{Q}_{L-V}$  y  $\vec{Q}_{V-L}$ . Su modelado se describe a continuación.

### MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE MOMENTUM INTERFACIAL

La transferencia de *momentum* interfacial ocurre debido a las fuerzas interfaciales. Ya que estas fuerzas son iguales en magnitud pero opuestas en dirección entre ambas fases, la suma total de las mismas es igual a cero, es decir:

$$\vec{F}_{V-L} = -\vec{F}_{L-V} = \vec{F}_D \quad (9)$$

donde  $\vec{F}_D$  es la fuerza de arrastre interfacial. La siguiente forma general se utiliza para modelar la fuerza de arrastre entre las fases líquida y vapor [15]:

$$\begin{aligned} \vec{F}_D &= K_{VL} (\vec{v}_V - \vec{v}_L) \\ &= \frac{\rho_V f}{6\tau_V} d_V A_i (\vec{v}_V - \vec{v}_L) \end{aligned} \quad (10)$$

donde  $K_{VL}$  corresponde al coeficiente de intercambio de *momentum* interfacial,  $f$  es la función de arrastre,  $d_V$  es el diámetro de burbuja,  $A_i$  es la concentración de área interfacial y  $\tau_V$  es el tiempo de relajación de las partículas.

Los términos  $A_i$  y  $\tau_V$  son modelados de esta manera:

$$A_i = \frac{6\alpha_V}{d_V} \quad (11)$$

$$\tau_V = \frac{\rho_V d_V^2}{18\mu_L} \quad (12)$$

En este trabajo, se utilizó el modelo de Schiller y Naumann [16] para definir la función de arrastre ( $f$ ).

Este ha sido empleado con éxito en el análisis y modelado de flujos multifásicos en diferentes configuraciones de platos [17-19]. La función de arrastre está dada por:

$$f = \frac{C_D \text{Re}}{24} \quad (13)$$

donde  $C_D$  es el coeficiente de arrastre, el cual, a su vez, está dado por:

$$C_D \begin{cases} 24(1 + 0.15 \text{Re}^{0.687}) / \text{Re} & ; \text{Re} \leq 1000 \\ 0.44 & ; \text{Re} > 1000 \end{cases} \quad (14)$$

y  $\text{Re}$  es el número de Reynolds relativo, que se calcula como se muestra a continuación:

$$\text{Re} = \frac{\rho_L (\vec{v}_V - \vec{v}_L) d_V}{\mu_L} \quad (15)$$

### MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA INTERFACIAL

La tasa volumétrica de energía transferida entre ambas fases ( $\vec{Q}_{V-L}$ ) se modela como una función dependiente de la diferencia de temperaturas entre las fases y el área interfacial ( $A_i$ ):

$$\vec{Q}_{V-L} = -\vec{Q}_{L-V} = h_{VL} A_i (T_V - T_L) \quad (16)$$

donde  $h_{VL}$  es el coeficiente volumétrico de transferencia de calor entre las fases líquida y vapor.

Este parámetro depende de algunas propiedades de ambas fases, como la conductividad térmica de la fase líquida ( $k_L$ ), el diámetro y el número de Nusselt de la fase vapor ( $\text{Nu}_V$ ), expresado de la siguiente forma:

$$h_{VL} = \frac{k_L \text{Nu}_V}{d_V} \quad (17)$$

En este trabajo, el coeficiente de transferencia de calor interfacial se calcula por medio del modelo de Ranz y Marshall [20], que ha sido utilizado en estudios computacionales sobre platos perforados donde la fase vapor es considerada como la fase dispersa [21, 22]. En este modelo, el número de Nusselt de la fase vapor se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\text{Nu}_V = 2.0 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad (18)$$



para:  $0 \leq Re < 200, 0 \leq Pr < 250$

donde  $Pr$  es el número de Prandtl de la fase líquida y se calcula de la siguiente forma:

$$Pr = \frac{C_{P,L}\mu_L}{k_L} \quad (19)$$

### MODELADO DE LA TURBULENCIA

Para que las ecuaciones del enfoque euleriano puedan resolverse, se requiere un modelo de turbulencia apropiado para el cálculo de la viscosidad turbulenta. Los modelos más utilizados en simulaciones ingenieriles a escala industrial ofrecen un adecuado compromiso entre la capacidad descriptiva de las variables turbulentas y el costo computacional requerido para su ejecución [9, 22]. En este trabajo, se utilizó el modelo  $\kappa - \varepsilon$  para modelar la contribución turbulenta de cada fase. La viscosidad turbulenta ( $\mu_t$ ) se calcula como la relación entre la energía cinética turbulenta ( $\kappa$ ) y la tasa de disipación de la misma ( $\varepsilon$ ):

$$\mu_{t,L} = C_\mu \rho_L \left( \frac{\kappa_L^2}{\varepsilon_L} \right) \quad (20)$$

$$\mu_{t,V} = C_\mu \rho_V \left( \frac{\kappa_V^2}{\varepsilon_V} \right) \quad (21)$$

Los valores de  $\kappa$  y  $\varepsilon$  para cada una de las fases se obtienen directamente de la solución de las ecuaciones diferenciales de transporte para la energía cinética turbulenta y su tasa de disipación. La energía cinética turbulenta para las fases líquida y vapor se calcula a partir de las ecuaciones 22 y 23, respectivamente:

$$\nabla \cdot (\alpha_L \rho_L \vec{U}_L \kappa_L) = \nabla \cdot \left[ \alpha_L \left( \mu_L + \frac{\mu_{t,L}}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa_L \right]$$

$$+ (\alpha_L G_{\kappa,L} - \alpha_L \rho_L \varepsilon_L) + K_{LV} (C_{LV} \kappa_L - C_{VL} \kappa_V)$$

$$- K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,L}}{\alpha_L \sigma_L} \nabla \alpha_L$$

$$+ K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,V}}{\alpha_V \sigma_V} \nabla \alpha_V \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\alpha_V \rho_V \vec{U}_V \kappa_V) &= \nabla \cdot \left[ \alpha_V \left( \mu_V + \frac{\mu_{t,V}}{\sigma_V} \right) \nabla \kappa_V \right] \\ &+ (\alpha_V G_{\kappa,V} - \alpha_V \rho_V \varepsilon_V) + K_{LV} (C_{LV} \kappa_L - C_{VL} \kappa_V) \\ &- K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,L}}{\alpha_L \sigma_L} \nabla \alpha_L \\ &+ K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,V}}{\alpha_V \sigma_V} \nabla \alpha_V \quad (23) \end{aligned}$$

Por otro lado, la tasa de disipación de energía turbulenta para las fases líquida y vapor se calcula con ayuda de las ecuaciones 24 y 25:

$$\nabla \cdot (\alpha_L \rho_L \vec{U}_L \varepsilon_L) = \nabla \cdot \left[ \alpha_L \left( \mu_L + \frac{\mu_{t,L}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon_L \right]$$

$$+ \alpha_L \rho_L C_1 S \varepsilon_L - C_2 \alpha_L \rho_L \frac{\varepsilon_L^2}{\kappa_L + \sqrt{v_{t,L} \varepsilon_L}}$$

$$c_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon_L}{\kappa_L} [K_{LV} (C_{LV} \kappa_L - C_{VL} \kappa_V)$$

$$- K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,L}}{\alpha_L \sigma_L} \nabla \alpha_L$$

$$+ K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,V}}{\alpha_V \sigma_V} \nabla \alpha_V] \quad (24)$$

$$\nabla \cdot (\alpha_V \rho_V \vec{U}_V \varepsilon_V) = \nabla \cdot \left[ \alpha_V \left( \mu_V + \frac{\mu_{t,V}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon_V \right]$$

$$+ \alpha_V \rho_V C_1 S \varepsilon_V - C_2 \alpha_V \rho_V \frac{\varepsilon_V^2}{\kappa_V + \sqrt{v_{t,V} \varepsilon_V}}$$

$$c_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon_V}{\kappa_V} [K_{LV} (C_{LV} \kappa_L - C_{VL} \kappa_V)$$

$$- K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,L}}{\alpha_L \sigma_L} \nabla \alpha_L$$

$$+ K_{LV} (\vec{U}_L - \vec{U}_V) \bullet \frac{\mu_{t,V}}{\alpha_V \sigma_V} \nabla \alpha_V] \quad (25)$$

$\vec{U}$  es la velocidad ponderada para cada fase y  $G_\kappa$  es la producción turbulenta debido a esfuerzos viscosos, la cual está dada por:

$$G_{\kappa,L} = \mu_{t,L} (\nabla \vec{v}_L + (\nabla \vec{v}_L)^T) : \nabla \vec{v}_L \quad (26)$$

$$G_{\kappa,V} = \mu_{t,V} (\nabla \vec{v}_V + (\nabla \vec{v}_V)^T) : \nabla \vec{v}_V \quad (27)$$

$C_\mu$  se calcula como sigue:

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_S \frac{\kappa V^*}{\varepsilon}} \quad (28)$$

donde:

$$U^* = \sqrt{S_{ij} S_{ij} + \tilde{\Omega}_{ij} \tilde{\Omega}_{ij}} \quad (29)$$

$$\tilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} \quad (30)$$

$$\Omega_{ij} = \bar{\Omega}_{ij} - \varepsilon_{ijk} \omega_k \quad (31)$$

$\Omega_{ij}$  es la velocidad media del tensor de rotación en un marco de referencia rotacional con una velocidad angular  $\omega_k$ .  $A_0$  posee un valor constante de 4.04 y  $A_S$  está dada por:

$$A_S = \sqrt{6} \cos \varphi \quad (32)$$

donde:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{6}} \cos^{-1} (\sqrt{6} W) \quad (33)$$

$$W = \frac{S_{ij} S_{jk} S_{ki}}{\tilde{S}^3} \quad (34)$$

$$\tilde{S} = \sqrt{S_{ij} S_{ij}} \quad (35)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (36)$$

El término  $C_{VL}$  posee un valor constante de 2.0, mientras que el término  $C_{LV}$  puede aproximarse de la siguiente forma:

$$C_{LV} = 2 \left( \frac{\eta_{VL}}{1 + \eta_{VL}} \right) \quad (37)$$

donde el término  $\eta_{VL}$  se define matemáticamente como sigue:

$$\eta_{VL} = \frac{\tau_{t,V,L}}{\tau_{F,V,L}} \quad (38)$$

Por su parte, el tiempo característico de relajación de las partículas relacionado con los efectos inerciales que actúan sobre la fase dispersa ( $\tau_{FVL}$ ) se define como:

$$\tau_{F,V,L} = \alpha_V \rho_L K_{VL}^{-1} \left( \frac{\rho_V}{\rho_L} + C_V \right) \quad (39)$$

donde  $C_V$  es el coeficiente de masa añadida, el cual tiene un valor de 0.5. La escala integral de tiempo lagrangiana calculada a través de la trayectoria de las partículas ( $\tau_{FVL}$ ) se define como:

$$\tau_{t,V,L} = \frac{\tau_{t,L}}{\sqrt{1 + C_\beta \xi^2}} \quad (40)$$

donde:

$$\tau_{t,L} = \frac{3}{2} C_\mu \frac{\kappa_L}{\varepsilon_L} \quad (41)$$

$$\xi = \frac{|\vec{v}_{VL}| \tau_{t,L}}{L_{t,L}} \quad (42)$$

$$L_{t,L} = \sqrt{\frac{3}{2}} C_{\mu} \frac{\kappa_L \frac{3}{2}}{\epsilon_L} \quad (43)$$

$$C_{\beta} = 1.8 - 1.35 \cos^2 \theta \quad (44)$$

$\theta$  es el ángulo entre la velocidad media de las partículas y la velocidad media relativa.

Las constantes  $\sigma_{\kappa}$ ,  $\sigma_{\epsilon}$ ,  $C_{1\epsilon}$ ,  $C_{2\epsilon}$  y  $C_{3\epsilon}$  en las ecuaciones 22 a 25 poseen los siguientes valores estándar: 1.0, 1.3, 1.44, 1.92 y 1.2, respectivamente. Estos fueron establecidos con

la finalidad de que el modelo se desempeñe apropiadamente para una gran variedad de flujos [15].

### MALLADO DEL DOMINIO COMPUTACIONAL

El dominio computacional considerado en este trabajo se discretizó en el paquete comercial para la generación de mallas ANSYS® Meshing™. Se aplicó un refinamiento especial en las zonas con altos gradientes

geométricos con el fin de obtener una estimación apropiada de las variables de flujo en dichas regiones (la zona de los orificios de entrada del vapor y la zona en donde se ubican los contenedores de catalizador). Mediante este procedimiento se generaron mallas no estructuradas conformadas por elementos tetraédricos y hexaédricos, las cuales se muestran en la Figura 2. El número de elementos en las mallas resultantes para los diseños STC1 y STC2 son, en orden: 1 334 124 y 1 302 606.

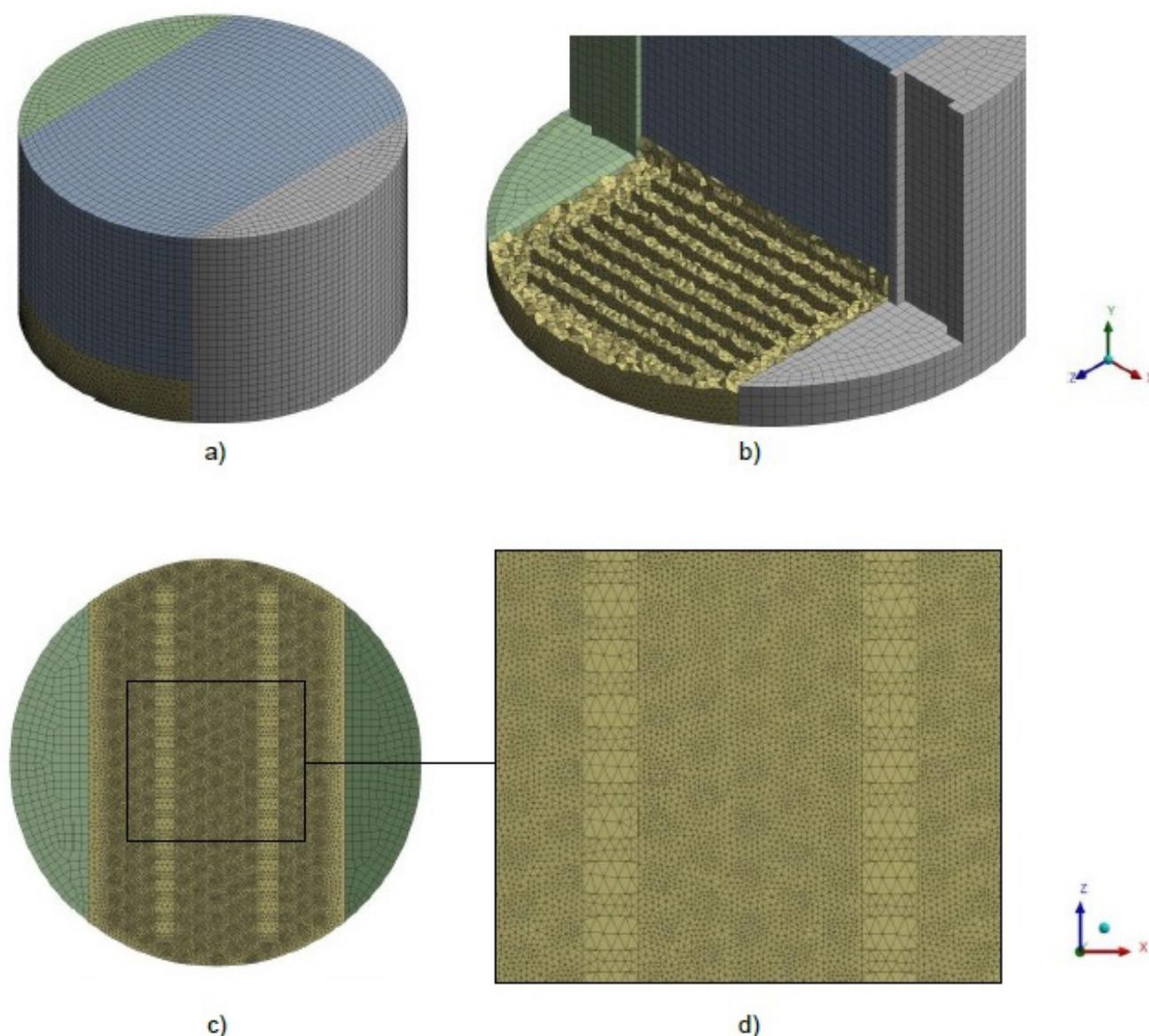


Figura 2. Malla del dominio computacional: a) plato representativo, b) detalle de la malla interna para la sección con contenedores de catalizador, c) base del plato, d) vista ampliada de los orificios de entrada del vapor.



## CONDICIONES FRONTERA Y PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS

tativo son, en su mayoría, hidrocarburos en el rango de C<sub>9</sub> y C<sub>15</sub>. Las propiedades de transporte de las fases utilizadas en la simulación del modelo fueron estimadas en el módulo Aspen Properties® para las condiciones de operación establecidas; se seleccionó el método PENG-ROB [23, 24] para este propósito. Dichas propiedades son presentadas en la Tabla 2.

Para que las ecuaciones gobernantes puedan resolverse numéricamente es necesario especificar condiciones apropiadas para las

variables de flujo en las fronteras de las geometrías que representan los diseños de platos analizados en este trabajo (entradas, salidas y paredes). Estos valores fueron especificados a partir de las condiciones operativas reportadas en el trabajo de Gutiérrez Antonio *et al.* [5] y se presentan en la Tabla 3. Para la salida de cada una de las fases se especificó el valor de la presión en dichos puntos: 1 036 402 Pa para la fase líquida y 1 040 219 Pa para la fase vapor. Se estableció una condición de no-deslizamiento para todas las paredes del dominio computacional.

Tabla 2. Propiedades de transporte para las fases líquida y vapor.

PROPIEDAD	FASE LÍQUIDA	FASE VAPOR
VISCOSIDAD, KG/M·S	$8.9042 \times 10^{-5}$	$1.0611 \times 10^{-5}$
DENSIDAD, KG/M <sup>3</sup>	470.798	44.511
CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA, J/KG·K	3582.102	2802.774
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, W/M·K	0.0682	0.0415

Tabla 3. Condiciones frontera para el dominio computacional.

FRONTERA/VARIABLE	DISEÑO STC1	DISEÑO STC2
<b>ENTRADA DE LÍQUIDO</b>		
VELOCIDAD (M/S)	0.1073	0.1073
TEMPERATURA (K)	589.17	589.17
FRACCIÓN VOLUMEN DE VAPOR (-)	0	0
DIÁMETRO HIDRÁULICO (M)	0.1964	0.1964
INTENSIDAD DE LA TURBULENCIA (%)	5	5
<b>ENTRADA DE VAPOR</b>		
VELOCIDAD (M/S)	7.3523	1.8381
TEMPERATURA (K)	607.17	607.17
FRACCIÓN VOLUMEN DE VAPOR (-)	1	1
DIÁMETRO HIDRÁULICO (M)	0.00635	0.0127
INTENSIDAD DE LA TURBULENCIA (%)	5	5

## MÉTODO NUMÉRICO DE SOLUCIÓN

Se utilizó el software comercial ANSYS® Fluent® 2019 R2 para resolver las ecuaciones del modelo desarrollado y con ello efectuar las simulaciones del mismo en estado transitorio. Se estableció un paso de tiempo de 0.025 s, considerando 20 iteraciones por cada paso de tiempo; estos ajustes proporcionaron una solución numérica sin problemas de convergencia. El algoritmo Phase-Couple SIMPLE se utilizó para efectuar el acoplamiento presión-velocidad durante la solución numérica de las ecuaciones gobernantes. Se seleccionó un esquema de discretización de segundo orden para las variables de flujo y energía. Finalmente, se estableció que el criterio de convergencia numérica se consiguiera cuando los residuales alcanzaran un valor de  $10^{-4}$  para las variables de *momentum* y de turbulencia, y de  $10^{-6}$  para las variables de energía.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### ALTURA DE LÍQUIDO CLARO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE LAS BURBUJAS DE VAPOR

La altura de líquido claro se define como la altura de líquido que se tendría en un plato asumiendo que no hay vapor fluyendo en forma simultánea. Esta proporciona una medida del nivel de líquido en el plato y se relaciona directamente con la eficiencia del mismo, pues los valores altos de este parámetro hidráulico conllevan a un aumento en el tiempo de contacto entre las fases líquida y vapor [11].

De manera similar que en algunos estudios computacionales pre-

vios [25, 26], la altura de líquido claro se calculó multiplicando el espaciamiento entre platos (Tabla 1) por la fracción volumen promedio de la fase líquida en la zona activa del plato representativo; este último valor se obtuvo de las simulaciones del modelo computacional desarrollado.

Los valores de la altura de líquido claro estimados para el plato representativo, operando con diferentes tamaños de burbujas de vapor, se presentan en la Figura 3: 0.00635 m (diseño STC1) y 0.0127 m (diseño STC2). Además, se consideraron tres valores diferentes para la altura del rebosadero con el fin de obtener suficientes datos que permitieran una comparación con los resultados experimentales. Como puede verse, los perfiles de la altura de líquido claro obtenidos para los dos tamaños de burbuja poseen una tendencia que coincide con los

datos experimentales reportados por Van Baten *et al.* en su estudio sobre un sistema similar [9].

Representado en la Figura 3, el tamaño de las burbujas de vapor tiene una influencia más pronunciada en los valores de la altura de líquido claro para los diseños de plato con una mayor altura del rebosadero en comparación con aquellos que poseen bajas alturas de este parámetro geométrico. Ello puede explicarse tomando en cuenta que la altura del rebosadero determina directamente el nivel de la fase líquida en el plato; por lo tanto, es de esperarse que cuando se tienen niveles bajos de líquido en el plato existe una mayor penetración de esta fase por parte de la fase vapor dada la cercanía con los orificios de vapor en la base del plato, independientemente de los tamaños de burbuja que se tengan.

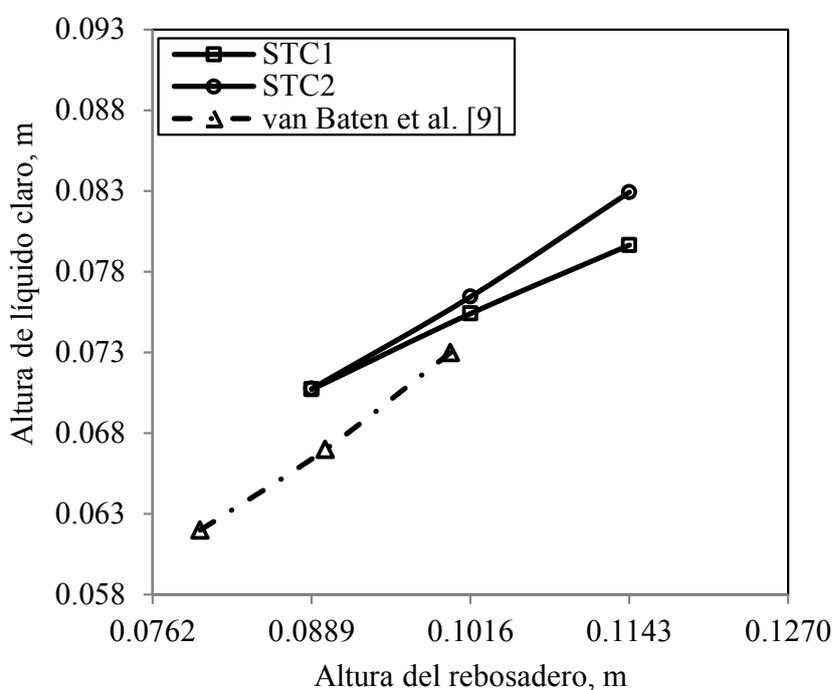


Figura 3. Variación de la altura de líquido claro con respecto a la altura del rebosadero para dos platos representativos con diferentes tamaños de burbuja: 0.00635 m (diseño STC1) y 0.0127 m (diseño STC2).



Por otro lado, a medida que se incrementa la altura del rebosadero, también aumenta el nivel de líquido en el plato. En estos casos, el tamaño de las burbujas de vapor tiene una mayor influencia en la distribución de ambas fases en la espuma resultante. Lo anterior proporciona una explicación para la diferencia entre los perfiles de la altura de líquido claro para diferentes tamaños de burbuja. En este sentido, las burbujas pequeñas poseen una mayor velocidad en comparación con las burbujas grandes, pues las primeras provienen de orificios con un área menor. Las altas velocidades de las burbujas pequeñas (y de la fase vapor en general) ocasionan un mayor desplazamiento de la fase líquida y un menor tiempo de contacto con la misma en comparación con las burbujas más grandes (que fluyen a una menor velocidad).

Debido a que los valores altos de la fracción volumen de la fase líquida se traducen en una mayor altura de líquido claro; el desplazamiento excesivo de esta fase por las burbujas pequeñas ocasiona que se tengan valores bajos de este parámetro hidráulico (STC1) en comparación con aquellos valores que se tienen para las burbujas más grandes (STC2).

Con base en estos puntos, el diseño STC2 exhibe un mejor desempeño en comparación con el STC1; el primero promueve la formación de burbujas más grandes que a su vez permiten valores más altos de la altura de líquido claro.

### VELOCIDAD DE LA ESPUMA EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE LAS BURBUJAS

La velocidad de la espuma es otro de los parámetros hidráulicos más importantes en la evaluación del desempeño de los platos perforados. Esta se define como la velocidad a la cual fluye la mezcla líquido-vapor en la misma dirección de la fase líquida a través de la zona activa del plato [11]. Este parámetro se calculó dividiendo el flujo volumétrico de la fase líquida entre el producto de la longitud del rebosadero y la altura de líquido claro obtenida previamente. Los valores estimados de la velocidad de la espuma, considerando diferentes tamaños de burbujas de vapor, son presentados en la Figura 4.

De manera similar que para la altura de líquido claro, estos datos se presentan para tres valores diferentes de la altura del rebosa-

dero. Como puede verse, aquel diseño que promueve la formación de burbujas más pequeñas (STC1) también ocasiona velocidades de espuma más altas que el diseño que fomenta la formación de burbujas más grandes (STC2). Lo anterior está directamente relacionado con el fenómeno descrito en la sección anterior, ya que las burbujas pequeñas poseen una mayor velocidad que las grandes; las primeras causan un mayor desplazamiento de la fase líquida, haciendo que esta fluya con una mayor velocidad. Del mismo modo que para la altura de líquido claro, estas diferencias son más significativas para los diseños con una mayor altura del rebosadero, tomando en cuenta que el desplazamiento de la fase líquida es más pronunciado en niveles de líquido bajos y que tienen una mayor cercanía con los orificios localizados en la base del plato.

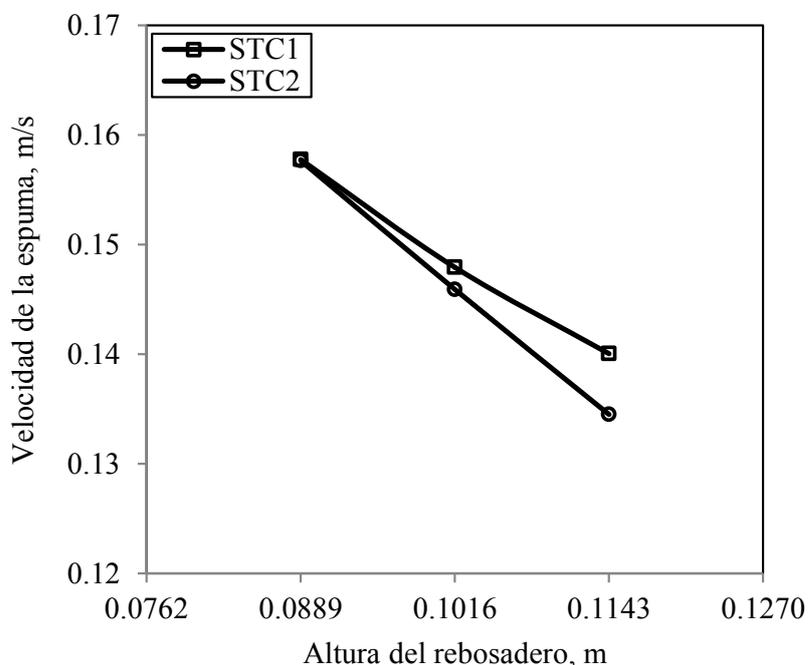


Figura 4. Variación de la velocidad de la espuma con respecto a la altura del rebosadero para dos platos representativos con diferentes tamaños de burbuja: 0.00635 m (diseño STC1) y 0.0127 m (diseño STC2).

Puesto que los valores altos de la velocidad de la espuma implican un menor tiempo de contacto entre las fases líquida y vapor, ello se traduce en una menor eficiencia en el desempeño de los diseños de plato que exhiben esta característica. Por lo tanto, a partir de la comparación de este parámetro hidráulico, nuevamente puede establecerse que el diseño STC2 presenta un mejor desempeño que el diseño STC1.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un modelo basado en CFD para la simulación de un plato perforado con contenedores de catalizador que trabaja bajo las condiciones operativas de una columna de destilación reactiva utilizada en la producción de combustible renovable de aviación. Este modelo se utilizó para analizar el efecto del tamaño de las burbujas de vapor sobre la altura de líquido claro y la velocidad de la espuma en la zona activa del plato. A partir del análisis de los resultados, puede concluirse que el modelo desarrollado es capaz de representar con un buen grado de precisión el comportamiento experimental reportado para un sistema similar.

Con respecto a la comparación de los parámetros hidráulicos en el plato considerando diferentes tamaños de las burbujas de vapor, puede concluirse que el diseño STC2 exhibe un mejor desempeño que el diseño STC1, tomando en cuenta que el primero, al producir burbujas más grandes y lentas, promueve una mayor altura de líquido claro y una menor velocidad de la espuma en la zona activa del plato. Esta combinación en el comportamiento de los parámetros hidráulicos

analizados implica un mayor tiempo de contacto y una mejor interacción entre las fases líquida y vapor, lo cual se traduce en un incremento en las velocidades de las reacciones de conversión y en la eficiencia de separación de los productos generados.

## FUENTES DE FINANCIAMIENTO

Los autores agradecen al programa "Conacyt - Secretaría de Energía - Sustentabilidad Energética: Estancias Posdoctorales en México" el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] G. Bisignani, "A global approach to reducing aviation emissions", *International Air Transport Association (IATA), Switzerland*, 2009.
- [2] M. C. Vasquez, E. E. Silva, y E. F. Castillo, "Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production", *Biomass and Bioenergy*, vol. 105, pp. 197-206, 2017.
- [3] C. Gutiérrez Antonio, F. Gómez Castro, J. de Lira Flores, y S. Hernández, "A review on the production processes of renewable jet fuel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 709-729, 2017.
- [4] S. K. Maity, "Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 1427-1445, 2015.
- [5] C. Gutiérrez Antonio, M. L. S. Ornelas, F. I. Gómez Castro, y S. Hernández, "Intensification

of the hydrotreating process to produce renewable aviation fuel through reactive distillation" *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 124, pp. 122-130, 2018.

- [6] M. L. Soria Ornelas, C. Gutiérrez Antonio, F. I. Gómez Castro, y S. Hernández, "Feasibility study of using reactive distillation for the production of renewable aviation fuel", in *Computer Aided Chemical Engineering*. vol. 43, ed: Elsevier, 2018, pp. 639-644.
- [7] K. Sundmacher y A. Kienle, *Reactive distillation: status and future directions*: John Wiley & Sons, 2003.
- [8] A. Górak y Z. Olujic, *Distillation: Equipment and Processes*: Academic Press, 2014.
- [9] J. Van Baten, J. Ellenberger, y R. Krishna, "Hydrodynamics of reactive distillation tray column with catalyst containing envelopes: experiments vs. CFD simulations", *Catalysis Today*, vol. 66, pp. 233-240, 2001.
- [10] H. Z. Kister, *Distillation Operation*: McGraw-Hill, 1990.
- [11] H. Z. Kister, J. R. Haas, D. R. Hart, y D. R. Gill, *Distillation Design vol. 1*: McGraw-Hill New York, 1992.
- [12] X. G. Li, S. M. Xu, y H. Li, "CFD simulation of hydrodynamics of valve tray", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, pp. 145-151, 2009.
- [13] S. Jiang, H. Gao, J. Sun, Y. Wang, y L. Zhang, "Modeling fixed triangular valve tray hydraulics using computational fluid dynamics", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 52, pp. 74-84, 2012.
- [14] M. S. Lavasani, R. Rahimi, y M. Zivdar, "Hydrodynamic study of different configurations of sieve



- trays for a dividing wall column by using experimental and CFD methods", *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 129, pp. 162-170, 2018.
- [15] ANSYS *Fluent Theory Guide, Release 2019 R2*. Canonsburg, PA, USA: ANSYS, Inc, 2019.
- [16] L. Schiller y Z. Naumann, "A drag coefficient correlation", *Zeit. Ver. Deutsch. Ing.*, vol. 77, pp. 318-320, 1933.
- [17] G. Bangga, F. J. Novita, y H. Y. Lee, "Evolutional computational fluid dynamics analyses of reactive distillation columns for methyl acetate production process", *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 135, pp. 42-52, 2019.
- [18] R. L. Yadav y A. W. Patwardhan, "CFD modeling of sieve and pulsed-sieve plate extraction columns", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, pp. 25-35, 2009.
- [19] G. U. Din, I. R. Chughtai, M. H. Inayat, I. H. Khan, y N. K. Qazi, "Modeling of a two-phase countercurrent pulsed sieve plate extraction column—a hybrid CFD and radiotracer RTD analysis approach", *Separation and Purification Technology*, vol. 73, pp. 302-309, 2010.
- [20] W. Ranz y W. Marshall, "Evaporation from droplets", *Chemical Engineering Progress*, vol. 48, pp. 141-146, 1952.
- [21] D. Noriler, H. Meier, A. Barros, y M. W. Maciel, "Thermal fluid dynamics analysis of gas-liquid flow on a distillation sieve tray", *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, pp. 133-143, 2008.
- [22] D. Noriler, A. A. Barros, M. R. W. Maciel, y H. F. Meier, "Simultaneous momentum, mass, and energy transfer analysis of a distillation sieve tray using CFD techniques: prediction of efficiencies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp. 6599-6611, 2010.
- [23] D. Y. Peng y D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, pp. 59-64, 1976.
- [24] T. Daubert y R. Danner, API *Technical Data Book Petroleum Refining* Washington, DC: American Petroleum Institute (API), 1997.
- [25] J. Van Baten y R. Krishna, "Modelling sieve tray hydraulics using computational fluid dynamics", *Chemical Engineering Journal*, vol. 77, pp. 143-151, 2000.
- [26] G. Gesit, K. Nandakumar, y K. T. Chuang, "CFD modeling of flow patterns and hydraulics of commercial-scale sieve trays", *AIChE Journal*, vol. 49, pp. 910-924, 2003.

## NANOTECNOLOGÍA APLICADA EN TERAPIA FOTODINÁMICA, UNA NUEVA GENERACIÓN: UNA REVISIÓN

NANOTECHNOLOGY APPLIED IN PHOTODYNAMIC  
THERAPY, A NEW GENERATION: A REVIEW

*Luis Adrián Ontiveros Gómez<sup>1</sup>  
Eduardo Arturo Elizalde Peña<sup>2</sup>*

*<sup>1,2</sup> Universidad Autónoma de Querétaro,  
México.*

*<sup>1</sup> [lontiveros14@alumnos.uaq.mx](mailto:lontiveros14@alumnos.uaq.mx)*

*<sup>2</sup> [eelizalde@uaq.edu.mx](mailto:eelizalde@uaq.edu.mx).*



## RESUMEN

La terapia fotodinámica (PDT, por sus siglas en inglés), es una técnica no invasiva para el tratamiento de diversas enfermedades, entre ellas las de tipo oncológico. Para ello, se usa un fotosensibilizador (FS); es decir, una molécula que absorbe un fotón de luz y estimula la promoción del estado basal a uno de singlete excitado con poca duración. El FS ideal debe tener las siguientes características: anfiliicidad, acumulación preferente en tejido tumoral y desplazamiento rápido del tejido sano, toxicidad en oscuro despreciable, alto rendimiento cuántico de estado triplete, entre otras. Varios FS muestran dichas condiciones a través de diferentes generaciones: en la primera están las hematoporfirinas y fotofrinas, que debido a su baja pureza química y poca penetración en tejidos se pasaron a la segunda generación para continuar su formación; dado a que los FS presentaron baja solubilidad se procedió a un estudio de nuevos métodos para el transporte de fármacos. Finalmente, la tercera generación consistió en la síntesis de nuevas sustancias con mayor afinidad a tejidos tumorales para resolver las

*Te presentamos un repaso simplificado de las generaciones de fotosensibilizadores desarrolladas desde su introducción por Oscar Raab y Von Tappeiner, así como las perspectivas a futuro, ventajas y desventajas de dichos compuestos.*

fallas de las generaciones predecesoras. El proceso involucró la combinación de FS de la segunda generación con nanomateriales como compuestos transportadores o estimulantes. Con el uso de los nanomateriales como FS se empezó a desarrollar una cuarta generación; las moléculas han demostrado la capacidad de generar estados cuánticos excitados para su uso en PDT. Por consiguiente, este artículo presenta los obstáculos a vencer, las numerosas aplicaciones y limitaciones de los fotosensibi-

lizadores a través de sus generaciones para estimular el desarrollo de nuevos compuestos para futuros tratamientos del cáncer.

**Palabras clave:** fotosensibilizadores, nanomaterial, oxígeno singlete, terapia fotodinámica.

## ABSTRACT

Photodynamic therapy (PDT) is a non invasive technique for the treatment of various diseases as well as different types of cancer. To that end, it uses a photosensitizer (Ps), which is a molecule that absorbs a photon of light to stimulate the promotion from ground state to a short lived excited singlet state. The ideal Ps is expected to have the abilities to preferentially accumulate in tumor tissue and rapidly clear from normal tissue, amphiphilicity, negligible dark toxicity, high quantum yield of triplet state formation, among others. Some of these conditions are seen in Ps of different generations. The first one involved the study of hematoporphyrin and photofrin, but due to the limitations of these Ps, such as low chemical purity and poor tissue penetration, a second generation was developed. This generation has the limitation of poor water solubility and forces the need of new methods of drug delivery. The third generation was developed to tackle this issue and is based on the synthesis of substances with higher affinity to the tumor tissue. Some of these combines the second generation of Ps with nanomaterials used as carriers or stimulants. Consequently, a new generation has been developed. This fourth generation involves the utilization of nanomaterials as photosensitizers which had been proved to generate short lived excited singlet state. Therefore, this

article presents numerous applications and limitations of photosensitizers throughout generations in order to stimulate the development of new compounds, as well as the obstacles that must be overcome to scale the application of PDT in future cancer treatments.

**Keywords:** photosensitizer, nano-material, singlet oxygen, photodynamic therapy.

## INTRODUCCIÓN

La PDT es una técnica no invasiva para el tratamiento de enfermedades oncológicas y de otros tipos. En sus primeros usos, se conocía como fotoquimioterapia; sin embargo, el término se modificó para resaltar la naturaleza poco dañina del FS utilizado [3]. Involucra el uso de especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas por un fotosensibilizador o un colorante no tóxico en presencia de luz con baja intensidad y oxígeno molecular [1, 2].

Las investigaciones de Hermann von Tappeiner y Oscar Raab establecieron las bases de la PDT e incluyeron un estudio sobre la influencia de la acridina y sus derivados en infusorias junto con otros protozoarios. Raab incubó acridina y derivados *in vitro* con colorantes no tóxicos a diferentes concentraciones para determinar el umbral de toxicidad. Los resultados demostraron que los experimentos variaban con la presencia de luz. Si bien, era conocida la capacidad de absorción de luz y emisión de fluorescencia en los colorantes, Raab solo especuló que el efecto tóxico estaba mediado por esta última. Este fenómeno se denominó terapia fotodinámica [4].

Por lo tanto, la PDT se basa en la acumulación de FS en tejidos patológicos a través de una

aplicación local o sistémica. Después, se absorbe radiación a una longitud de onda específica para iniciar un proceso de activación hasta obtener la destrucción selectiva de células inapropiadas.

## MECANISMOS EN PDT

El tiempo de vida de un FS es de nanosegundos, por consiguiente, la interacción con las moléculas circundantes es menos significativa. No obstante, el FS puede decaer a su estado original a través de procesos radiativos (fluorescencia) y no radiativos, en los que se llega tanto al estado fundamental ( $S_0$ ) como al excitado triplete ( $T_1$ ) a través de la conversión interna o el cruce entre sistemas (ISC, por sus siglas en inglés), respectivamente.

El tiempo de vida de la fase de excitación  $T_1$  va desde los micro hasta los milisegundos, lo suficiente para apreciar el fenómeno de fosforescencia. Este proceso de relajación, conocido como *quenching*, incluye la abstracción de hidrógeno y la transferencia oxidativa, energética y de carga [5].

Hay dos aspectos importantes en la PDT: el proceso de absorción de luz y la transferencia de energía. Durante el primero, uno de los

dos electrones del FS, con espines opuestos, pasa a un orbital excitado ( $S_1$ ) con la misma orientación del espín, mientras que, en el segundo, también conocido como proceso de relajación, el electrón pierde energía mediante la emisión de fluorescencia o debido a la conversión interna en forma de calor. También puede lograrse a través del ISC, donde el espín excitado se invierte para formar el estado triplete excitado  $T_1$ ; es decir, electrones de conformación paralela [6].

Como se observa en la Figura 1, hay dos tipos de mecanismos para producir las ROS. En el de tipo I un electrón se transfiere a un sustrato que converge en la producción de radicales o de iones radicales que interactúan con oxígeno para generar especies citotóxicas (como lo son los radicales hidroxilo, peróxido de hidrógeno y aniones superóxidos) [7]. Mientras tanto, en el de tipo II, el FS ( $T_1$ ) interactúa con oxígeno triplete ( $^3O_2$ ) a través de una transferencia de energía para crear el oxígeno singlete ( $^1O_2$ ) [8].

Una vez en el cuerpo, los fotosensibilizadores actúan de tres maneras en las células no deseadas:

- Provocando daño celular.
- Causando daño vascular.
- Activando el sistema inmune.

Tabla 1. Mecanismos de reacción de un FS en PDT [5].

PROCESO	PASO	REACCIÓN
RADIATIVO	Excitación Fluorescencia	$FS(S_0) + hv \rightarrow FS(S_1)$ $FS(S_1) \rightarrow FS(S_0) + hv_F$
NO RADIATIVO	ISC Conversión interna Fosforescencia	$FS(S_1) \rightarrow FS(T_1)$ $FS(S_1) \rightarrow FS(S_0)$ $FS(T_1) \rightarrow FS(S_0) + hv_p$
QUENCHING	Transferencia de energía Transferencia de electrones Desactivación física	$FS(T_1) + ^3O_2 \rightarrow FS(S_0) + ^1O_2$ $FS(T_1) + ^3O_2 \rightarrow FS^+ + O_2^-$ $FS(T_1) + ^3O_2 \rightarrow FS(S_0) + ^3O_2$

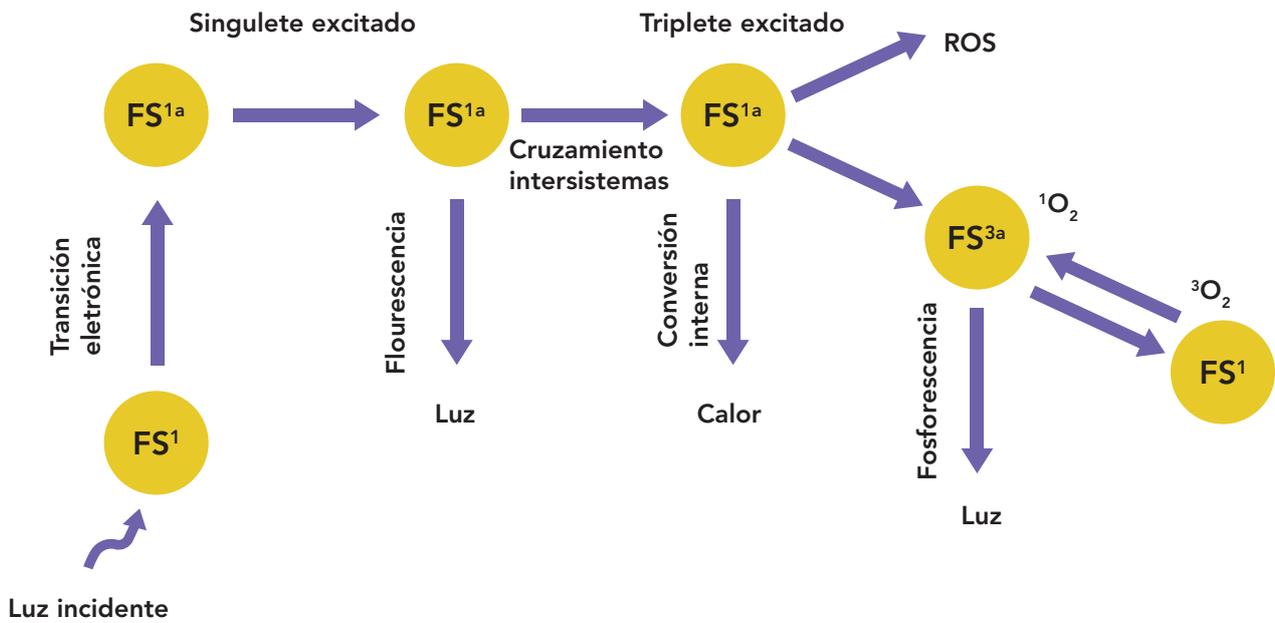


Figura 1. Proceso fotofísico y fotoquímico en PDT [13].

El daño celular manifiesta una interacción con la mitocondria, lo que incita la apoptosis por medio de la liberación de citocromas c. De igual manera, al interactuar con el citoplasma se estimula el mismo mecanismo con el daño a la proteína NF-kB, la cual es responsable de la transcripción del ADN; al tener contacto con el retículo endoplasmático se promueve la autofagia a través de la activación de la proteína mTOR, responsable de la transcripción del ARNm. También se causa la desintegración de la membrana celular, provocando necrosis.

Por otro lado, el daño vascular presenta la disminución local de oxígeno y nutrientes, resultando en apoptosis, necrosis o autofagia. Por último, la activación del sistema inmune moviliza las células T, mismas que accionan la apoptosis [9].

Los tratamientos contra el cáncer alteran expresiones de varias funciones celulares, incluyendo las de proteínas de choque térmico cuya función es responder contra el estrés, asimismo, su comportamiento es dual: tienen propieda-

des anticáncer, y asisten la supervivencia de las células, así como la oposición a la apoptosis mediante reparaciones y replegamiento de péptidos mal doblados o dañados. Esto provoca mecanismos de resistencia celular, que pueden afectar el rendimiento de la PDT [10].

### FOTOSENSIBILIZADORES

El fotosensibilizador, la radiación a una longitud de onda apropiada (luz) y el oxígeno molecular son los tres elementos funcionales en la PDT. Asimismo, la reacción fundamental para esta involucra la absorción de luz por el FS y las subsecuentes transferencias para inducir la producción de especies citotóxicas [11].

El fotosensibilizador ideal debe tener alta pureza química, estabilidad a temperatura ambiente, máximos y mínimos de absorción de 600 a 800 nm, solubilidad en el cuerpo y alta selectividad, además de no tener toxicidad en oscuro ni absorción solapada con melatonina, hemoglobina y oxihemoglobina. Por lo tanto, los

FS están clasificados en generaciones, y cada una resuelve los problemas de la anterior [12].

### PRIMERA GENERACIÓN

Oscar Raab y Von Tappeiner implementaron el primer fotosensibilizador sintetizado en 1904. Pese a que esta terapia se olvidó por décadas, fue hasta 1970 cuando la PDT llegó a escalar en el comercio con la introducción de una mezcla de porfirinas denominada como *derivados de hematoporfirina* (HpD) por el Dr. Thomas Dougherty. En el trabajo, obtuvieron el FS a través de modificación química seguido de una purificación [14].

### HPD

Este compuesto es una mezcla de constitución variable obtenida por diferentes métodos, pero debido a su complejidad las evaluaciones biológicas para PDT son difíciles de obtener. Su síntesis consiste en un tratamiento con una mezcla de ácido sulfúrico, seguido por la precipitación del producto una

vez neutralizado, con el fin de estimular la formación en serie de ésteres de porfirinas con grupos  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  y  $-\text{CHOH}-\text{CH}_3$  como cadenas laterales. Los productos se añaden a bases diluidas para generar las soluciones inyectables [15].

### FOTOFIRINA II

Una mezcla de ésteres de polihematoporfirina derivadas de sangre bovina. El componente principal es la dihematoporfirina, y ha demostrado eficacia contra los cánceres de pulmón, colon-recto, boca, mama y ovarios [16-20]. Los principales problemas con los FS de esta generación son su poca pureza química, baja penetración tisular y largo tiempo de vida media, el cual provoca hipersensibilidad en la piel.

### SEGUNDA GENERACIÓN

Las desventajas de los FS anteriores forzaron el desarrollo de nuevos compuestos. Los elementos característicos de esta generación incluyen una mayor selectividad, alta pureza química y rendimiento de formación de oxígeno singulete, rápida eliminación en el cuerpo y mejor penetración en los tejidos. Esta última se debe a los máximos de absorción en los rangos de 650-800 nm [21].

### ÁCIDO 5-AMINOLEVULÉICO (ALA)

Se trata de una sustancia de suma importancia por su descubrimiento como precursora del FS protoporfirina IX. Su uso es de manera tópica u oral en distintas aplicaciones clínicas: gliomas humanos y carcinoma en el colon, por ejemplo [22, 23]. También se

ha utilizado para la mejoría del contraste de cáncer de cerebro y de gliomas malignos [24, 25].

### TEXAFIRINAS

Compuestos probados con éxito en PDT con células de cáncer de mama [27], se trata de porfirinas tetrapirrólicas de tipo pentasa con energías de absorción ópticas bajas para la formación de estados  $T_1$  con alto rendimiento cuántico de oxígeno singulete [26]. Son solubles en agua con una absorción máxima en 732 nm.

### CLORINAS

Los FS a base de clorinas tienen aplicaciones como fármacos citotóxicos, de modo que son utilizados por sus bandas de absorción de tipo Soret y Q a 415 y 650 nm, respectivamente. Su estructura contiene porfirinas y algunos derivados utilizados en PDT [28].

### BACTERIOCLORINAS

A diferencia de las porfirinas, que contienen un sistema tetrapirrólico completo, las bacterioclorinas poseen dos pirroles reducidos en los lados opuestos del macrociclo. Son excelentes ejemplos de compuestos absorbentes en el infrarrojo cercano, también conocido como NIR por sus siglas en inglés, porque la radiación penetra más en los tejidos mostrando baja toxicidad en oscuro y alta fototoxicidad con células de varios tipos de cáncer [29]. Al presentar una reducción progresiva de  $2e^-/2H^+$ , cambia el espacio prohibido de los orbitales HOMO y LUMO; después de la reacción se incrementa la absorción en el NIR [30].

### FTALOCIANINAS

Estos compuestos tienen propiedades superiores de síntesis y son modificables para alterar su hidrofiliidad, estabilidad y absorción a longitudes de onda más grandes, de modo que promuevan altos coeficientes de extinción y mejores rendimientos de oxígeno singulete [31]. Las ftalocianinas se diferencian estructuralmente de las porfirinas debido a un anillo del macrociclo mayor que las dota con las propiedades antes mencionadas [32]. Los metales coordinados en su interior pueden controlar las características físicas de la mezcla a través de modificaciones sintéticas [33]. Los elementos de capa abierta o paramagnéticos como el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$  generan complejos con excitaciones de  $T_1$  menores debido al incremento del cruzamiento intersistemático al estado basal. Otros elementos con orbitales d o diamagnéticos, tales como el  $\text{Zn}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  producen altos rendimientos de  $T_1$  con tiempos de vida mayores [34].

### COLORANTES SINTÉTICOS

Son más utilizados en la terapia de inactivación fotodinámica que en aplicaciones contra el cáncer. Incluyen la fenotiazina y sus sales, como son los azules de metileno y toluidina [35-37], así como las de rosa de Bengala, pertenecientes a la familia de colorantes fluorescentes de xantano y escuarinas [38]. Contienen orbitales deslocalizados que aportan una buena absorción en el rango visible; asimismo, algunos incluyen metales pesados en su estructura que incrementan el rendimiento de  $T_1$  en la molécula, y facilitan el ISC [39, 40].



Los FS de segunda generación padecen como principales desventajas la poca especificidad hacia las células tumorales, además de la propensión a agregarse en solución. La capacidad de producir oxígeno singulete por actividad fotodinámica es una propiedad exclusiva de especies monoméricas [41].

### TERCERA GENERACIÓN

La estructura planar de los FS necesaria para la absorción de luz les confiere propiedades hidrofóbicas que promueven su agregación [42]. El principal objetivo de esta generación es incrementar la selectividad, para ello se puede recurrir al encapsulamiento o inmovilización del FS, para de ese modo generar ciertas modificaciones: combinación con moléculas receptoras, con anticuerpos monoclonales dirigidos al antígeno específico de la célula de cáncer, y uso de marcadores de superficie tumoral como receptores del factor de crecimiento, de transferrina o de hormonas. Estas mejoras se pueden obtener por medio de nanoplataformas capaces de adquirir distintos mecanismos de selectividad [43, 44].

### NANOPARTÍCULAS TRANSPORTADORAS DE FS

Las nanopartículas (NP) tienen un tamaño submicrométrico; poseen ventajas en su uso como vehículos transportadores de fármaco y ofrecen protección contra enzimas degradantes y control de dosificación a las células marcadas. También, sus dimensiones les permiten penetrar en las células, además de tener fotoestabilidad y biocompatibilidad a través de caminos metabólicos naturales [45]. Son de gran utilidad en PDT gracias a una

alta área superficial por el incremento efectivo del FS transportable, además de que previenen la dosificación anticipada para evitar la acumulación en tejido sano; permiten el transporte seguro a través del torrente sanguíneo gracias a la obtención de anfifilicidad, que aumenta la permeabilidad y el efecto de retención. Esto último provoca que el FS se mantenga en el tejido tumoral [46]; por ejemplo, las nanoesferas de cianoacrilato, con tamaños entre 150 y 250 nm, sintetizadas por medio de la polimerización interfacial en una emulsión de agua y aceite para encapsular ftalocianina o derivados de naftalocianina, resultaron de utilidad para su posible aplicación en PDT a diferentes zonas afectadas en el cuerpo [47].

Algunos estudios han confirmado que las nanopartículas con doble capa de hidróxido de Al-Mg cubiertas con quitosano para su incorporación en indocianina verde disminuyeron hasta el 50 % de viabilidad celular [48]. Entre otras aplicaciones, la PLGA y las nanopartículas de dipirrometano de boro diodinado con un recubrimiento de quitosano presentaron mejoras en la fotocitotoxicidad y selectividad sobre células cancerígenas murinas (4T<sub>1</sub>) y mamarias (MDA-MB-231) [49]. El quitosano es eficiente en el transporte de distintos fármacos, así como de nanopartículas dopadas con FS [50]; de igual manera, hay estudios sobre la encapsulación de FS en NP de sílice que las mostraron como un transporte eficaz en medios acuosos [51].

### FULLERENOS

Kroto *et al.* los sintetizaron por primera vez mediante la vaporización inducida por un láser de grafito con flujo altamente denso en helio

[52]. Su estructura consiste en átomos de carbono unidos en anillos de pentágonos y hexágonos, donde los más comunes son los C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> deficientes de un electrón; dicha carencia favorece su interacción con compuestos que poseen grupos donadores de electrones [53, 54]. Sus derivados son empleados como vehículos apropiados de fármacos en consideración por su baja toxicidad sistémica y sus propiedades fotoquímicas y fluorescentes superiores. Gracias a estas, el C<sub>60</sub> y sus resultantes sirven como transportadores de fármacos quimioterapéuticos y FS o agentes fototérmicos para potenciar los efectos anticáncer [55]. Por ejemplo, un híbrido de porfirina-fullereno con solubilidad aumentada y habilidades de complejización de catión superiores tiene un alto rendimiento cuántico de oxígeno singulete [56].

### NANOTUBOS DE CARBONO (CNT)

Consisten en láminas de grafito (grafeno) enrolladas con dimensiones en el rango de nanómetros, por lo que se tienen dos tipos: nanotubos monocapa (SWCNT) y nanotubos multicapa (MWCNT) [57]. Este material es insoluble en la mayoría de solventes y soluciones acuosas; tiene una alta afinidad de adsorción y, al ser funcionalizado con grupos carboxilo e hidroxilo, puede ionizarse negativamente al aumentar el pH y tiene propiedades ópticas únicas con valores bajos de la banda prohibida y fotoluminiscencia en el NIR [58]. Los CNT pueden utilizarse como vehículos de FS con alta penetración en la membrana celular para su empleo en PDT. Por ejemplo, un fotosensibilizador hidrofóbico se une a un CNT vía interacción p-p (como en la funcionalización de los SWCNT con veteporfirina) de tal forma que se obtenga un

elevado rendimiento cuántico de  $^1\text{O}_2$  [59].

Otras aplicaciones son el complejo SWCNT-porfirina, que demostró dañar la membrana celular de bacterias tras irradiación [60], y los SWCNT recubiertos por azul de Evans y  $\text{Ce}_6$  soportado en albúmina, los cuales pueden aumentar la estabilidad y prolongar la circulación sistémica (estos últimos resultaron en una fluorescencia dual y una imagen fotoacústica que guía el efecto sinérgico de PTT/PDT en el tumor) [61]. Algunas aplicaciones de los MWCNT lo han confirmado como una plataforma multifuncional para el PTT/PDT y quimioterapias vía conjugación con m-tetrahidroxifenilclorinas [62].

La complejización de los CNT y los FS ha servido para imagenología de cáncer. Asimismo, varios estudios confirman que los mismos nanotubos producen altas relaciones de señal-ruido al emplearse para la detección de células cancerígenas mediante fluorescencia [63, 64].

## GRAFENO

Se trata de un nanomaterial formado por una o varias láminas de carbono con el grosor de un átomo de C  $\text{sp}^2$  hibridizado arregladas en anillos de seis miembros. Posee una mayor área superficial que los SWCNT (debido a que las dos caras planares son accesibles para sorción), así como gran fuerza mecánica, elasticidad y conducción térmica [65]. La forma del óxido de grafeno (GO) tiene mejoras en la solubilidad con agua y absorbancia intrínseca en el NIR, también presenta facilidad en la modificación de superficie y biocompatibilidad, lo cual amplía su límite de aplicaciones biológicas. En PDT el GO puede entregar FS a células tumorales, de modo que

estas se dañen y por consecuencia se optimice el efecto terapéutico. Tal como en la funcionalización de las láminas con el copolímero plurónico conjugado con azul de metileno vía electrostática, se muestra un mayor consumo de células cancerígenas que sanas. En ausencia de luz no presentó mayor toxicidad hacia las sanas [66]. También hay estudios de nanoacarreadores de GO acoplados con nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  y quitosano para el transporte de FS, que manifiestan alta estabilidad, adecuada solubilidad en agua y biocompatibilidad que promueve la producción y liberación de  $^1\text{O}_2$  en comparación con el FS solo [67].

## NANOPARTÍCULAS UP CONVERTING (UCN)

El término *upconverting* refiere a un proceso donde dos o más fotones de luz incidente son absorbidos y transformados en un solo fotón de mayor energía (emisión anti-stokes); es decir, consiste en la transición del estado basal al excitado a partir de la absorción simultánea de dos fotones [68]. Hay varios estudios de estas nanopartículas en PDT; por ejemplo, las de  $\text{NaYF}_4$  dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  conjugadas con ftalocianina, clorina, ALA y tetrafenilporfirina (TPP) presentaron una mejora en la difusión de ROS con bajas concentraciones de FS, y una alta reducción en el crecimiento del tumor [46]. Por otro lado, las nanopartículas de oro combinan dos importantes propiedades: la resonancia de superficie de plasmón y la habilidad de convertir luz en calor. La primera propiedad mejora la luz incidente incrementando la eficiencia de excitación del FS, mientras que la segunda permite combinar PDT con PTT [69].

## PUNTOS CUÁNTICOS (QD)

Los QD son nanopartículas cuyos electrones y huecos están confinados en las tres dimensiones del radio de Bohr; proporcionan propiedades ópticas únicas, entre ellas: una gran área superficial y sección transversal de absorción de dos fotones, así como un amplio rango de absorción y bandas de emisión nítidas, color de fotoluminiscencia ajustable por tamaño, fotoestabilidad, y fotoluminiscencia en NIR. Esta última constituye una propiedad importante para la imagenología y PDT [70]. A modo de ejemplo está la preparación de una mezcla no covalente de puntos cuánticos de CdSe y ftalocianina de zinc que posee altas eficiencias de  $^1\text{O}_2$  con estabilidad del sistema híbrido, donde los QD actúan como donadores de energía [71].

Los fotosensibilizadores modificados con nanotecnología denotan una eficiencia en sus rendimientos al igual que una mejora en el ataque contra la resistencia celular, por lo que se ha recomendado practicar un acercamiento multifuncional con la aplicación de FS modificados y nanomateriales o ligantes celulares para producir compuestos fotosensibilizantes únicos con propiedades intrínsecas [72].

## METODOLOGÍA

La elaboración de este trabajo tomó en cuenta los pasos para una revisión presentada por el Dr. Figueroa. La recopilación bibliográfica constó de fuentes primarias y secundarias de información; la selección de datos se llevó a cabo de acuerdo a la calidad, profundidad del análisis y validez de los trabajos; se organizó y estructuró el informe



elaborado a partir de la combinación de resultados de diferentes autores. Por último, se argumentó sobre las limitaciones y problemas que se tienen actualmente en la terapia fotodinámica [73].

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados de la revisión bibliográfica y de su parte experimental correspondiente han propiciado el desarrollo de una nueva generación de fotosensibilizadores:

### CUARTA GENERACIÓN

#### NANOPARTÍCULAS

Las NP de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  son fotosensibilizadores prometedores debido a su efecto único de fototoxicidad estimulada por radiación ultravioleta. De igual manera, pueden generar ROS en las células tumorales después de ser irradiadas [74, 75]. Por otra parte, en 2010 se inició el estudio del efecto fotocatalítico de las NP de  $\text{ZnO}$  en combinación con UVA-1 sobre carcinomas en PDT: resultó en un decremento de la concentración celular a 2 mg/ml tras quince minutos de irradiación UVA-1 [76]. Estas NP han demostrado que su toxicidad para células de cáncer depende del tiempo y la concentración, como fue el caso del carcinoma hepatocelular (SMMC-721) *in vitro* que, al recibir radiación UV, demostró una supresión óptima de la proliferación de células no deseadas [77]. Las NP de dióxido de titanio pueden absorber radiación UV; es decir que proporcionan una mayor actividad fotocatalítica. Dicha propiedad se aprovecha para la inducción de estrés oxidativo en células cancerosas mediante la activación de caspase-3, que incita la apoptosis [78].

#### FULLERENOS

Son moléculas con propiedades de FS basadas en su fotoestabilidad, bajo fotoblanqueo y modificación estructural directa. Funcionan de modo similar a una antena de captación de luz; esta característica permite incrementar los rendimientos cuánticos de la producción de ROS, muy útiles en PDT [79]. La baja dispersabilidad de los fullerenos es un problema mayor en muchos solventes, especialmente en agua, donde el oxígeno singlete es más longevo. En consecuencia, con motivo de incrementar su solubilidad en agua, se desarrollaron métodos para funcionalizar los fullerenos con grupos hidrofílicos [80]. Por ejemplo, la aplicación del  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ , el cual denotó fototoxicidad contra pigmentos epiteliales de la retina humana, provocando el surgimiento de apoptosis temprana [81].

Los fullerenos son candidatos potenciales para su uso en PDT, gracias a la fotoexcitación de  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{70}$ , la cual promueve la generación eficiente de  $^1\text{O}_2$  [82].

#### NANOTUBOS DE CARBONO

Los SWCNT son materiales empleados en PTT; además de ser fluorescentes, han sido utilizados como un FS potencial por su fotogeneración de  $^1\text{O}_2$  y otras ROS en su funcionalización con polietilenimina y polivinilpirrolidona mediante irradiación de luz visible [83]. Su aplicación en PDT indica que el efecto fotodinámico depende del tiempo de iluminación, pero también del método de modificación encargado de mejorar su efectividad terapéutica en tratamientos contra el cáncer [84]. Se ha demostrado que es posible obtener un óptimo rendimiento de

formación de  $^1\text{O}_2$  si los CNT se modifican con grupos carboxilo para facilitar su dispersión en agua.

Este estudio comparó los MWCNT con los SWCNT, y concluyó que los segundos son más fotorreactivos [85]. Existen dos modalidades de efectos fototerapéuticos de los SWCNT: calentamiento y generación de ROS mediante acciones fototérmicas y fotodinámicas, respectivamente; la generación de calor de un FS fotoexcitado ocurre por medio de un proceso no radiativo, mientras que los ROS se generan de la transferencia de electrones o energía subsecuente a  $^3\text{O}_2$ . Ambos mecanismos son competitivos y la preferencia por cualquiera de ellos depende de la estructura electrónica del FS. Por esta razón, la pureza y configuración de los SWCNT es de suma importancia en la fotogeneración de  $^1\text{O}_2$  [86].

#### GRAFENO

Si se irradian, algunos derivados del grafeno pueden producir ROS y dar rendimientos cuánticos mayores a los de FS convencionales [87]. Por ejemplo, los puntos cuánticos de óxido de grafeno aumentaron el rendimiento cuántico debido a la presencia de grupos oxigenados y nanopartículas *upconverting*, que al ser irradiadas con NIR, emiten luz visible y como resultado generan una mayor captación celular; este nanomaterial usado como fotosensibilizador indujo daños nulos a los órganos sanos [88].

#### PUNTOS CUÁNTICOS

Es importante tener puntos cuánticos con fotoluminiscencia estable y abundante distribuida en las regiones NIR y visible, para progresar en las aplicaciones de

imagenología y PDT. Adicionalmente, una banda ancha y una sección transversal de absorción de dos fotones amplia se transforman en herramientas para la fotoactivación mediante fuentes de NIR o luz visible [71]. La producción fotoinducida de intermediarios del ROS de CdSe-ZnS ha sido estudiada y convertida en una investigación emergente con potencial aplicación en PDT, debido al daño causado en el plásmido de ADN, donde se abre la posibilidad de PDT dirigida a núcleos celulares malignos [89]. En otro estudio, se demostró el efecto citotóxico de estos puntos cuánticos sobre células de cáncer pancreático [90].

Las ventajas de los puntos cuánticos sobre los FS convencionales radican en sus propiedades ópticas modificables y la superficie química de los primeros. Como ya se ha mencionado, los puntos cuánticos también se emplean como donadores de energía de un FS a través de la transferencia de energía de resonancia de fluorescencia o por interacción directa con oxígeno molecular por medio del mecanismo de transferencia de energía para generar  $^1\text{O}_2$  [91].

Los nanomateriales se han aplicado extensamente con los fotosensibilizadores. Durante el desarrollo de estos compuestos conjugados se descubrió el comportamiento de FS de los nanomateriales, tales como las nanopartículas, los fullerenos, los nanotubos de carbono, el grafeno y los puntos cuánticos. Estos nuevos fotosensibilizadores, pertenecen a una nueva generación dado su tamaño y propiedades conjuntas acumulables selectivamente en células de cáncer. Por consiguiente, provocan una menor resistencia celular, además de mostrar excitaciones a longitudes de onda óptimas.

## CONCLUSIONES

La terapia fotodinámica ofrece una sobresaliente ventaja sobre los métodos convencionales contra el cáncer: es menos invasiva que los procedimientos quirúrgicos; y además, los efectos secundarios son menores que los de la quimioterapia y radioterapia. Sin embargo, hay numerosos obstáculos por vencer en PDT, como la fotosensibilidad generada posterior a la aplicación, el tratamiento de metástasis, la oxigenación de los tejidos y la entrega dirigida del FS al tejido.

En este trabajo se teoriza que esta nueva generación fue descubierta durante el desarrollo de los FS de tercera generación donde los nanomateriales ofrecen soluciones a las limitaciones actuales; de igual manera, se busca esclarecer nuevas metas por alcanzar para la nanotecnología y la PDT. La finalidad consiste en escalar sus aplicaciones en futuros tratamientos contra el cáncer a través de la síntesis de compósitos nanoestructurados selectivos con propiedades sinérgicas de PDT y PTT específicos y excitables en NIR. Generaciones futuras incluirán la combinación de nanomateriales con nanoestructuras de ADN artificial o anticuerpos para atacar el cáncer metastásico.



## REFERENCIAS

- [1] F. S. De Rosa y M. V. L. B. Bentley, "Photodynamic therapy of skin cancers: Sensitizers, clinical studies and future directives", *Pharm. Res.*, vol. 17, no. 12, pp. 1447–1455, 2000, DOI: 10.1023/A:1007612905378.
- [2] G. B. Kharkwal, S. K. Sharma, Y. Huang, T. Dai y M. R. Hamblin, "Photodynamic therapy for infections: Clinical applications", *Lasers Surg. Med.*, vol. 43, no. 7, pp. 755–767, 2011, DOI: 10.1002/lsm.21080.
- [3] D. Luo, K. A. Carter, D. Miranda y J. F. Lovell, "Chemophototherapy: An Emerging Treatment Option for Solid Tumors", *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–24, 2017, DOI: 10.1002/advs.201600106.
- [4] R. M. Szeimies, J. Dräger, C. Abels y M. Landthaler, "Chapter 1 History of photodynamic therapy in dermatology", *Compr. Ser. Photosciences*, vol. 2, no. C, pp. 3–15, 2001, DOI: 10.1016/S1568-461X(01)80105-8.
- [5] F. Wilkinson, W. P. Helman y A. B. Ross, "Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 22, no. 1, pp. 113–262, 1993, DOI: 10.1063/1.555934.
- [6] L. Benov, "Photodynamic Therapy: Current Status and Future Directions", 2014, DOI: 10.1159/000362416.
- [7] L. Huang, Y. Xuan, Y. Koide, T. Zhiyentayev, M. Tanaka y M. R. Hamblin, "Type I and Type II mechanisms of antimicrobial photodynamic therapy: An in vitro study on gram-negative and gram-positive bacteria", *Lasers Surg. Med.*, vol. 44, no. 6, pp. 490–499, 2012, DOI: 10.1002/lsm.22045.
- [8] X. Li et al., "Phthalocyanines



- as medicinal photosensitizers: Developments in the last five years", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 379, pp. 147–160, 2019, DOI: 10.1016/j.ccr.2017.08.003.
- [9] P. Mroz, A. Yaroslavsky, G. B. Kharkwal y M. R. Hamblin, "Cell death pathways in photodynamic therapy of cancer", *Cancers (Basel)*, vol. 3, no. 2, pp. 2516–2539, 2011, DOI: 10.3390/cancers3022516.
- [10] C. C. Benz y C. Yau, "Ageing, oxidative stress and cancer: Paradigms in parallax", *Nat. Rev. Cancer*, vol. 8, no. 11, pp. 875–879, 2008, DOI: 10.1038/nrc2522.
- [11] C. A. Robertson, D. H. Evans y H. Abrahamse, "Photodynamic therapy (PDT): A short review on cellular mechanisms and cancer research applications for PDT", *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 96, no. 1, pp. 1–8, 2009, DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2009.04.001.
- [12] R. R. Allison y K. Moghissi, "Photodynamic therapy (PDT): PDT mechanisms", *Clin. Endosc.*, vol. 46, no. 1, pp. 24–29, 2013, DOI: 10.5946/ce.2013.46.1.24.
- [13] S. Kwiatkowski et al., "Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations", *Biomedicine and Pharmacotherapy*, vol. 106. Elsevier Masson SAS, pp. 1098–1107, oct. 01, 2018, DOI: 10.1016/j.biopha.2018.07.049.
- [14] T. J. Dougherty, J. E. Kaufman, A. Goldfarb, K. R. Weishaup, D. Boyle y A. Mittleman, "Photodynamic Therapy for the Treatment of Malignant Tumors", *Cancer Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2628–2635, 1978.
- [15] D. Kessel, "Photodynamic therapy: From the beginning", *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–7, 2004, DOI: 10.1016/S1572-1000(04)00003-1.
- [16] T. C. Z. Haixia Qiu, Michael M. Kim, Rozhin Penjweini, Jarod C. Finlay, Theresa M. Busch, Tianhao Wang, Wenshen Guo, Keith A. Cengel, Charles B. Simone II y Eli Glatstein, "Comparison between different D-Dimer cutoff values to assess the individual risk of recurrent venous thromboembolism: Analysis of results obtained in the DULCIS study", *Int. J. Lab. Hematol.*, vol. 38, no. 1, pp. 42–49, 2016, DOI: 10.1111/ijlh.12426.
- [17] B. Sun, W. Li y N. Liu, "Curative effect of the recent photofrin photodynamic adjuvant treatment on young patients with advanced colorectal cancer", *Oncol. Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 2071–2074, 2016, DOI: 10.3892/ol.2016.4179.
- [18] X. Wang et al., "Analysis of the in vivo and in vitro effects of photodynamic therapy on breast cancer by using a sensitizer, Sinoporphyrin sodium", *Theranostics*, vol. 5, no. 7, pp. 772–786, 2015, DOI: 10.7150/thno.10853.
- [19] J. M. Nauta et al., "Photofrin-mediated photodynamic therapy of chemically-induced premalignant lesions and squamous cell carcinoma of the palatal mucosa in rats", *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*, vol. 26, no. 3, pp. 223–231, 1997, DOI: 10.1016/S0901-5027(97)80825-9.
- [20] C. M. Peterson, R. Reed, C. J. Jolles, K. Parker Jones, R. C. Straight y A. M. Poulson, "Photodynamic therapy of human ovarian epithelial carcinoma, OVCAR-3, heterotransplanted in the nude mouse", *Am. J. Obstet. Gynecol.*, vol. 167, no. 6, pp. 1852–1855, 1992, DOI: 10.1016/0002-9378(92)91786-A.
- [21] A. Chiaviello, I. Postiglione y G. Palumbo, "Targets and mechanisms of photodynamic therapy in lung cancer cells: A brief overview", *Cancers (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 1014–1041, 2011, DOI: 10.3390/cancers3011014.
- [22] I. Yoon, J. Z. Li y Y. K. Shim, "Advance in photosensitizers and light delivery for photodynamic therapy", *Clin. Endosc.*, vol. 46, no. 1, pp. 7–23, 2013, DOI: 10.5946/ce.2013.46.1.7.
- [23] A. Orenstein et al., "A comparative study of tissue distribution and photodynamic therapy selectivity of chlorin e6, Photofrin II and ALA-induced protoporphyrin IX in a colon carcinoma model", *Br. J. Cancer*, vol. 73, no. 8, pp. 937–944, 1996, DOI: 10.1038/bjc.1996.185.
- [24] M. Rapp, M. Kamp, H. J. Steiger y M. Sabel, "Endoscopic-Assisted Visualization of 5-Aminolevulinic Acid-Induced Fluorescence in Malignant Glioma Surgery: A Technical Note", *World Neurosurg.*, vol. 82, no. 1–2, pp. e277–e279, 2014, DOI: 10.1016/j.wneu.2013.07.002.
- [25] R. Díez Valle, J. Slof, J. Galván, C. Arza, C. Romariz y C. Vidal, "Observational, retrospective study of the effectiveness of 5-aminolevulinic acid in malignant glioma surgery in Spain (The VISIONA study)", *Neurol. English Ed.*, vol. 29, no. 3, pp. 131–138, 2014, DOI: 10.1016/j.nrleng.2013.05.004.
- [26] A. Harriman, B. G. Maiya, T. Murai, G. Hemmi, J. L. Sessler y T. E. Mallouk, "Metallo-texaphyrins: A new family of photosensitizers for efficient generation of singlet oxygen", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 5, pp. 314–316, 1989, DOI: 10.1039/C39890000314.
- [27] S. W. Young et al., "Lutetium texaphyrin (PCI-0123): A near-infrared, water-soluble photosensitizer", *Photochem. Photobiol.*, vol. 63, no. 6, pp. 892–897, 1996, DOI: 10.1111/j.1751-1097.1996.tb09647.x.
- [28] Y. Ye, L. X. Wang, D. P. Zhang,

- Y. J. Yan y Z. L. Chen, "Studies on photodynamic mechanism of a novel chlorine derivative (TDFC) and its antitumor effect for photodynamic therapy in vitro and in vivo", *J. Innov. Opt. Health Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2015, DOI: 10.1142/S1793545815400015.
- [29] B. Pucelik, A. Sułek y J. M. D. browski, "Bacteriochlorins and their metal complexes as NIR-absorbing photosensitizers: properties, mechanisms y applications", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 416, 2020, DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213340.
- [30] F. Sperandio, Y.-Y. Huang y M. Hamblin, "Antimicrobial Photodynamic Therapy to Kill Gram-negative Bacteria", *Recent Pat. Antiinfect. Drug Discov.*, vol. 8, no. 2, pp. 108–120, 2013, DOI: 10.2174/1574891x113089990012.
- [31] E. Ranyuk, N. Cauchon, K. Klarskov, B. Guérin y J. E. Van Lier, "Phthalocyanine-peptide conjugates: Receptor-targeting bifunctional agents for imaging and photodynamic therapy", *J. Med. Chem.*, vol. 56, no. 4, pp. 1520–1534, 2013, DOI: 10.1021/jm301311c.
- [32] Janine D. Miller, Elma D. Baron, Heather Scull, Andrew Hsia, Jeffrey C. Berlin, Thomas McCormick, Valdir Colussi, Malcolm E. Kenney, Kevin D. Cooper y Nancy Oleinick, "Photodynamic Therapy with the Phthalocyanine Photosensitizer", *Jpn. J. Clin. Oncol.*, vol. 35, no. 3, pp. 316–323, 2019, [Online]. Available: <https://www.asahq.org/resources/clinical-information/asa-physical-status-classification-system.%0Ahttp://dx.doi.org/10.1007/s00464-018-6591-4>.
- [33] R. M. Ion, "Porphyrins and Phthalocyanines: Photosensitizers and Photocatalysts", *Phthalocyanines Some Curr. Appl.*, no. June, 2017, DOI: 10.5772/intechopen.68654.
- [34] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter y M. C. Richoux, "Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 83–126, 1982, DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80518-4.
- [35] M. Wainwright y K. B. Crossley, "Methylene Blue - A therapeutic dye for all seasons?", *J. Chemother.*, vol. 14, no. 5, pp. 431–443, 2002, DOI: 10.1179/joc.2002.14.5.431.
- [36] S. P. Tseng et al., "Effects of toluidine blue O (TBO)-photodynamic inactivation on community-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* isolates", *J. Microbiol. Immunol. Infect.*, vol. 50, no. 1, pp. 46–54, 2017, DOI: 10.1016/j.jmii.2014.12.007.
- [37] J. P. Tardivo, F. Adami, J. A. Correa, M. A. parecid. S. Pinhal y M. S. Baptista, "A clinical trial testing the efficacy of PDT in preventing amputation in diabetic patients", *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 11, no. 3, pp. 342–350, 2014, DOI: 10.1016/j.pdpdt.2014.04.007.
- [38] A. C. B. P. Costa, V. M. C. Rasteiro, C. A. Pereira, R. D. Rossoni, J. C. junqueira y A. O. C. Jorge, "The effects of rose bengal- and erythrosine-mediated photodynamic therapy on *Candida albicans*", *Mycoses*, vol. 55, no. 1, pp. 56–63, 2012, DOI: 10.1111/j.1439-0507.2011.02042.x.
- [39] N. Xu et al., "Light-activated sealing of skin wounds", *Lasers Surg. Med.*, vol. 47, no. 1, pp. 17–29, 2015, DOI: 10.1002/lsm.22308.
- [40] E. L. Cole, E. Arunkumar, S. Xiao, B. A. Smith y B. D. Smith, "Water-soluble, deep-red fluorescent squaraine rotaxanes", *Org. Biomol. Chem.*, vol. 10, no. 30, pp. 5769–5773, 2012, DOI: 10.1039/c2ob06783h.
- [41] M. C. García Vior, L. E. Dixelio y J. Awruch, "Synthesis and properties of phthalocyanine zinc(II) complexes replaced with oxygen and sulfur linked adamantane moieties", *Dye. Pigment.*, vol. 83, no. 3, pp. 375–380, 2009, DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.06.006.
- [42] H. Abrahamse y M. R. Hamblin, "New photosensitizers for photodynamic therapy", *Biochemical Journal*, vol. 473, no. 4. Portland Press Ltd, pp. 347–364, feb. 15, 2016, DOI: 10.1042/BJ20150942.
- [43] L. B. Josefsen y R. W. Boyle, "Photodynamic therapy: Novel third-generation photosensitizers one step closer?", *Br. J. Pharmacol.*, vol. 154, no. 1, pp. 1–3, 2008, DOI: 10.1038/bjp.2008.98.
- [44] H. Kataoka et al., "New photodynamic therapy with next-generation photosensitizers", *Ann. Transl. Med.*, vol. 5, no. 8, pp. 1–7, 2017, DOI: 10.21037/atm.2017.03.59.
- [45] G. M. F. Calixto, J. Bernegossi, L. M. De Freitas, C. R. Fontana, M. Chorilli y A. M. Grumezescu, "Nanotechnology-based drug delivery systems for photodynamic therapy of cancer: A review", *Molecules*, vol. 21, no. 3, pp. 1–18, 2016, DOI: 10.3390/molecules21030342.
- [46] S. S. Lucky, K. C. Soo y Y. Zhang, "Nanoparticles in photodynamic therapy", *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 4, pp. 1990–2042, 2015, DOI: 10.1021/cr5004198.
- [47] A. Labib, V. Lenaerts, F. Chouinard, J. C. Leroux, R. Ouellet y J. E. van Lier, "Biodegradable Nanospheres Containing Phthalocyanines and Naphthalocyanines for Targeted Photodynamic Tumor Therapy", *Pharmaceutical*



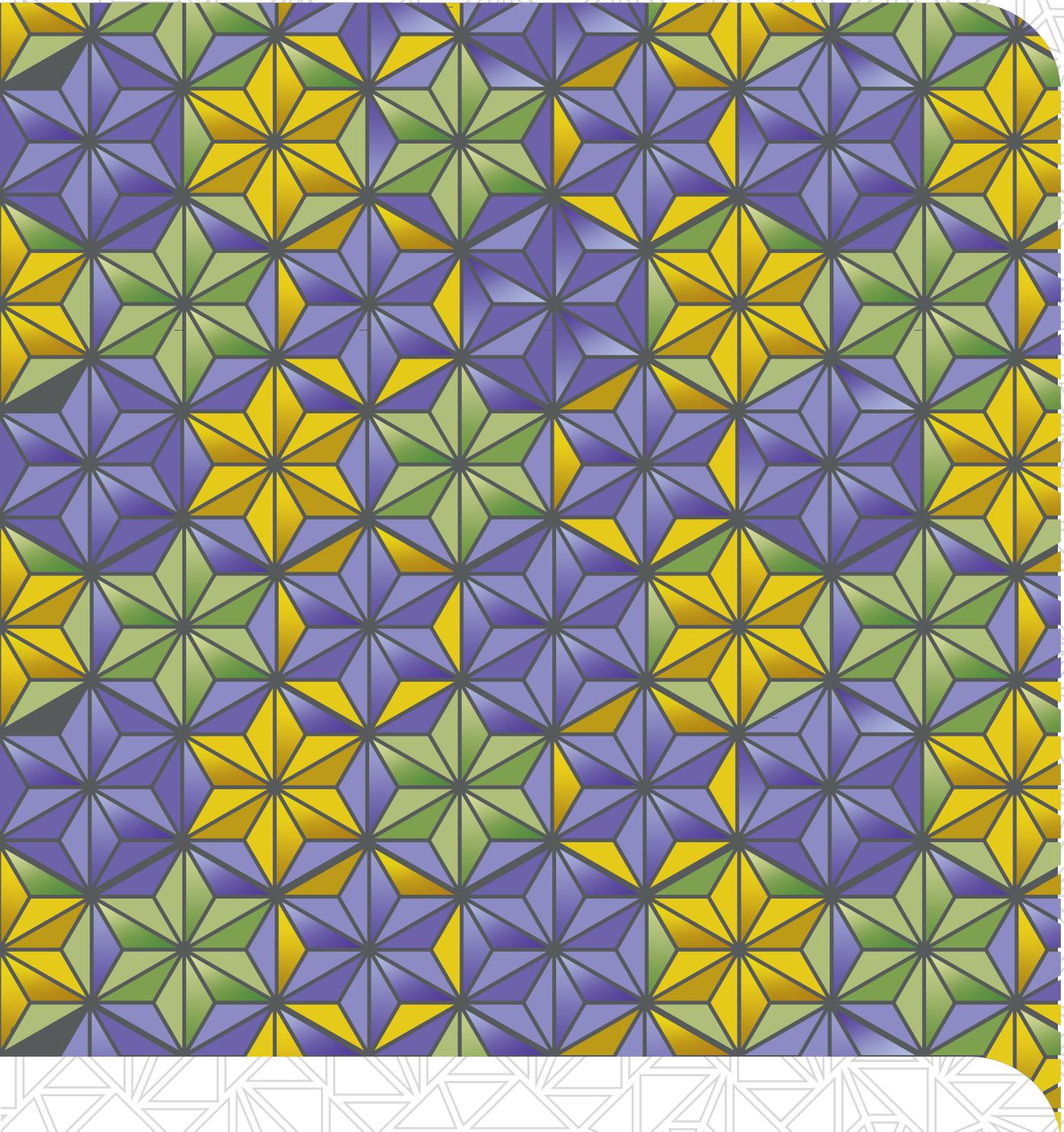
- Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists, vol. 8, no. 8, pp. 1027–1031, 1991, DOI: 10.1023/A:1015809124895.
- [48] P. R. Wei y. Kuthati, R. K. Kankala y C. H. Lee, "Synthesis and characterization of chitosan-coated near-infrared (NIR) layered double hydroxide-indocyanine green nanocomposites for potential applications in photodynamic therapy", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 9, pp. 20943–20968, 2015, DOI: 10.3390/ijms160920943.
- [49] S. H. Voon et al., "Chitosan-coated poly(lactic-co-glycolic acid)- diiodinated boron-dipyrromethene nanoparticles improve tumor selectivity and stealth properties in photodynamic cancer therapy", *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 7, pp. 1431–1452, 2016, DOI: 10.1166/jbn.2016.2263.
- [50] G. M. F. Calixto et al., "Chitosan-Based Drug Delivery Systems for Optimization of Photodynamic Therapy: a Review", *AAPS PharmSciTech*, vol. 20, no. 7, Springer New York LLC, oct. 01, 2019, DOI: 10.1208/s12249-019-1407-y.
- [51] I. Roy et al., "Ceramic-based nanoparticles entrapping water-insoluble photosensitizing anticancer drugs: A novel drug-carrier system for photodynamic therapy", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 26, pp. 7860–7865, 2003, DOI: 10.1021/ja0343095.
- [52] H. W. Kroto, A. W. Allaf y S. P. Balm, "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene", *Chem. Rev.*, vol. 91, no. 6, pp. 1213–1235, 1991, DOI: 10.1021/cr00006a005.
- [53] J. R. Baena, M. Gallego y M. Valcárcel, "Fullerenes in the analytical sciences", *TRAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 187–198, 2002, DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00306-0.
- [54] R. Lucena, B. M. Simonet, S. Cárdenas y M. Valcárcel, "Potential of nanoparticles in sample preparation", *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 4, pp. 620–637, 2011, DOI: 10.1016/j.chroma.2010.10.069.
- [55] D. Lu, R. Tao y Z. Wang, "Carbon-based materials for photodynamic therapy: A mini-review", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 13, no. 2, Higher Education Press, pp. 310–323, jun. 01, 2019, DOI: 10.1007/s11705-018-1750-7.
- [56] I. G. Safonov, P. S. Baran y D. I. Schuster, "Synthesis and photophysics of a novel porphyrin-C<sub>60</sub> hybrid", *Tetrahedron Lett.*, vol. 38, no. 47, pp. 8133–8136, 1997, DOI: 10.1016/S0040-4039(97)10184-8.
- [57] C. Bendicho, C. Bendicho-Lavilla y I. Lavilla, "Nanoparticle-assisted chemical speciation of trace elements", *TRAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 109–121, 2016, DOI: 10.1016/j.trac.2015.12.015.
- [58] K. Scida, P. W. Stege, G. Haby, G. A. Messina y C. D. García, "Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review", *Anal. Chim. Acta*, vol. 691, no. 1–2, pp. 6–17, 2011, DOI: 10.1016/j.aca.2011.02.025.
- [59] X. Ma et al., "Single-walled carbon nanotubes alter cytochrome c electron transfer and modulate mitochondrial function", *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10486–10496, 2012, DOI: 10.1021/nn302457v.
- [60] U. Sah, K. Sharma, N. Chaudhri, M. Sankar y P. Gopinath, "Antimicrobial photodynamic therapy: Single-walled carbon nanotube (SWCNT)-Porphyrin conjugate for visible light mediated inactivation of *Staphylococcus aureus*", *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 162, pp. 108–117, 2018, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.11.046.
- [61] D. C. Hone et al., "Generation of cytotoxic singlet oxygen via phthalocyanine-stabilized gold nanoparticles: A potential delivery vehicle for photodynamic therapy", *Langmuir*, vol. 18, no. 8, pp. 2985–2987, 2002, DOI: 10.1021/la0256230.
- [62] I. Marangon, C. Ménard-Moyon, A. K. A. Silva, A. Bianco, N. Luciani y F. Gazeau, "Synergic mechanisms of photothermal and photodynamic therapies mediated by photosensitizer/carbon nanotube complexes", *Carbon N. Y.*, vol. 97, pp. 110–123, 2016, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.023.
- [63] J. T. Robinson, G. Hong, Y. Liang, B. Zhang, O. K. Yaghi y H. Dai, "In vivo fluorescence imaging in the second near-infrared window with long circulating carbon nanotubes capable of ultrahigh tumor uptake", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 25, pp. 10664–10669, 2012, DOI: 10.1021/ja303737a.
- [64] J. T. Robinson et al., "High performance in vivo near-IR (>1 μm) imaging and photothermal cancer therapy with carbon nanotubes", *Nano Res.*, vol. 3, no. 11, pp. 779–793, 2010, DOI: 10.1007/s12274-010-0045-1.
- [65] K. Albert y H. Y. Hsu, "Carbon-based materials for photo-triggered theranostic applications", *Molecules*, vol. 21, no. 11, pp. 1–29, 2016, DOI: 10.3390/molecules21111585.
- [66] A. Sahu, W. Il Choi, J. H. Lee y G. Tae, "Graphene oxide mediated delivery of methylene blue for combined photodynamic and photothermal therapy", *Biomaterials*, vol. 34, no. 26, pp. 6239–6248, 2013, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.04.066.

- [67] X. Qin, H. Zhang, Z. Wang y Y. Jin, "Magnetic chitosan/graphene oxide composite loaded with novel photosensitizer for enhanced photodynamic therapy", *RSC Adv.*, vol. 8, no. 19, pp. 10376–10388, 2018, DOI: 10.1039/c8ra00747k.
- [68] D. K. Chatterjee y Y. Zhang, "Upconverting nanoparticles as nano-transducers for photodynamic therapy in cancer cells", *Tech. Proc. 2008 NSTI Nanotechnol. Conf. Trade Show, NSTI-Nanotech, Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 69–72, 2008.
- [69] H. Du Yamin Yang, Ning Gao, Yue Hu, Chao Jia, Tsengming Chou y Hongjun Wang, "Gold nanoparticle-enhanced photodynamic therapy: effects of surface charge and mitochondrial targeting", *Viability Mesoporous Silica Nanoparticles Drug Deliv.*, vol. 6, pp. 1239–1241, 2015.
- [70] Michalet, X, Pinaud, F.F., Bentolila, L.A., Tsay, J.M., Doose, S., Li, J.J., Sundaresan, G., Wu, A.M., Gambhir, S.S. y Weiss, S., "Quantum Dots for Live Cells", vol. 538, no. 2005, pp. 538–545, 2013, DOI: 10.1126/science.1104274.
- [71] A. C. S. Samia, X. Chen y C. Burda, "Semiconductor Quantum Dots for Photodynamic Therapy", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 51, pp. 15736–15737, 2003, DOI: 10.1021/ja0386905.
- [72] E. P. Chizenga y H. Abrahamse, "Nanotechnology in modern photodynamic therapy of cancer: A review of cellular resistance patterns affecting the therapeutic response", *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 7, pp. 1–21, 2020, DOI: 10.3390/pharmaceutics12070632.
- [73] D. Figueroa, "Cómo escribir artículos de Revisión", *Rev. Médica La Paz*, vol. 15, no. 1, pp. 63–69, 2009, DOI: 10.1055/s-0037-1606585.
- [74] H. Zhang, Y. Shan y L. Dong, "A comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as photosensitizers in photodynamic therapy for cancer", *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 8, pp. 1450–1457, 2014, DOI: 10.1166/jbn.2014.1961.
- [75] S. Çe meli y C. Biray Avci, "Application of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in cancer therapies", *J. Drug Target.*, vol. 27, no. 7, pp. 762–766, 2019, DOI: 10.1080/1061186X.2018.1527338.
- [76] Hackenberg S., Scherzed, A., Kessler, M., Froelich, K., Ginzkey, C., Koehler, C.K., Burghartz, M., Hagen, R. y Kleinsasser, N., "Zinc oxide nanoparticles induce photocatalytic cell death in human head and neck squamous cell carcinoma cell lines in vitro STEPHAN," *Int. J. Oncol.*, vol. 37, pp. 1583–1590, 2010, DOI: 10.3892/ijo\_00000812.
- [77] J. Li, D. Guo, X. Wang, H. Wang, H. Jiang y B. Chen, "The photodynamic effect of different size ZnO nanoparticles on cancer cell proliferation in vitro," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1063–1071, 2010, DOI: 10.1007/s11671-010-9603-4.
- [78] R. Fujiwara, Y. Luo, T. Sasaki, K. Fujii, H. Ohmori y H. Kuniyasu, "Cancer therapeutic effects of titanium dioxide nanoparticles are associated with oxidative stress and cytokine induction," *Pathobiology*, vol. 82, no. 6, pp. 243–251, 2015, DOI: 10.1159/000439404.
- [79] K. D. Patel, R. K. Singh y H. W. Kim, "Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics," *Mater. Horizons*, vol. 6, no. 3, pp. 434–469, 2019, DOI: 10.1039/c8mh00966j.
- [80] A. Herreros-López et al., "Nanocrystalline cellulose-fullerene: Novel conjugates," *Carbohydr. Polym.*, vol. 164, pp. 92–101, 2017, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.068.
- [81] J. E. Roberts, A. R. Wielgus, W. K. Boyes, U. Andley y C. F. Chignell, "Phototoxicity and cytotoxicity of fullerol in human lens epithelial cells," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 228, no. 1, pp. 49–58, 2008, DOI: 10.1016/j.taap.2007.12.010.
- [82] S. Wang, R. Gao, F. Zhou y M. Selke, "Nanomaterials and singlet oxygen photosensitizers: Potential applications in photodynamic therapy," *J. Mater. Chem.*, pp. 487–493, 2004, DOI: 10.1039/b311429e.
- [83] T. Murakami et al., "Photodynamic and photothermal effects of semiconducting and metallic-enriched single-walled carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 43, pp. 17862–17865, 2012, DOI: 10.1021/ja3079972.
- [84] L. Wang et al., "Photodynamic effect of functionalized single-walled carbon nanotubes: A potential sensitizer for photodynamic therapy," *Nanoscale*, vol. 6, no. 9, pp. 4642–4651, 2014, DOI: 10.1039/c3nr06835h.
- [85] C. Y. Chen y R. G. Zepp, "Probing Photosensitization by Functionalized Carbon Nanotubes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 23, pp. 13835–13843, 2015, DOI: 10.1021/acs.est.5b01041.
- [86] T. Murakami, "Stimuli-responsive systems of therapeutics photodynamic action of single-walled carbon nanotubes," *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 65, no. 7, pp. 629–636, 2017.
- [87] J. Ge et al., "A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, 2014, DOI: 10.1038/ncomms5596.
- [88] D. Chen et al., "Efficacy Dependence of Photodynamic Therapy Mediated by Upconversion Nanoparticles: Subcellular Positioning and Irradiation



Productivity," *Small*, vol. 13, no. 13, pp. 1–11, 2017, DOI: [10.1002/smll.201602053](https://doi.org/10.1002/smll.201602053).

- [89] V. Biju, S. Mundayoor, R. V. Omkumar, A. Anas y M. Ishikawa, "Bioconjugated quantum dots for cancer research: Present status, prospects and remaining issues," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 2, pp. 199–213, 2010, DOI: [10.1016/j.biotechadv.2009.11.007](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.11.007).
- [90] S. J. He et al., "CdSe/ZnS quantum dots induce photodynamic effects and cytotoxicity in pancreatic cancer cells," *World J. Gastroenterol.*, vol. 22, no. 21, pp. 5012–5022, 2016, DOI: [10.3748/wjg.v22.i21.5012](https://doi.org/10.3748/wjg.v22.i21.5012).
- [91] A. C. S. Samia, S. Dayal y C. Burda, "Quantum Dot-based Energy Transfer: Perspectives and Potential for Applications in Photodynamic Therapy," *Photochem. Photobiol.*, vol. 82, no. 3, p. 617, 2006, DOI: [10.1562/2005-05-11-ir-525](https://doi.org/10.1562/2005-05-11-ir-525).



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO