



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C.

**“ESTUDIO Y DISEÑO DE BIOFILTRO
A PARTIR DE MATERIA ORGÁNICA
PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA.”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES PRESENTA EL

M. I. Sergio Arturo Payán Gómez

DIRECTOR DEL PROYECTO
Dr. Antonino Pérez Hernández

INDICE

Indice	03
Resumen	05
Introducción	07
Capitulo 1:Marco Teórico	09
1.1 Filtros	09
1.1.1 Tipos de Filtros	10
1.2 Flavonoides	13
1.2.1 Funciones Biológicas	15
1.2.2 Importancia Económica	15
1.2.3 Actividad Antioxidante	16
1.2.4 Importancia Taxonómica	17
1.3 Grupos Funcionales	19
1.4 Revisión Bibliográfica	20
1.5 Ventajas y Desventajas	27
1.6 Compuestos Aromáticos	28
1.7 Química Computacional	29
1.7.1 Métodos Empíricos	29
1.7.2 Métodos Ab Initio	29
1.7.3 Conjuntos de Base	29
1.7.4 Programa Gaussian 03	29
1.7.5 Métodos de Funcionales de Densidad	30
1.7.6 Propiedades Estructurales	30
1.7.7 Propiedades Ópticas	30
1.7.8 Propiedades Eléctricas	30
1.7.9 Propiedades Termoquímicas	30
1.7.10 Energía de Solvatación	30
1.7.11 Conceptos de Reactividad Química	31
1.8 Sistemas de tratamiento de aguas	34
1.8.1 Tecnologías disponibles	36
1.8.2 Disposición y tratamientos de efluentes	38
1.8.3 Factores de selección de tecnologías	38
Capítulo 2 Hipótesis	39
2.1 Objetivo	39
2.2 Objetivos particulares	39
Capitulo 3: Justificación	41
Capítulo 4 Metodología	43
Capítulo 5 Resultados	53
5.1 Laboratorio experimental	53
5.2 Filtro	61
5.3 Laboratorio Virtual	65
5.3.1 Formación de complejos	73

Capítulo 6 Discusión de Resultados	79
Capítulo 7 Conclusiones	89
Capítulo 8 Trabajos futuros	91
Bibliografía	93
Apéndices	
Agradecimientos	

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

En el campo de la investigación se han presentado avances y descubrimientos importantes en todas las áreas, especialmente en el desarrollo de materiales que han llevado el desempeño de la ciencia al campo de las nanopartículas, que promete un sinfín de aplicaciones, así como el uso de la química computacional. Específicamente el uso del laboratorio virtual, se ha tornado una herramienta de gran utilidad, para realizar las pruebas de diseño, aplicación, caracterización y selección de nuevos materiales, en este estudio se centra en la reducción de contaminantes en el agua motivo de este trabajo.

La contaminación del agua en ríos, lagos, océanos, etc., es ya una perturbación presente a la sociedad actual, problema grave se esta presentando en agua subterránea la cual arroja concentraciones preocupantes de flúor y arsénico por solo mencionar algunos. Dicho problema reclama una solución urgente por parte de las autoridades, sociedad y en especial una propuesta de institutos de enseñanza superior, como los centros de investigación y universidades.

Para desarrollar una estrategia factible es importante conocer el medio en que nos desenvolvemos y la manera en que nos afecta.

Una ventaja para la solución de estos problemas surgidos por la modernidad, es que siempre van a la par con los desarrollos tecnológicos. Esta investigación realiza una aportación original para la reducción de sustancias tales como As, Pb, Cr, Cu, F, y Zn. Se estima su efectividad en otras como Pt, Pd, a través de la química computacional. Al detectar materiales naturales, por la capacidad que tienen de realizar acciones de oxidación, reducción, precipitación química e intercambio iónico [1], entre otras para la captura y cambio de estado de elementos disueltos en el agua, permitiendo su separación, razón de interés para modelar su comportamiento.

La determinación del comportamiento de las propiedades del material, a nivel molecular ayuda en gran medida, a confirmar o rechazar su aplicación en la hipótesis planteada. El material a utilizar puede sintetizarse en un filtro para uso doméstico o industrial por medio de un reactor.

Es pertinente señalar que; los tratamientos de agua presentan comúnmente el inconveniente respecto a la disposición de la parte residual del proceso, lo cual aumenta la importancia de investigar métodos más prácticos para la reutilización.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

El trabajo de investigación que se propone, es la remoción de sustancias indeseables del agua a través de un biofiltro empacado con materia orgánica.

1.1 FILTROS

La primera noticia de un filtro, se conoce alrededor del año dos mil antes de Cristo, que señala cómo purificar el agua hirviéndola y filtrándola. A mediados del siglo XIX se encuentra la relación directa entre la contaminación del agua y las enfermedades. Y es hasta fines del mismo siglo que el alemán Roberto Koch prueba la teoría de los gérmenes en las enfermedades, estableciendo las bases científicas para los métodos de tratamiento y saneamiento del agua para beber incluyendo la filtración en arena y el uso de cloro para desinfección [2]. Hoy en día el uso de filtros, para el consumo del vital líquido es cada vez más común. El desarrollo de investigaciones más profundas en la aplicación de filtros ha sido en el diseño de membranas artificiales, para uso médico como lo es la diálisis [3].

La filtración es un proceso físico destinado a clarificar un líquido que contenga materia sólida en suspensión, haciéndolo pasar por un medio poroso. La filtración generalmente sigue a los procesos de coagulación, floculación y decantación, permitiendo una buena eliminación de bacterias, color, turbiedad, e indirectamente, ciertos problemas de olor y sabor en el agua.

Desde el punto de vista de la fuerza que provoca el flujo a través del medio filtrante, se pueden clasificar como: por gravedad, cuando el flujo es producido por la fuerza de gravedad, o a presión cuando el flujo es provocado por una diferencia de presiones antes y después del filtro, pudiendo ser causada por un equipo de bombeo o una diferencia de niveles por ejemplo.

Según la velocidad de filtración (tasa de filtración), pueden ser lentos o biológicos, con tasas de filtración entre 0.08 y 0.6 m³/m²/h, o rápidos con tasas de aplicación de 2 a 15 m³/m²/h. A los primeros se les llama biológicos, puesto que fundamentan su operación en la actividad biológica que tiene lugar en la superficie del lecho filtrante.

Desde el punto de vista del sentido del flujo, los filtros pueden ser ascendentes, descendentes, biflujo u horizontales. Los filtros biflujo combinan un flujo ascendente y descendente en un mismo lecho.

Respecto a la manera en que operan (control de flujo), pueden ser de caudal constante cuando éste no varía durante la carrera de filtración, o de caudal variable.

De acuerdo a los materiales filtrantes, pueden ser homogéneos o simples cuando sólo están compuestos por un material filtrante; duales cuando hay dos materiales filtrantes (regularmente arena y antracita) o múltiples cuando cuentan con más de dos tipos de materiales filtrantes.

De acuerdo a la manera en que se retienen los sólidos en el medio filtrante, se pueden clasificar como de filtración superficial y de filtración profunda. La filtración de superficie se lleva a cabo sobre un soporte delgado (una membrana por ejemplo), con la consecuente formación de una capa de espesor creciente (torta) sobre el soporte. En la filtración profunda, la retención de los sólidos se realiza en todo el espesor del medio filtrante, regularmente compuesto de material granular. En el primer caso, la acción física de tamizado es el mecanismo dominante, mientras que para la filtración de acción en profundidad son otros los mecanismos responsables de la remoción de las partículas.

1.1.1 Tipos de Filtros Según el Medio Filtrante

Filtros de Arena

El tipo más común de filtro es el filtro sencillo de arena con un tamaño efectivo de diámetro de partícula de 1 a 3 mm. El tamaño mayor y la naturaleza tridimensional de la cama de arena proveen más área de filtrado y tienen una mayor capacidad de retención que muchos otros tipos de filtros. La arena silica que se utiliza para los filtros de arena procede de las costas marinas. Este tipo de filtros tienen la capacidad de eliminar la turbidez, color, sólidos suspendidos, compuestos orgánicos e inorgánicos y bacterias.

Filtros Mixtos

Los filtros mixtos usan arena y antracita para presentar un filtro de intersticios medio de dos niveles. El propósito de los filtros duales es obtener carreras filtrantes más largas entre cada lavado. Los filtros tienden a saturarse primero en su superficie. Los filtros mixtos brindan dos superficies: las partículas grandes son filtradas en el carbón y las de menor tamaño son filtradas en la arena.

Filtros Multifunción

Los filtros multifunción usan arena oscura, arena de cuarzo y carbón para triplicar la acción de un filtro simple.

Filtros de Carbono Granular Activados (GAC)

Estos filtros son de doble propósito: en primer lugar para remover los componentes orgánicos, similares a los de carbono activado, y en segundo lugar para remover partículas similares a los filtros mencionados anteriormente. El filtro medio GAC puede ser incluido en el filtro medio dual con arena de cuarzo u otra capa dedicada a remover partículas. El GAC está colocado en la parte alta de la filtración media. Con uso continuo, el GAC pierde por desgaste su capacidad de remover componentes orgánicos. Generalmente, debido a consideraciones de costo, el GAC desgastado es removido y regenerado.

Tipos de materiales de empaque que se utiliza en los filtros:

- 1.-Alumina activada; mezcla de óxido de aluminio para eliminar aniones
- 2.-BIRM medio cubierto de dióxido de Mn oxidante y catalítico
- 3.-Carbón activado; de minas de antracita, huesos, madera y cáscara de coco para eliminar color, olor y algunos iones.
- 4.-Corasex óxido de Mg, neutraliza CO₂
- 5.-Calcita de mármoles blancos machacados para neutralizar aguas ácidas

- 6.-Filter AG Dióxido de silicio no acuoso para eliminar sedimentos suspendidos
- 7.-Granate para retención de partículas
- 8.-KDF (Kinetic degradación flux) gránulos de Cu y Zn para eliminar metales pesados
- 9.-Gravas para eliminar la presencia de sólidos
- 10.-Resinas de intercambio iónico para eliminar aniones y cationes

Mecanismos para eliminación de partículas, iones y materia orgánica que se llevan a cabo en los filtros:

- 1.- Retención
 - a) Mecánica
 - b) Contacto aleatorio
- 2.- Sedimentación
- 3.- Impacto
- 4.- Intercepción
- 5.- Adhesión
- 6.- Adsorción Química
 - a) Enlace
 - b) Interacción química
- 7.- Adsorción Física
 - a) Fuerzas electrostáticas
 - b) Fuerzas electrocinéticas
 - c) Fuerzas de Van der Waals
- 8.- Floculación
- 9.- Crecimiento Biológico

En este caso del trabajo de investigación propuesto los mecanismos señalados en los puntos seis y siete que corresponden al apartado de Adsorción, se ajustan al tipo de material filtrante que se usó para realizar las pruebas realizadas.

La eficiencia de un filtro depende de las características y propiedades de interacción de este y la sustancia o elemento a retener por su capacidad de desarrollar diferentes procesos en su interior como intercambio iónico, conversión y descomposición biológica, absorción, adsorción, precipitación, oxidación y reducción química entre otros.

A la fecha se han realizado múltiples investigaciones del efecto que tiene el tamaño de las partículas y el fenómeno de absorción, en compostas que se utilizan como filtros biológicos, para eliminar el olor presente en agua para consumo humano [4,5]. Así mismo se encontró un estudio comparativo, de la acción de la cascarilla de trigo, para la retención de metales pesados [6]. Y estudios para la retención de metales pesados mediante sustrato a base de celulosa, tales como Pd, Cd y Ni [7,8] y también Zn y Cu utilizando la cáscara de naranja modificada [9,10].

Por lo tanto en este proyecto se ha utilizado flavonoides (Hesperidin y Naringin), para la eliminación de cationes. Actualmente no se ha encontrado evidencia de trabajos previos donde se utilice el Hesperidin y el Naringin para

eliminar cationes presentes en agua potable. Según revisión mediante palabras claves.

El biofiltro que se está proponiendo se ha diseñado para operar de manera doméstica o en la industria.

1.2 FLAVONOIDES

Los flavonoides pertenecen a la extensa familia de los polifenoles, dentro los cuales se presentan algunos, de características usadas para defensa de la planta o vegetal incluidos árboles y arbustos. Se siguen estudiando más de 8,000 estructuras fenólicas que se encuentran dentro de los mismos, plantas y árboles; desarrollando las rutas metabólicas de formación de los factores que afectan a su producción y de la función de los diferentes tipos (estilbenos, flavonoides, antocianidinas, isoflavonoides etc.) [11].

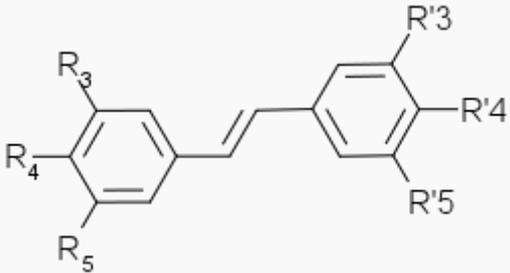
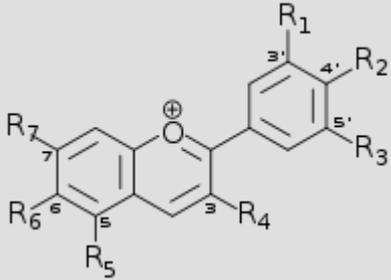
LOS ESTILBENOS								
Nombre	Origen	R ₃	R ₄	R ₅	R' ₃	R' ₄	R' ₅	Cadena carbonada
<u>Pinosilvina</u>	Pinus strobus	H	H	H	OH	H	OH	
<u>Piceatanol</u>	Picea abies	OH	H	OH	OH	OH	H	
<u>Trans-resveratrol</u>	Uva, cacahuete, Polygonum, Picea	OH	H	OH	H	OH	H	
<u>Trans-pterostilbeno</u>	Pterocarpus , uva	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OH	H	
<u>Rapontienina</u>	Vitis	OH	H	OH	H	OCH ₃	OH	
<u>Isorapontienina</u>	Vitis	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	
<u>Rapontina, Ponticina</u>	Ruibarbo , Picea abies	Gluc	H	OH	OH	OCH ₃	H	
<u>Trans-piceida</u>	Uva, ruibarbo, Picea, Polygonum	Gluc	H	OH	H	OH	H	
<u>Astringina</u>	Picea abies	Gluc	H	OH	OH	OH	H	

Fig. 1 Cuadro de Estilbenos.

Un ejemplo de polifenoles que pueden, en cantidad, ser tóxicos se tienen en el Estilbeno que por su acumulación en ciertos lugares de las plantas o arboles dan lugar a sabores desagradables que protegen de los depredadores y resultan tóxicos para organismos invasores. Además de ser un disruptor endocrino, que se debe manejar con cuidado, dado que se encuentran hasta en las uvas y llega hasta el vino como resveratrol [11, 12, 13,14,15].

Obviamente los flavonoides que se usan en nuestro estudio, son benéficos. A continuación se muestran otros flavonoides que son benéficos para utilizarse.



Antocianidina	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Aurantidinina	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH
Capensinidina	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H	-OH
Cianidina	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Delfinidina	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH
Europinidina	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH
Luteolinidina	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH
Pelargonidina	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Malvidina	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Peonidina	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Petunidina	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Rosinidina	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃

Fig. 2 Cuadro de antocianidinas.

Las Antocianidinas que son pigmentos hidrosolubles, que otorgan color rojo a las frutas como fresas, frambuesas, uvas etc.; su función es proteger a la planta de radiaciones y atraer organismos polinizadores, tienen un amplio campo de acción farmacológico con beneficios terapéuticos, antitumorales, antiinflamatorios, antidiabéticos y pueden ayudar al sistema inmunológico [16].

En casos de extremo peligro al ser atacada consistentemente la planta puede producir inclusive fitoalexinas compuestos de mayor toxicidad para autodefensa del vegetal en situaciones de extremo estrés [17].

Los Isoflavonoides principalmente encontrados en las leguminosas y sólo en pocas no leguminosas que funcionan como mecanismo de defensa ante el herbivorismo, tienen efectos antiestrogénicos a tal grado de que su exceso en algunos cultivos puede producir infertilidad en ovejas si estas llegaran a consumirlos. [18].

Mientras los flavonoides objeto de este estudio, que fueron descubiertos por Robert Boyle en 1664 al describir los efectos de los pigmentos de las flores en medio ácido y básico. El primer flavonoide fue identificado en 1930 por el premio Nobel de fisiología y medicina Szent-Gyorgyi quién aisló de la cáscara de limón una sustancia, la cetrina que probó regular la permeabilidad de los capilares en el fruto y en el cuerpo de la planta.

En un principio se denominó vitamina P por permeabilidad y también vitamina C2 por propiedades similares, más no se comprobó, se abandonó en 1950 [19, 20,21]. También se realizaron estudios de los flavonoides contenidos en las uvas por su alta capacidad antioxidante [22].

1.2.1 Funciones Biológicas de los Flavonoides:

- 1.- Actúan como filtros solares ya que protegen los tejidos vegetales de las radiaciones solares y participan en la fotosíntesis.
- 2.- Pueden producir fitoalexinas (El primer reporte de estos metabolitos fue por Müller y Borg (Kuc 1995) [22] producidos por radiaciones ultravioleta, en cantidades detectables antes de la infección y fácil de sintetizar (Taiz y Zieger 1991) [22], se han identificado más de doscientos compuestos que por prevención de microorganismos y condiciones de estrés producen fitoalexinas [23].
- 3.- Regulan el crecimiento vegetal ya pueden inhibir ciertas hormonas vegetales
- 4.- Favorecen la polinización ya que pueden atraer insectos polinizadores.

1.2.2 Importancia Económica:

- 1.- Son colorantes artificiales, las antocianidinas en los alimentos.
- 2.- Son antioxidantes que ayudan a la conservación de alimentos.
- 3.- Tiene poder antioxidante ya que pueden secuestrar radicales, tiene la capacidad de atrapar metales en su estructura.

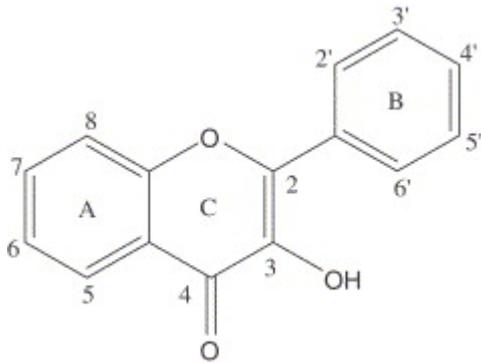


Fig. 3 Estructura básica del anillo del flavonoide.

1.2.3 Actividad Antioxidante

Los flavonoides operan con un mecanismo de desprotonación, basado en la facilidad para donar átomos de hidrógeno de los enlaces O-H y C-H, dado que los átomos que primero se desprotonan; son los que primero reaccionarán frente a los electrófilos y radicales libres, para lo cual se requiere conocer lo más a fondo posible las propiedades intrínsecas de la estructura molecular de los compuestos formados en el proceso.

Los principales factores que intervienen para determinar la facilidad para que un átomo de hidrógeno pueda ser liberado de la estructura química son los siguientes [24].

1.- Termoquímicos

a) Energía necesaria para la ruptura homolítica (transferencia directa) del átomo de hidrógeno de un enlace O-H ó C-H denominada energía de entalpía o de disociación de enlace.

b) Energía para la ruptura heterolítica del enlace (transferencia indirecta) medida como potencial de ionización.

2.- Cinéticos

a) Velocidad de reacción controlada por efectos polares, tipo, número y posición de sustituyentes, los cuales afectan la energía requerida (de activación) para liberar el hidrógeno.

b) Concentración de reactivos y productos de la reacción.

Por los factores anteriores, el conocimiento de las propiedades moleculares ayudan a esclarecer la secuencia de la desprotonación y el mecanismo antioxidante de los flavonoides, siendo estas: las termoquímicas para describir el proceso energético, eléctricas, magnéticas y de reactividad que revelan los efectos polares, que pueden ser reveladas por medio de la química computacional.

Para describir los efectos polares de los sustituyentes en las disociaciones de enlaces, la técnica cinética más recomendada es la fotoacústica [24], contándose también la técnica de espectroscopia de RMN, como la única técnica experimental capaz de determinar al mismo tiempo los efectos polares y los pK microscópicos de los compuestos fenólicos, contribuyendo de una manera más confiable en el conocimiento de los flavonoides.

De los métodos y técnicas que se emplean para estos análisis, los experimentales tiene un costo que dependiendo de los equipos y la capacidad humana varía, lo cual tratándose de los métodos virtuales se tiene un ahorro significativo, hablando de métodos alternativos que brindan esta posibilidad. Pero las técnicas computacionales, presentan algunas limitantes como los factores de la concentración, pero por otro lado permite simular técnicas sofisticadas y caras por medio de la simulación.

Para el efecto de desprotonación es importante tener un material que establezca una base negativa. La carga negativa se estabiliza al ser distribuida en una superficie grande o cadena larga, teniéndose para este efecto que uno de los mecanismos que contribuye a distribuir la carga negativa en una cadena larga o anillo es la resonancia, característica de los anillos aromáticos de los flavonoides.

La acción antioxidante se logra al romper la cadena o anillo, y mediante la donación de hidrógeno y la quelación de iones metálicos, lo cual depende enormemente de su estructura química [22].

1.2.4 Importancia Taxonómica

O Ciencia de la clasificación [18]. Su presencia (de los Flavonoides) es indicador de otras sustancias correlacionadas.

- 1.- En algunas especies en específico.
- 2.- Por su relativa facilidad para ser identificados
- 3.- Por ser relativamente estables
- 4.- Su acumulación no se encuentra determinada por el medio ambiente, lo cual le da estabilidad en algunos procesos como los de captura de radicales y iones libres.

Y en general los flavonoides presentan propiedades, expectorantes, laxantes, purgantes, astringentes, antiinflamatorias, vaso constrictores, antioxidantes, antibacterianos, anti fúngicos, antihelmínticos, y estrogénicos; de ahí la importancia de su estudio a detalle y su modelado [11].

La propiedad de secuestrar iones metálicos, es el motivo de interés de esta investigación ya que algunos flavonoides se pueden utilizar para el tratamiento de agua para consumo humano, con el objeto de devolver al agua sus propiedades y características de potabilidad.

Los flavonoides empleados en este estudio son los constituyentes de la cáscara de naranja entre los que podemos mencionar: la naringina y la hesperidina, los cuales tienen como característica, de ser inofensivos para el ser humano y su disponibilidad ya que se puede disponer de este material con cierta abundancia, así como se ha mencionado su poder quelante, o capacidad para interceptar iones metálicos, además de actuar como membrana, así pues; se puede utilizar por completo el material de la piel de la naranja.

Se puede también simular por medio de la química computacional estos y otros flavonoides de diferente materia vegetal pero de características similares, que respaldarían los objetivos de este estudio. Mismos que validarán la hipótesis

planteada de poder utilizar materia orgánica para capturar sustancias indeseables en el agua y que sean inofensivas para el ser humano.

El proceso de formación de los flavonoides hoy en día es motivo de investigación a nivel mundial, tratando de interpretar, para poder conocer y en su caso modificar las acciones de interés para diferentes usos, a partir de su mecanismo de formación que se muestra en la figura 4.

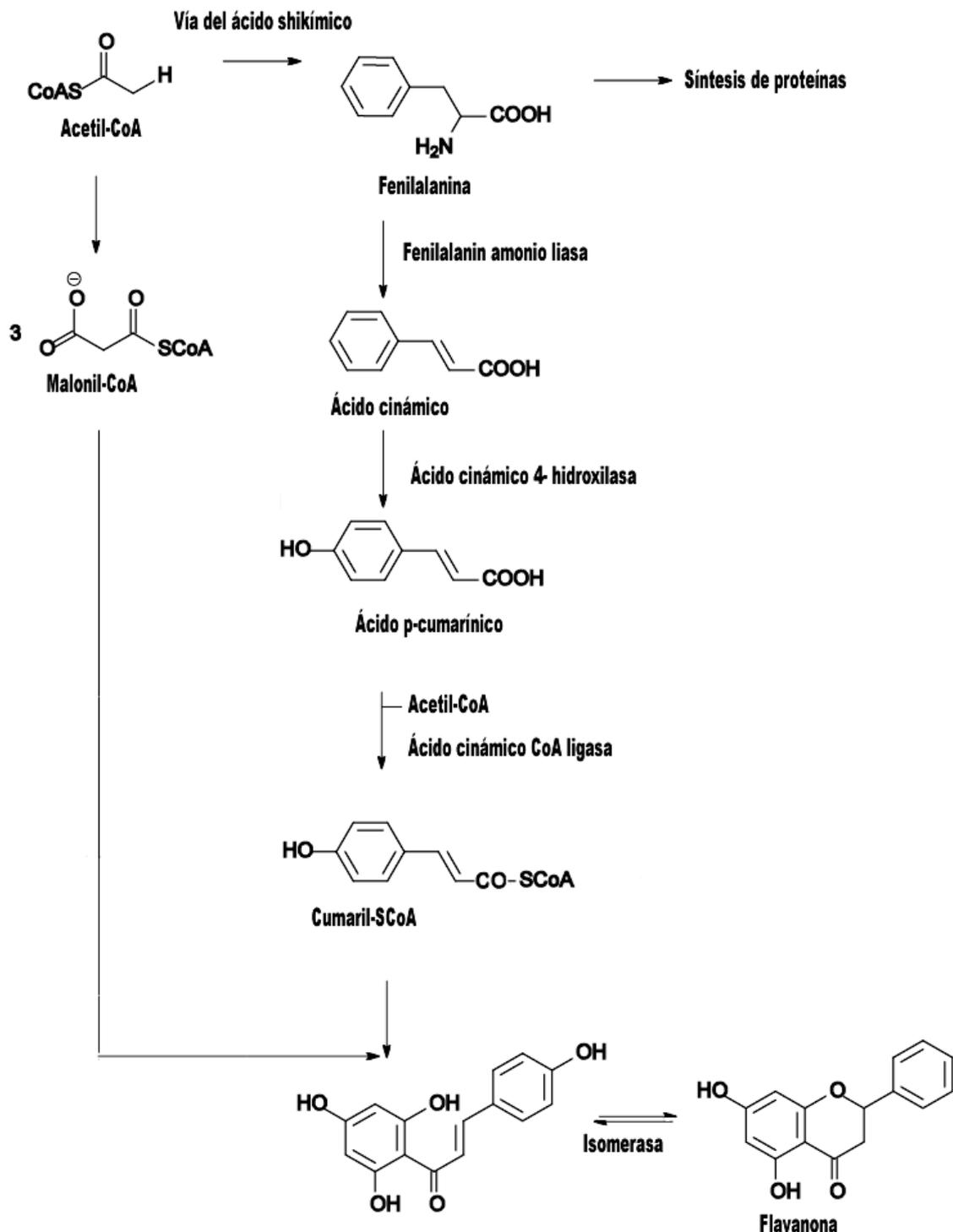


Fig. 4 Mecanismo de formación de la estructura de los flavonoides.

1.3 PRINCIPALES GRUPOS FUNCIONALES DE LA QUIMICA ORGÁNICA

La química orgánica es el estudio de los compuestos que contienen carbono, llamada también química del carbono.

Los compuestos orgánicos son esenciales para nuestra existencia. Los hidrocarburos (compuestos constituidos únicamente por carbono e hidrógeno) intervienen en la elaboración de muchos productos indispensables de la vida moderna: anestésicos, telas, anticongelantes, combustibles, plásticos, drogas, alimentos, etc.

Se entiende por *grupo funcional*, un conjunto de átomos presente en la cadena de carbono de un compuesto y que por sus características de reactividad define el comportamiento químico de la molécula. Cada grupo funcional definirá, por tanto, un tipo distinto de compuesto orgánico.

Esto significa que la molécula al tener cierto grupo funcional no importa cuál sea el resto del esqueleto carbonado de ella; va a tener un comportamiento químico definido por el grupo funcional. De esta manera se pudieron establecer clases de sustancias que se comportan de manera uniforme, mencionándose algunos de los más importantes en la tabla 1.

Tabla 1 Principales grupos funcionales.

GRUPO	NOMBRE	FORMULA GRAL	CLASE
OH	Hidroxilo	R-OH	Alcoholes
-NH ₂	Amino	R-NH ₂	Aminas
-CH ₃	Metilo	R-CH ₃	Alcanos o Parafínicos
-CH=CH-	Alquelo	R-CH=CH-R	Alquenos u Olefinas
-C≡C-	Alquilo	R-C≡C-R	Alquinos
-CH=O	Formilo	R-CH=O	Acetilenos
-C - O	Carbonilo	R- C -R O	Cetonas
-C -OH O	Carboxilo	R-C ⁻ OH	Ácidos carboxílicos
-OR	Alcoxilo	 O	Éteres
-C -OR O	Alcoxicarbonilo	R-C ⁻ OR O	Ésteres

Una característica adicional de los flavonoides es que sus grupos funcionales son de los más sencillos lo cual repercute en que sus reacciones de intercepción de metales sean sencillas sin ocasionar efectos secundarios en los procesos diseñados de tratamiento.

1.4 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE USOS Y APLICACIONES PARA LA BIOSORCIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTE EN AGUA.

Los flavonoides que se encuentran en plantas y frutos principalmente no se han usado directamente como los agentes actuantes en la biosorción de metales pesados alrededor del mundo por investigadores y centros de investigación, quienes se han enfocado en el uso del material celulósico contenido en toda materia orgánica; para mediante su modificación capturar iones metálicos, todos estos de carga positiva destacándose los trabajos de investigación por esta característica:

Aderhold y Williams [25] mencionan que los materiales orgánicos han tenido un auge desde fines del siglo XX cuando se empezaron a detectar que los fenómenos principales que intervenían en la descomposición de la materia orgánica, eran entre otros: la precipitación, el intercambio iónico y los métodos electrolíticos; por lo cual se inició investigaciones para estudiar los desechos de la superficie terrestre, en el mar como son las algas secas o en descomposición y sus derivados. En este trabajo se realizaron pruebas para adsorber metales como: Cu, Ni, Zn, Pb, Cd; utilizando materia orgánica para tal fin. El proceso consistía en: secado, diluciones, agitación y filtración, basándose en proveer mediante el proceso, grupos carboxilos para interceptar los metales.

Ho y colaboradores [26] utilizaron turba, carbón, hojas de té, desecho de coco, conchas de crustáceos, raíces de hacinto, para remover metales divalentes como Cu, Pb, y Ni.

Annadurai y colaboradores [27] realizaron pruebas de adsorción utilizando la acción combinada de cáscara de banana y de naranja a un pH mayor de siete, para estudiar la disminución de la concentración de: Pb, Ni, Zn, Cu y Co. Teniendo como conclusión que la cáscara de banana es un mejor adsorbente que la de la naranja.

Davis y colaboradores [28] estudiaron el potencial de adsorción de las algas cafés en relación a las algas verdes y rojas, mencionándose que la eliminación de metales que tienen una valencia +2 y el mercurio, pueden ser adsorbidos en estos materiales.

Se analizó los estudios de biosorbentes no convencionales como son: el papel periódico, aserrín de caoba, diferentes tipos de carbón, escorias, vid, diferentes materiales celulósicos y algas, para remover colorantes; tales como naranja de metilo y violeta. [29]

Xuan y colaboradores [30] mencionan en su estudio del equilibrio cinético e isotermas de bioadsorción de iones de plomo sobre cáscara de naranja modificada químicamente. Por medio de la saponificación alcalina de la cáscara de naranja, la cual es tratada con diferentes concentraciones de ácido cítrico, el mecanismo de modificación química puede ser explicado como sigue: el reactivo ácido cítrico anhidro se combina con los grupos hidróxido celulósicos para formar un enlace de éster e introducir grupos carboxilos a la

fibra de la cáscara, la adición de grupos funcionales carboxilos incrementan la unión con iones cargados positivamente. El costo para obtener esta naranja es alto por el uso de los reactivos químicos que se usan para tal fin.

Li y colaboradores [31] igualmente que Xuan estudiaron la factibilidad de la preparación de un adsorbente derivado de la celulosa de cáscara de naranja. La cual utilizaron para la biosorción de Cd. La preparación es similar a la que realizaron Xuan y colaboradores.

Lu y colaboradores [32] después de tratar la naranja como se cita en líneas anteriores, se usó la cáscara de naranja modificada para su uso en afluentes con presencia de cobre procedente de un proceso metalúrgico. Se logró adsorber 1.22 mol/kg de cobre por kilogramo de cáscara de naranja, esta cáscara tuvo un área superficial de 128.7 m²/g.

Wan y Hanafiah [33] explican en su estudio las nuevas necesidades de tratar desechos de procesos industriales que desechan metales pesados y otros compuestos orgánicos, por lo que utilizan algunos residuos de celulosa para la eliminación de dichos metales pesados y compuestos orgánicos. Existen en el mercado otros sistemas de tratamiento para eliminar metales pesados y compuestos orgánicos como son: electroflotación, separación por membrana, ósmosis inversa, electrolisis y extracción con solventes, sin embargo sus costos de inversión y operación son altos comparados con un proceso de adsorción donde se utiliza algún material orgánico disponible en las comunidades rurales como son la madera del árbol de papaya, la hoja de maíz, los polvos de hojas de varios árboles como la teca, hasta el árbol del hule, cáscara de cacahuate y los desechos de palmas.

En los datos presentados se menciona la remoción de Pb de hasta una concentración de 91.74mg/g por medio del tallo de la banana superando a la captura de la misma cáscara de banana, así también de la remoción de hasta una concentración de 101mg/g de Cd utilizando cascarilla de trigo.

Nath y colaboradores [34] presentaron un trabajo de investigación donde se lleva a cabo la disminución de arsénico utilizando desecho de jugo de naranja modificada la cual se obtiene por la sustitución de grupos fosfatos sobre la de los alcoholes, esto es análogo a los procesos anteriormente mencionados con la celulosa. El compuesto de gel fosforilado se carga con hierro (III), cuya remoción llega a ser tan alto como 3.7mol/kg, mediante una columna tipo batch, el As (III) es fijado mediante el control del pH en un medio alcalino de 7-11 y para fijar el As (V) se hace en un medio ácido de 2-6, logrando una máxima adsorción de 0.94 y 0.91mol/kg mencionado el valor óptimo de pH de 3.1 y 10 respectivamente. Se concluye en esta investigación que el hierro cargado mediante la fosforilación puede ser potencialmente aplicado en la retención y recuperación del arsénico en medios acuosos.

Así también la naranja se puede modificar por medio de fosforilación, para lo cual, la secan por un tiempo de 72 horas, a 50 grados, posteriormente se tamiza a una malla de 100-200 micrómetros para obtener una mayor presencia de grupos hidroxilos dentro de los grupos de fosfato con los que tiene una alta afinidad con el fierro, le sigue un mezclado con propanol durante 24 horas y posteriormente se filtra al vacío, repetidamente hasta eliminar el color.

Cui y colaboradores [35] utilizan la cáscara de naranja para bioadsorber azul de metileno procedente de un colorante que se emplea para teñir en la industria textil, esto se hizo con el objeto de tratar de sustituir el carbón activado ya que es un material caro y cuando se satura es necesario desecharlo. El azul de metileno tiene una gran afinidad con la cáscara de naranja y es posible desadsorbelo utilizando HCl, sin embargo se observa que a pesar de que se puede utilizar hasta siete veces la cáscara de naranja se necesita utilizar procesos químicos para tal fin.

Vijayaraghavan y Yeoung-Sang [36] mencionan que en los años ochenta se inició la observación de la biosorción en bacterias, al detectar que estas acumulan metales y sustancias tóxicas, al estar en contacto con ellas y se distingue la capacidad de acumularlas por lo cual los investigadores inician su estudio, a partir de un punto de vista toxicológico debido a las consecuencias en los metabolismos, de los organismos que intervienen en la cadena alimenticia, por lo que se analizan los mecanismos fisicoquímicos como: intercambio iónico, complejación, coordinación, adsorción, interacción electrostática, quelación y microprecipitación, señalando como factores que influyen la biosorción de las bacterias en procesos tipo batch, quienes también se ven influenciados por el pH, la temperatura, fuerza iónica, y la cantidad del biosorbente, el diámetro de partícula de biosorbente, concentración y velocidad de agitación. El proceso celular de biosorción se basa en la capacidad de la pared celular de los microorganismos y el rol que juegan los grupos funcionales como son los carboxilos, aminas, y fosfonatos. Los organismos empleados son los bacilos, seudomonas, y estreptonitas; así como hongos aspergillus, rizopus y la penicilina; todos ellos estudiados a detenimiento a partir de los años noventa, debido a que son utilizados ampliamente en la industria de los alimentos y farmacéutica, por esta razón se ha genera un desecho de microorganismos, que pueden ser obtenidos a un bajo costo y de esta manera, ha permitido el desarrollo de este tipo de investigación.

Otros organismos incorporados a la investigación como biosorbentes fueron las algas marinas localizables en grandes regiones del mundo, incluyéndose la red, green y la Brown, considerándose esta última la mejor por la cantidad de grupos funcionales ligados a los constituyentes de su pared celular, pero que presentaron el inconveniente de no estar de manera de desecho, sino en un lugar de producción definido.

Dentro de los materiales de bajo costo en el estudio de biosorción se consideraron los siguientes: concha de cangrejos, lodo activado, cáscara de arroz, cascarón de huevo, masa de turba; lográndose mediante la concha de cangrejo la biosorción de As, Cu, Cr, Co, Ni.

El estudio hace una importante comparación de los parámetros de bioadsorción y bioacumulación resaltando dentro de ellos: el bajo costo por ser un material barato, pero en la bioacumulación; su costo es alto, por el cuidado que necesitan los microorganismos para mantenerlos vivos, el pH es necesario para obtener una buena adsorción, para lo cual se necesita un rango de control que vaya de 6.5 hasta 8.0, mientras que para la bioacumulación, el pH afecta en gran medida las variaciones la vida de las células; el tiempo no afecta la bioadsorción en tanto que la bioacumulación afecta el proceso; en el

almacenamiento es fácil para la biosorción y difícil para la bioacumulación por necesitar energía externa; en selectividad la biosorción es baja pero se mejora con el control del proceso, mientras que la bioacumulación es fácil, mejor que la adsorción, en versatilidad razonablemente se adapta bien a una variedad de iones, y en la bioacumulación no es tan flexible dado que le afecta la acumulación de sales y metales; la degradación en la biosorción es muy alta, se acomoda a muchos tóxicos incluso en el material desecado y en la bioacumulación puede bajar al reaccionar sensiblemente la acción celular; la tasa de adsorción es rápida y la bioacumulación poco más lenta debido a la reacción de los organismos que tardan en consumir el contaminante; la afinidad tóxica es grande en condiciones favorables y la acumulación depende, la regeneración y reuso en adsorción tiene altas posibilidades en base a los ciclos de regeneración, mientras que en la bioacumulación son limitantes dependiendo de la reacción intracelular a las sustancias tóxicas.

Los organismos empleados pueden eliminar bajo sus respectivas condiciones Al, Cu, Cr, Cd, Fe, Pb, Hg, Ni, Pd, Pt, T, U, Zn.

En las pruebas que se realizan en un reactor tipo batch, se tienen que controlar 7 parámetros: pH, temperatura, potencial iónico, dosis del biosorbente, tamaño del biosorbente, concentración y velocidad de agitación.

Los procesos de desorción se manejan mediante ácidos fuertes, procesos alcalinos, por lo que se debe controlar la dosificación de HCl y el NaOH para evitar daños severos en los procesos estudiados.

Saikaew y colaboradores [37] estudiaron la naranja, toronja, mandarina y el limón y determinaron que la toronja, tiene en su cáscara más grupos funcionales disponibles para la captura que los anteriormente mencionados. Se ha encontrado que la toronja puede capturar 21.83 mg/g de iones de Cd, siendo superior a la cáscara de papaya, aminoácidos como la cistina, flores como la verticillata y las hojas de té.

Ofomaja y colaboradores [38] en Sudáfrica utilizaron las piñas de los árboles de pino trituradas y calentadas con el objeto de eliminar Cu, tomando el cobre de la remoción; del nitrato de cobre. La remoción alcanzada fue de 8.0 g/l obteniéndose una mayor eficiencia a un pH= 5.

Nemr y colaboradores [39] revisaron los materiales de desecho y el proceso para la fabricación carbón activado, con el objeto de remover sustancias contaminantes presentes en el agua. El carbón de cáscara de naranja se ha utilizado en países donde existe una alta disponibilidad de este desecho y que no existen políticas para la disposición de residuos de este tipo como es el caso de Egipto, donde existe una producción mayor al millón de toneladas de desecho de naranja lo cual provoca una generación de contaminación fenólica. El proceso de fabricación de carbón de origen de naranja, se desarrolla en laboratorios bien equipados con manejo de ácido sulfúrico en este caso para quitar las resinas, para lo cual el ácido se maneja al 98%, posteriormente se utiliza carbonato de sodio para eliminar el ácido presente, se tritura a 0.5 mm en etapas y finalmente se calcina a una alta temperatura. Su uso se hace para remover color del agua en procesos de la industria textil existentes en ese país, el carbón resultante tiene una capacidad para eliminar color de hasta 100mg/g.

Wang y Chen [40] dentro del mundo de la biosorción; en un apartado de la biotecnología, se ha estudiado a los microorganismos que pueden biosorber metales pesados; estos se clasifican en bacterias, hongos y algas; estudiando su estructura, tamaño, forma y pared celular que es lo más recurrente, en este estudio se han mencionado los grupos funcionales tales como: carboxilos, sulfidrilos, fosfatos, sulfatos, tioéter, fenol, carbonilo y amino. La investigación arroja que existen bacterias que realizan múltiples capturas por lo que pueden atrapar o atraer oro, plata y cobre, así como otros elementos radiactivos como son: uranio, americio, neodimio, torio; los hongos de la penicilina pueden atraer arsénico. Estos procesos pueden ser aplicados de manera extensiva a nivel industrial para remover cantidades superiores a los 100 mg/l, dado que los métodos tradicionales de precipitación química, intercambio iónico, carbón activado, membranas resultan inoperantes a estas concentraciones. Algunos microorganismos tienen la capacidad de seguir adsorbiendo ya una vez que han muerto.

Lesmana y colaboradores [41] estudiaron la cáscara de limón para remover cadmio, manganeso y plomo teniendo una eficiencia de remoción de 0.465 mmol/g, 0.429 mmol/g y 0.869 mmol/g respectivamente y también de la cáscara de naranja que se utilizó para remover Cd, obteniéndose una remoción menor a la del limón siendo de 0.335 mmol/g. Señala que cuando el efecto de adsorción es físico, esto involucra fuerzas de atracción de Van Der Waals del adsorbato con la superficie, que pueden ser tratadas con facilidad mediante tratamiento térmico, mientras que si la acción de adsorción es por enlace químico se requerirá de agentes químicos para romper los enlaces y en los dos casos recuperar el material, en resumen se recomienda medir la capacidad de adsorción del material, la disponibilidad, su precio y su posible reuso.

Feng y colaboradores [42] estudiaron la bioadsorción de metales pesados, tales como: Pd, Cd y Ni usando un polímero afín a la cáscara de naranja, logrado altas adsorciones, de hasta 476 mg/g. Se hace también mención del uso de la turba, frijoles, habas, cáscara de semilla de algodón, cubierta de cacahuate, de avellana, cáscara de arroz, aserrín, lana, cáscara de naranja, composta y hojas. El injerto usado es el ácido poliamídico, el cual es un polímero que contiene amidas y grupos ácido carboxílicos, precursores de poliamidas.

Liang y colaboradores [43] probaron con una cáscara de naranja tratada con sulfuro para remover Pb y Zn en soluciones acuosas, el material fue tratado con etanol, hidróxido de sodio y ácido acético mercaptano ($C_2H_4O_2S$), con el objeto de producir grupos hidroxilos en la estructura molecular, los cuales tienen gran afinidad con los iones metálicos.

López y colaboradores [44] estudiaron la remoción de cromo hexavalente en soluciones acuosas añadiendo nanopartículas de hierro dentro de la medula de la cáscara de naranja teniendo una eficiencia de remoción de hasta un 30%.

Farooq y colaboradores [45] estudiaron la cáscara de trigo la cual es un desecho de alta disponibilidad y que se usa actualmente como forraje y en la industria de papel de envoltura; mientras que en otros lugares, se quema contaminando el medio ambiente. Existe una producción importante de trigo y

su desecho se ha manejado como bioadsorbente, comparado con los métodos de precipitación y coagulación que producen lodos en gran cantidad es sumamente eficiente y barato. El desecho de trigo como un bioadsorbente tiene la ventaja de que cuenta con los mismos grupos funcionales como son: carboxilo, hidroxilo, sulfhidrilo, amino y amidas, aunado a esto su estado poroso, facilita la adsorción de iones metálicos. Los componentes principales de este material son celulosa, hemicelulosa y lignina. Las ventajas es que un material de bajo costo, no requiere crecimiento, es independiente de la fisiología de la materia viva, no necesitan condiciones de asepsia y genera pocos residuos. Las desventajas; son que se tiene que desorber, y se dificulta el control biológico. Los elementos que puede eliminar son Cr (III), Pb(II) y Zn en tiempos de reacción que van de los 15 a los 20 minutos y retenciones de 67 a 371 mg/g a pesar de su poca área superficial $8.7 \text{ m}^2/\text{g}$, la ventaja clara es la su velocidad de reacción.

Chowdhury y Mulligan [46] estudiaron la factibilidad de usar lodos activados procedente de las plantas de tratamiento de agua residual con el objeto de medir la capacidad de adsorción de los mismos para la remoción de arsénico. Así también se exploró la posibilidad de utilizar los esqueletos de animales marinos, plantas acuáticas como son los jacintos de agua, el desecho de naranja de la extracción de jugos, rocas marinas con hierro y manganeso. Prepararon los materiales utilizando tres formas de biomasa en el estudio: biomasa sin tratar, con fosfatos y con presencia de cloro, pero al término solo quedaron residuos tóxicos, debido a los materiales que se emplearon, como son los desechos de minas tales como: bauxita, hematita, literita, óxido de hierro de la arena; la mejor combinación eliminó de 460 a 495 mg/g.

Vargas y colaboradores [47] muestran la importancia del análisis de la biosorción de metales pesados por diferentes métodos incluidos la biomasa y la cortezas de frutas como en este caso la banana, el limón y la naranja; secando la corteza para luego empacarlas en columnas ocupando un volumen de 100 ml, el diámetro de las partícula promedio fue entre 1 y 2 mm. En las pruebas realizadas la cáscara de banana removió mejor el plomo que la naranja y el limón, con remociones que van de 67.2mg/g, 28.8mg/g y 12mg/g respectivamente.

Los materiales de adsorción mencionados se prepararon de la siguiente manera: se seca el material a 40 grados durante seis días, posteriormente se muele, sigue una alcalinización con hidróxido de sodio durante 20 minutos, le sigue lavado y filtrado, finalmente se usa agua destilada hasta cuatro veces para eliminar el remanente de hidróxido. La idea es ionizar los compuestos de celulosa con un tratamiento alcalino lo cual genera cargas negativas que permiten ligar los cationes metálicos. Se reporta que la banana tiene mayor cantidad de celulosa, mientras que el limón y la naranja, mayor cantidad de pectina.

Altun y Pehlivan [48] estudiaron el uso de la cáscara de nuez en la remoción de cromo (VI) la cual es tratada con ácido cítrico, esta cáscara se hace reaccionar por un espacio de tiempo de 24 horas y con temperaturas de trabajo de 110 a 130 °C en un reactor tipo batch, con un tiempo de contacto 10 - 240 min. La máxima adsorción de la cáscara tratada y no tratada es de 0.596 y 0.154mmol/gr respectivamente. La cáscara de nuez está compuesta por: celulosa, hemicelulosa, lignocelulosa (la lignocelulosa así como los polisacáridos están asociados a los grupos funcionales) y lignina. Si se añade ácido cítrico a la cáscara de nuez ayuda en la producción de ésteres, que ayudan para ligar los grupos funcionales carboxilos en el material celulósico, confiriendo una alta capacidad de adsorción, el proceso requiere una trituración a 100 micrómetros, agua desionizada, secado a 100 °C, un tiempo de reacción de 24 horas y el uso de químicos tales como: hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, y dicromato de potasio.

Chena y colaboradores [49] estudiaron los residuos de plantas tales como: agujas de pino, hojas de bambú, cáscara de naranja, raíces de pasto y astillas de madera, siendo en ese mismo orden de mayor a menor su eficiencia para remover compuestos orgánicos como: napftaleno, acenapteno, fluoreno, fenantreno y pireno, todos ellos son compuestos aromáticos policíclicos, que producen efectos cancerígenos, mutagénicos y tóxicos en gran medida, para estas sustancias los métodos tradicionales para removerlos, como son: la precipitación química y filtración no funcionan para su eliminación. Se resalta que la lignina muestra una gran afinidad para retirar estos compuestos orgánicos y debido a su característica polar de los mismos inhiben la adsorción, por lo que se recomienda retirar los polisacáridos que evitan la biosorción de los compuestos que se pretende adsorber.

Fu y Wang [50] resaltan la importancia de los métodos de intercambio iónico, adsorción, y filtración por medio de membranas como los más modernos, así también realizaron una revisión de los tradicionales como a continuación se presenta:

Precipitación química

1. Mediante hidróxido de sodio y calcio se utiliza para remover Cu y Cr.
2. Mediante pirita y sulfatos sintéticos se puede remover Cu, Cd, Pb y el uso de bacterias en medio anaerobio se puede obtener remociones por encima del 90%.
3. Usando sustancias quelantes procedentes de árboles, se puede remover metales.
4. Usando sulfato de aluminio y sulfato de fierro así como cloruro férrico y otras sales metálicas, coagulantes orgánicos y floculantes, puede precipitar diferentes metales.

Intercambio iónico: mediante resinas naturales y artificiales:

1. Resinas fuertemente ácidas con grupos ácido sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$)
2. Resinas débilmente ácidas con grupos carboxilos ($-\text{COOH}$)
3. Resinas naturales a base de zeolitas
4. Silicatos minerales

5. Clinoptilolita cargada con óxidos de hierro para incrementar la capacidad de intercambio

Adsorción; por medio de:

1. carbón activado y nanotubos de carbón, estos se han utilizado para remover Pb, Cd, Cr, Cu y Ni.
2. Adsorbentes de bajo costo como son: caolinita, montmorillonita, desechos agrícolas, lignina, diatomita y aragonita.

Bioadsorbentes:

1. Masa no viviente
2. Cortezas
3. Lignina
4. Camarones
5. Crustáceos marinos
6. Algas
7. Hongos
8. Levadura
9. Cáscara de papa
10. Cáscara de naranja

Membranas de filtración dividido en :

1. Ultrafiltración
2. Osmosis inversa
3. Nanofiltración
4. Electrodialisis

Flotación; añadiendo iones que disueltos faciliten la flotación.

Tratamiento electroquímico; por medio de electrocoagulación utilizando electrodos de aluminio, para grandes concentraciones.

1.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

La precipitación química es para grandes concentraciones, no para pequeñas, no es económica y produce lodos.

El intercambio iónico por medio de resinas debe de regenerarlas hasta el agotamiento, lo que genera una seria contaminación, su costo de operación es alto y se aplica en concentraciones bajas

Adsorción es para bajas concentraciones, el costo del carbón activado es alto, el trabajo revela que la biosorción utilizando materiales orgánicos de desecho es lo nuevo de los métodos y se ve promisorio su estudio.

Membranas; su costo tiende a disminuirse y su eficiencia es buena para metales.

Flotación es muy eficiente pero requiere control, gran costo inicial, de mantenimiento y de operación.

El proceso electroquímico genera pocos lodos, sin embargo su mantenimiento es delicado.

Pellera y colaboradores [51] realizaron un trabajo con cáscara de arroz, desechos de la oliva y de naranja, así como compostas, obteniendo

adsorciones de 5 a 12 g/l, los materiales los trataron primeramente con un tratamiento hidrotérmico a 300 °C, luego una pirolisis entre 300 y 600 °C y finalmente realizaron las pruebas en lotes, con tiempos de retención de 2 a 4 horas.

Khan y colaboradores [52] estudiaron la torta de aceite de mostaza para eliminar la presencia de Ni. Se compró el aceite de mostaza en una tienda y se eliminó el aceite y la suciedad presente utilizando agua desionizada y calor, luego se trituro y posteriormente se almacenó para finalmente realizar las pruebas de adsorción.

1.6 COMPUESTOS AROMÁTICOS

Los flavonoides dentro de otras clasificaciones pertenecen a las familias de los compuestos aromáticos, por la estructura de su esqueleto. Los anillos aromáticos basan su operación en una propiedad llamada aromaticidad que es la propiedad de los hidrocarburos cíclicos conjugados en la que los electrones de los enlaces dobles son libres de poder circular alrededor de un enlace a otro, sea enlace doble o simple; esto confiere a la molécula una estabilidad mayor que la conferida si dichos electrones permanecieran fijos en un enlace doble, lo cual hace que cada compuesto conserve en gran parte sus propiedades a lo largo de reacciones químicas [53].

La evaluación de la aromaticidad es usualmente basada, en el criterio clásico, de la aromaticidad aproximada, siendo dividido en cuatro categorías:

1. Energética
2. Estructural o geométrica
3. Magnética
4. Y reactiva basada en parámetros

En unos casos se puede agregar una quinta basada en medidas electrónicas de las herramientas del cálculo de estructura electrónica (métodos Ab Initio y DFT).

El criterio electrónico de la aromaticidad está basado en la densidad electrónica del sistema aromático, la densidad electrónica ha sido utilizada para cuantificar la aromaticidad de las moléculas, dentro de los criterios podemos mencionar la HOMO-LUMO energy gap, entre de otros.

Para calcular los criterios de aromaticidad concernientes a los sistemas para todos los metales se recomienda el uso de los criterios magnéticos y electrónicos.

Las técnicas computacionales Ab initio y DFT son usadas para determinar las estructuras de equilibrio de las series de todos los metales aniónico y neutros.

1.7 QUÍMICA COMPUTACIONAL

Es la parte de la química que se encarga de llevar a cabo cálculos basados en ecuaciones que describen el comportamiento de los electrones de forma matemática para encontrar solución a problemas químicos por medio de un ordenador o computadora. Simulando estructuras y reacciones de manera numérica mediante las leyes fundamentales de la física, en vez de realizar los mismos trabajos en un laboratorio convencional [54].

Los métodos son tan diversos que pueden algunos emplearse en usar modelos inclusive de moléculas no estables de corta vida o en estado de transición, información que no es posible obtener mediante la observación, considerándose a la química computacional un área de investigación de forma individual así como asistente en la experimentación.

La química computacional puede dividirse en dos partes o áreas La Mecánica Molecular y la Teoría de la estructura electrónica o Mecánica Cuántica; basada la primera en la física Clásica y la segunda, en el comportamiento electrónico que se define mejor mediante la mecánica cuántica, misma que puede describir propiedades de un átomo o una molécula, apuntando que las ecuaciones en la práctica han sido resueltas para sistemas de un electrón [55].

Entre los métodos de estructura electrónica basados en la mecánica cuántica se conocen: los métodos Semiempíricos, ab initio y Teoría de funcionales de densidad (DFT) [55].

1.7.1 Los métodos semiempíricos están estructurados a partir de una longitud de onda y utilizan parámetros derivados directamente de la experimentación, son rápidos, aunque menos precisos. Se utilizan frecuentemente para obtener resultados de la geometría y la energía. Algunos métodos se han desarrollado tanto para la química orgánica como para la inorgánica.

1.7.2 Los métodos Ab Initio (desde el Principio) se derivan de los principios teóricos y resuelven integrales del determinante sin incluir datos experimentales. Estos métodos son caros computacionalmente.

1.7.3 Conjuntos de base.- Son definidos como un conjunto de funciones que representan matemáticamente la forma de los orbitales dentro de una molécula.

A la fecha existen desarrollados diversos conjuntos de base, siendo los más frecuentes en ser usados los de Pople y Huzinaga-Dunning.

1.7.4 Programa Gaussian 03

Es pertinente señalar que el programa empleado en el presente trabajo, es el Gaussian 03 además de arrojar importante información sobre los sitios selectivos de reacción, estructura molecular, proporciona los espectros infrarrojos y ultravioletas de las moléculas estudiadas, momento dipolar, polarizabilidad, energía libre de solvatación en diferentes solventes, como un

indicador de la solubilidad, orbitales HOMO y LUMO; parámetros de reactividad química [56].

Para los gráficos, estos fueron calculados por medio del interface gráfico Gauss View 3.0.

1.7.5 Métodos del Funcional de la Densidad

Estos métodos afirman que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica y que existe un principio variacional para la energía.

El método de la teoría de los funcionales de densidad DFT cobró importancia a partir de la década de los 90, y que es la que permanece para resolver los problemas de estudio de estructura electrónica en problemas de física, química y biología. Sustentado en dos teoremas de Hohenberg y Khon de 1964 que ponen de relieve la importancia de la densidad electrónica capaz de ser medida experimentalmente, y el cual ha sido aplicado con ideas nuevas.

La función de densidad electrónica está expresada como una combinación lineal de funciones de base.

A partir de la estructura electrónica de una molécula es posible determinar sus propiedades moleculares, entre las que se encuentran:

1.7.6 Propiedades Estructurales.- Geometría molecular, para encontrar un mínimo en la superficie de energía potencial. Espectro infrarrojo, mediante el cálculo de frecuencias.

1.7.7 Propiedades Ópticas.- Polarizabilidad, capacidad de deformación de un sistema en función de un campo aplicado; eléctrico o magnético.

1.7.8 Propiedades Eléctricas.- Momento dipolar valor de la carga multiplicado por la distancia de separación entre cargas. Intervalo HOMO LUMO. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un sistema molecular se conoce como gap de energía. El orbital último ocupado (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) dentro de la banda de valencia, mientras que en la banda de conducción, formada por niveles de energía que no están llenos, son los niveles hacia donde pueden ser excitados los electrones para volverse conductores, se encuentra el primer orbital virtual (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), razón por la cual el gap de energía es conocido como HOMO-LUMO.

1.7.9 Propiedades termoquímicas.- Programas como el Gaussian 03 predicen datos importantes termodinámicos: como la afinidad electrónica, afinidad protónica, potenciales de ionización entre otros [54].

1.7.10 Energía de solvatación.- Es el proceso mediante el cual una molécula es rodeada por moléculas de solvente distribuidas en forma específica

1.7.11 Conceptos de Reactividad Química

Reactividad química de una especie, es la capacidad de reacción que presenta ante otros reactivos o sustancias, pudiéndose distinguir: reactividad termodinámica o reactividad cinética. Y determinada en primer lugar por la estructura molecular.

Electronegatividad.- Se define como la capacidad de un átomo para atraer electrones y Mulliken la define como la suma del potencial de ionización y la afinidad electrónica [57].

Electronegatividad $\approx (I + A)/2$

y

Dureza $\approx (I - A)$.

Dureza.- Es una medida de la resistencia de un sistema a transferir carga.

Blandura.- Definido como inverso de la dureza es una medida de la facilidad con que un sistema cede carga.

Donde: I representa al primer potencial de ionización, que corresponde con la energía necesaria para remover el primer electrón de una molécula con N electrones, y A representa a la afinidad electrónica, que es la energía que se gana cuando se le adiciona un electrón a una molécula con N electrones. El primer potencial de ionización mide la capacidad de un sistema para ceder un electrón completo, mientras que la afinidad electrónica mide la capacidad de un sistema para aceptar un electrón completo.

Ahora bien, en la etapa inicial de cualquier interacción entre dos especies químicas, al estar una especie en presencia de la otra, surgen interacciones entre los electrones y núcleos de ambas especies, que equivalen a cambios en el potencial externo que los electrones de una y otra especie sienten. Por lo tanto, las derivadas de la energía, del potencial químico y de la dureza con respecto al potencial externo proporcionan información sobre la respuesta local (dependiente de la posición) de una molécula cuando está en presencia de un reactivo[58].

Concepto electrofílico.- El concepto electrofílico define el sitio en donde en base a los valores calculados mediante las funciones de Fukui se confirma puede suceder el ataque en busca de electrones.

Concepto nucleofílico.- Define el sitio en donde en base a los valores calculados mediante las funciones de Fukui puede suceder el ataque nucleofílico, sobre los átomos con carga positiva.

Es importante señalar que la función de Fukui asociada al proceso de donar carga, $f^-(\mathbf{r})$, es diferente de la función de Fukui asociada al proceso de aceptar carga, $f^+(\mathbf{r})$. La función de Fukui nos dice, desde el punto de vista energético, la forma más estable en que se distribuye la carga que se transfiere en un

evento químico. Es decir, si la molécula va a recibir carga, la función de Fukui asociada con el proceso de aceptación de carga nos dice en qué partes va a recibir la carga, mientras que si la molécula va a ceder carga, la función de Fukui asociada con el proceso de donación de carga nos va a decir de qué regiones la va a donar. De esta manera, la función de Fukui relacionada con el proceso de aceptar carga describe los sitios susceptibles de recibir un ataque nucleofílico, mientras que la función de Fukui relacionada con el proceso de donar carga describe los sitios susceptibles de recibir un ataque electrofílico.

El nombre de función de Fukui proviene del hecho de los llamados orbitales de frontera bajo ciertas aproximaciones. Los orbitales de frontera de una especie química se definen como el orbital ocupado de mayor energía, homo (por sus siglas en inglés: Highest Occupied Molecular Orbital), y el orbital desocupado de menor energía, lumo (por sus siglas en inglés: Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La teoría de orbitales de frontera, propuesta por Kenichi Fukui, se basa en la idea de que en una interacción entre dos especies químicas, los principales cambios se dan entre estos orbitales y, por lo tanto, del análisis de ellos uno puede inferir cuál será el curso de la reacción. Si se considera que al ceder carga el único orbital que cambia es el homo, esto es, si se desprecian los efectos de relajación, la función $f^-(\mathbf{r})$ se reduce a la densidad del homo, mientras que si se desprecian los efectos de relajación asociados con la adición de carga, la función $f^+(\mathbf{r})$ se reduce a la densidad del lumo.

Deseamos subrayar que el potencial químico (electronegatividad) y la dureza son parámetros de reactividad de tipo global, ya que caracterizan a la molécula como un todo, mientras que la densidad electrónica, la función de Fukui y el descriptor dual son parámetros de tipo local, pues sus valores dependen de la posición dentro de la molécula. Así, los primeros nos dan información sobre tendencias globales de reactividad, y los segundos información sobre la selectividad de los diferentes sitios de una molécula. Todas estas cantidades se pueden obtener a partir de cálculos de estructura electrónica como los descritos en las secciones anteriores, de manera que podemos visualizar a la teoría de funcionales de la densidad de la reactividad química como un puente que nos permite transformar la compleja información contenida en la función de onda, en información que tiene un gran significado desde el punto de vista químico.

Los primeros grupos de química cuántica en México surgen durante la década de 1960 en los institutos de Química y de Física, y en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Estos grupos se fortalecieron de una manera importante durante la década de 1970. En este periodo, en los institutos de Física y de Química se consolidan grupos de investigación en técnicas *ab initio* y semiempíricas para el estudio de la estructura electrónica de átomos y moléculas, mientras que en la Facultad de Química se consolida un grupo orientado al desarrollo y aplicaciones de la teoría de funcionales de la densidad[58].

Perspectivas

En los próximos años podemos esperar una intensa actividad, entre otros, en los siguientes temas:

- La reducción del escalamiento, para abordar problemas con un número muy grande de átomos.
- El desarrollo de funcionales de intercambio y correlación con una precisión que abata la barrera de 1 kcal/mol y el tratamiento con dft de sistemas con electrones fuertemente correlacionados.
- El desarrollo de nuevos criterios de reactividad química, que permitan analizar de una manera sencilla la información contenida en la función de onda y en la densidad electrónica de sistemas complejos.
- El desarrollo de métodos de dinámica molecular, tanto clásica como cuántica, para el estudio detallado de procesos químicos.
- La descripción de los estados excitados de un sistema y su relación con diversos fenómenos químicos.

1.8 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUA.

Hablando de los sistemas de tratamiento de agua residual de gran escala, han tenido un desarrollo muy amplio pero no se tienen antecedentes del uso de la química computacional para explicar las reacciones a nivel molecular del presente esfuerzo para hacer más eficiente su diseño aplicación y operación.

Con la creciente necesidad de reciclar el agua se ha intentado investigar y aplicar nuevos sistemas de tratamiento municipales a base de lagunas de oxidación y plantas acuáticas que resistan los cambios de temperatura, pero con el inconveniente que se requiere de grandes extensiones de terreno disponible y un control de los olores en zonas urbanas. Además del latente riesgo sanitario.

Lo cual enfatiza la necesidad de sistemas pequeños con el adecuado nivel de control como el que aquí se presenta, que potencialice su uso al multiplicar sus beneficios.

ARSÉNICO EN AGUA POTABLE

De acuerdo a los estándares internacionales estos se enlistan en una tabla del reglamento nacional para agua potable de los Estados Unidos donde se mencionan los métodos más modernos para el tratamiento del vital líquido desde microorganismos, subproductos de desinfección y químicos inorgánicos algunos de los cuales son objeto de estudio de este trabajo [APÉNDICE A1].

Dentro de algunos métodos más específicos para ayudar en la eliminación de un elemento es útil revisar las tecnologías disponibles en la actualidad y los factores a considerar en el momento de la evaluación y selección de un proceso de tratamiento de agua para remoción de arsénico. Estas tecnologías son oxidación, precipitación/filtración, adsorción, intercambio iónico, membranas (ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración), electrodiálisis reversible, tecnologías biológicas y nuevos desarrollos. Se exponen las ventajas y desventajas de cada tecnología y su factibilidad desde el punto de vista tecnológico, ambiental y económico.

Las aguas subterráneas, que en la actualidad; su uso es extendido en la mayorías de las ciudades, permiten mitigar la carencia de la disponibilidad superficial, sin embargo la calidad de la misma está sujeta a los estratos litológicos del acuífero que pertenece, esto conlleva a que en algunos casos, este tipo de agua tenga presencia de algún tipo de contaminante regulado por la norma oficial establecida por cada país.

Gran cantidad de países, que van desde Canadá hasta Argentina y desde China hasta la India; incluyendo a México; sus suministros de aguas presentan altos valores de arsénico que hacen necesaria su remoción para ser aptas para consumo humano. Las regulaciones internacionales tienden a ser cada vez más exigentes en cuanto al límite máximo admisible en agua potable (10 µg/l).

A lo largo de los años se han utilizado distintos procesos y se estudian nuevas tecnologías para salvar este problema tan difundido en el mundo. La elección

de la tecnología más adecuada dependerá de diversos factores económicos, ambientales y técnicos.

Aquí se enumeran algunas tecnologías importantes disponibles y se brindan algunos criterios básicos que ayudan a la selección del proceso más adecuado en para cada caso.

1.8.1 Tecnologías Disponibles para Remoción De Arsénico

Los procesos disponibles para la remoción de arsénico son numerosos y están siendo estudiados y regulados internacionalmente en los últimos años. A continuación se enlistan los principales procesos. [58-67].

Tabla 2 Procesos utilizados para remoción de arsénico.

Procesos para la remoción de arsénico	Referencia
<ul style="list-style-type: none"> Oxidación 	60
<ul style="list-style-type: none"> Precipitación/filtración (incluye procesos de coagulación, filtración, ablandamiento con cal) 	61,62,63,64,65,66,67
<ul style="list-style-type: none"> Coagulación / precipitación Filtración Adsorción Intercambio iónico Membranas: ósmosis inversa / nanofiltración / ultrafiltración / microfiltración Electrodialisis reversible Tecnologías biológicas 	del dominio publico

La búsqueda de sistemas para el tratamiento del agua, de elementos tóxicos no deseados, es una búsqueda continua:

- Remoción de flúor para agua destinada al consumo humano se ha experimentado utilizando materia orgánica, basado en la celulosa de algodón incrementando químicamente su capacidad de adsorción. [75-68]. O aplicando sistemas de flotación continua con electrodos bipolares de Aluminio para facilitar la electrocoagulación [76-69].
- Para arsénico, flúor y bacterias coliformes, existen métodos para su retención, aplicando filtros hechos de gravas, arenas y ladrillos molidos en un sistema tipo batch [77-70].
- La aplicación de la bioremediación para arsénico, con sistemas de extracción quelantes y organismos reductores de Fe, aplicados en suelos [78-71].
- Uso de membranas cerámicas de microporo mediante adsorción y microfiltración, combinados para retención de arsénico y cromo, basado en nanopartículas adsorbentes de Fe_2O_3 para el arsénico y membranas de nanoporos así como el uso de Al_2O_3 [79-72].
- Uso de la cáscara de granada como adsorbente y carbón activado modificado por métodos químicos, de la misma cáscara de granada, en un sistema batch para remover plomo y cobre [80].
- Aplicación de biomasa obtenida de madera de abedul, algas marinas y musgo terrestre, para la preparación de los biosorbentes, para remoción de

cobre diluidos en agua. Con mayor eficiencia que los métodos a base de aserrín [81-74].

En general las técnicas reportadas ilustran su aplicación, en suelos y casos de contaminación, pero no se muestran los efectos secundarios del proceso, incluso en los casos aplicados en agua para consumo humano. En estas técnicas se dejan entrever, según su metodología descrita, que su preparación del método implica actividad en el laboratorio que, generalmente incrementa los costos.

Además; anteriores trabajos reportados, relacionadas por el uso de medios biológicos a nuestra investigación e invento, se presentan a continuación algunas patentes tomadas de la página oficial del Departamento de Patentes de los Estados Unidos [82-75]. Donde la remoción de contaminantes en el agua, se ha enfocado principalmente en el área de la industria y, no orientada al consumo humano.

- La patente No. 4,145,281, muestra un proceso para remover cromo y zinc usado como inhibidor de corrosión, por medio de resinas de intercambio aniónico básico y resinas a base de ácidos débiles de intercambio catiónico.
- Existen también métodos para reducir la presencia de manera combinada del Cr, Pb, y Zn, por precipitación, agregando hidróxidos y sales básicas simultáneamente, modificando temperatura y pH, como se reivindica en la patente No. 4,338,200.

Hay otros métodos más complejos, con procesos intermedios, y presumiblemente más costosos son:

- Aplicando polímeros, diálisis y ultrafiltración como el mostrado en la patente No. 4,741,831.
- Empleando electrolisis para obtener precipitación metálica, y ciertos aditivos para romper componentes complejos que luego simplificados pasan a una columna de absorción, como lo reivindica en la patente No. 4,954,230.
- Filtro para remover materia orgánica mediante: silicatos organofílicos, hidrofóbicos, resinas de intercambio iónico y carbón activado, señalado por la patente No. 4,561,976.
- Filtro para remoción de óxidos metálicos polivalentes y arsénico, usando silicatos de arcillas, como lo propone la patente No. 7,326,346B2.
- Filtro con resinas de intercambio iónico en base de magnetismo, con capacidad de regeneración para eliminar As, Cr y Br, como se proyecta la patente No. 2006/001150 A1.
- Filtro para purificar agua a base de nanopartículas, de plata y nanofibras de carbono, sulfato de calcio y carbón activado de coco, como se expone en la patente No. 2007/ 0235381 A1
- Usando silicatos de titanio y carbón activado, para remover metales pesados y bioproductos volátiles, como se expone en la patente No. 2008/0047902 A1
- O promoviendo el intercambio iónico con resinas a base de partículas de alúmina, como se expone en la patente No. 2007/0114179 A1

1.8.2 Disposición Y Tratamiento de Efluentes Generados

Un factor muy importante en la decisión de la tecnología a utilizar es la disposición de los efluentes generados en el tratamiento. El objetivo buscado es lograr confinar los contaminantes removidos para disponerlos en la forma más segura posible, evitando el lixiviado del mismo.

1.8.3 Factores a Tener en Cuenta en la Selección de Tecnologías

En la etapa de evaluación de la tecnología a utilizar se recomienda tener en cuenta los factores: tales como el aspecto ambiental, económico y técnico. Los factores ambiental y económico son relacionados a la región y los ecosistemas así como el costo de operación. La primera asociada a las condiciones de operación al proceso implementado [67].

Los factores técnicos, inician por la calidad, el caudal y factibilidad de aplicación de la tecnología en el agua cruda y tratada. Es necesario contar con una caracterización completa del agua a tratar incluyendo todos los iones o elementos que puedan afectar el funcionamiento o la eficiencia para cada tecnología a evaluar. No basta con los análisis habituales de potabilidad de agua, sino deben agregarse elementos que es imprescindible conocer (por ejemplo sílice, alcalinidad, etc.). A modo de ejemplo de elementos que influyen en la decisión de tecnologías a evaluar, se puede mencionar el caso de contenido de hierro. Tal como se mencionó anteriormente el hierro presenta una alta afinidad con el arsénico. Por lo tanto si el contenido es alto se puede pensar en utilizar un sistema de adsorción como arena verde o similar [69]. En casos de contenido medio se prefiere un sistema de coagulación/filtración mientras que para bajos tenores, se optará por sistemas de membranas, medios especiales o intercambio iónico. Asimismo debe indicarse el objetivo de calidad requerido para evaluar la necesidad de diferentes etapas de tratamiento en el tren completo. Por ejemplo, aunque las normativas nacionales indiquen un valor máximo admisible, algunas industrias buscan cumplir normas más exigentes para poder exportar sus productos a países con requerimientos más exigentes [76]. Respecto al caudal de diseño, es necesario conocer: caudal horario, diario y pico y evaluar la posibilidad de mezcla con agua cruda a efectos de disminuir la inversión de capital. Relativo a este punto es importante revisar la disponibilidad de agua, variaciones estacionales, picos de consumo, etc. Finalmente la factibilidad de utilización de las tecnologías, dependerá de calidad de agua cruda. Como ejemplo podemos mencionar el caso de iones que inhiben la afinidad del elemento adsorbente con el arsénico. La tecnología seleccionada debe asegurar confiabilidad permanente en la calidad de agua tratada obtenida. Para ello deberá evaluarse también la combinación de más de una tecnología [77]. En condiciones ideales, se recomienda realizar estudios piloto o de laboratorio que confirmen la factibilidad técnica de las tecnologías preseleccionadas.

CAPÍTULO 2 HIPÓTESIS

Es posible el uso de materia orgánica para el diseño y construcción de filtros biológicos para la remoción de sustancias contaminantes en el agua tales como metales pesados y flúor en el laboratorio. Y la aplicación de la química computacional, para probar la viabilidad teórica, identificando el mecanismo con que opera.

La materia orgánica deberá de ser inocua para el ser humano, lo cual permitirá un efluente no hostil ni agresivo, que mediante el tratamiento adecuado pueda utilizarse para consumo humano.

2.1 OBJETIVO

Desarrollar una tecnología que permita el diseño y construcción de filtros bioartificiales, a partir de materia orgánica, basado en flavonoides. Así como el uso de la química computacional para obtener información de sus propiedades de captura de metales en estado iónico de elementos contaminantes; empleados para el tratamiento de agua para consumo humano.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Selección de materiales biológicos a estabilizar, en base a la identificación de sus propiedades naturales para la remoción de diferentes tipos de contaminantes.
2. Determinación del uso de materia orgánica con alto contenido natural de flavonoides.
3. Desarrollo del proceso para la estabilización de materiales biológicos, obtención de materia prima bioartificial.
4. Evaluación de la factibilidad de activar características propias de los materiales, que incrementen su resistencia, funcionalidad y almacenamiento.
5. Evaluación de la eficiencia de remoción y operación del filtro bioartificial, en el laboratorio, con la interacción con otros centros de investigación.
6. Desarrollo de prototipo a escala piloto, aplicable a uso domestico, con operación en agua de la red municipal.
7. Aplicación de la química computacional, para la construcción de la estructura molecular y caracterización del Rutin, Morin, Naringin, Hesperidin.
8. Aplicación de la química computacional, para identificar teóricamente el mecanismo de retención, del Pb, Cu, Cr, Zn, As, Pt y Pd.
9. Caracterización del flavonoide Morin, por medio de la Teoría de la Densidad Funcional, para la formación de complejos con el Pt, Pd y Zn.

10. Caracterización del flavonoide Naringin, por medio de la Teoría de la Densidad Funcional, para la formación de complejos con el Cu, Cr y Pb.
11. Caracterización del flavonoide Hesperidin, por medio de la Teoría de la Densidad Funcional, para la formación de complejos con el Cu, Cr y Pb.
12. Generación de patentes sobre el sistema de filtración.
13. Publicación de Patentes y resultados del laboratorio virtual.

CAPÍTULO 3 JUSTIFICACIÓN

Cada vez es mayor la contaminación del agua por sustancias tóxicas, por lo que requiere atención inmediata para su tratamiento y disposición, en los caudales para consumo humano por procesos con sustento científico evitando efectos secundarios nocivos [60]. Dado que cada vez es mayor la escasez de agua para consumo humano de carácter potable ha urgido la investigación en este campo.

Dentro de la naturaleza existen gran cantidad de sustancias y medios que tiene comportamiento hidrofóbico e hidrofílico, con características que varían de acuerdo a los contenidos del agua y de la estructura de los medios que son favorables para nuestras necesidades en el tratamiento de líquidos para diferentes fines. La necesidad de utilizarlas y dar un tratamiento alternativo al rescate del vital líquido, sustento de toda materia viva, es la razón de identificarlas y conocer sus propiedades. Es importante señalar que es ampliamente conocido que la inversión e investigación, que se realice en la naturaleza, tiene un efecto sinérgico de alto impacto positivo.

Las estadísticas de salud en el mundo revelan: la muerte de casi dos millones de niños al año por consumir agua contaminada, y de más de once millones de seres humanos en América Latina, casi la población completa de Guatemala según fuentes de la ONU. Además de los millones de África y Asia, en regiones con alta contaminación natural e industrial según lo evidencia, el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), en el “Día Mundial del Agua” 22 de marzo del 2010 [68]. De los padecimientos causados por el agua insalubre se enlistan 32 enfermedades, que van desde la anemia hasta la tifoidea pasando por el cólera, dengue, diarrea, giardiasis, hepatitis, malaria, mal nutrición, polio solo por mencionar algunas de las más conocidas [76].

En la primera mitad del siglo XX aparecieron en parte de europa y estados unidos, sistemas de tratamiento de agua, para pequeñas comunidades, en 1972 se promulgó en norteamerica la disposición Clean Water Act para alentar el uso de sistemas de tratamientos pequeños, ya que los de gran escala escapaban al control sanitario más allá de las grandes concentraciones urbanas. Los métodos de tratamiento pequeños llegados incluso a los hogares, aliviaron los problemas bacteriológicos, afectación de acuíferos y la calidad de los cultivos, al abonar en la eliminación de contaminantes en baja escala pero en efectos multiplicadores; El estudio que se presenta en este trabajo, aborda los aspectos:

CIENTÍFICOS

- ✓ Al explicar el mecanismo de reacción o captura de contaminantes.
- ✓ Hacer la operación mediante un flujo continuo.
- ✓ Eliminar elementos metálicos de valencia positiva, un metaloide y un gas en estado ionico de valencia negativa.

TECNOLÓGICOS

- ✓ Reducir costos por vertido para cumplir con regulaciones sanitarias y oficiales, que se prevén por la parte oficial, y que crean problemas de cumplirse o incumplirse.
- ✓ Reduce el costo por tratamientos elevados a gran escala.
- ✓ Elimina problemas de financiamiento.
- ✓ Mantenimiento e instalaciones.
- ✓ Ahorra en gasto en consumo por habitante.
- ✓ Aumenta la sinergia de acciones en pequeño.
- ✓ Contribuye el análisis del ciclo vital de contaminantes.
- ✓ Disminuye los volúmenes de contaminantes.
- ✓ Disminuye la toxicidad.

INNOVACIÓN

Al considerar un mecanismo que ofrece la posibilidad de su escalamiento industrial, siendo menos agresivo al medio ambiente. Y en consideración a la tendencia de las regulaciones medioambientales, establece la viabilidad de generar una nueva línea de sistemas para el tratamiento del agua, en esta industria.

CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA.

A continuación se describe la metodología que se utilizó en las pruebas experimentales realizadas a nivel laboratorio, en esta investigación.

PRUEBAS EN EL LABORATORIO EXPERIMENTAL

El material utilizado fue la piel de la cáscara de naranja, como base fundamental de nuestro material filtrante dada su disponibilidad y, rica en el contenido de flavonoides. Procediéndose a su estabilización por medios naturales para su secado. Para el proceso de secado se empleó una estufa de laboratorio y también fue expuesta a la rayos solares.

A continuación en las Tablas 3, 4, 5, 6 y 7 se muestra la composición de la cáscara de naranja y otras frutas.

Tabla 3 Composición proximal de harinas de cáscaras de naranja (*Citrus cinesis*), mandarina (*citrus reticulata*) y toronja (*citrus paradisi*). (g/100g de muestra seca)

	Naranja	Mandarina	Toronja
Humedad	3.31	4.33	7.81
Ceniza	4.86	3.96	2.99
Grasa	1.64	1.45	2.01
Proteína	5.07	7.55	4.22

Tomado de [80]

La composición básica de la cáscara de naranja permite mantener su estabilidad por más tiempo debido a sus componentes.

Tabla 4 Contenido de micronutrientes en harinas de cáscaras de naranja (*citrus cinesis*), mandarina (*citrus reticulata*) y toronja (*citrus paradisi*). (mg/100g de muestra seca)

Harinas de cáscaras	Calcio	Magnesio	Zinc	Ácido Ascórbico	Carotenoides Totales
Naranja	27,34	8,64	0,38	16,25	2,25
Mandarina	50,25	15,61	0,44	12,32	11,03
Toronja	49,54	10,35	0,97	28,17	2,31

Tomado de [80]

El contenido de ácido ascórbico y los carotenoides ayudan conservar su estabilidad y actuar como antiséptico.

Tabla 5 Fibra dietética en harinas de las cáscaras de naranja (*Citrus cinesis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisis*) (g/100g de muestra seca)

CÁSCARA	FDI	FDS	FDT
NARANJA	48,03	1,77	49,78
MANDARINA	51,66	1,23	52,89
TORONJA	46,44	1,61	48,09

FDI = Fibra dietética insoluble; FDS = Fibra dietética soluble; FDT = Fibra dietética total

Tomado de [80]

La fibra actúa en algunos casos como una membrana natural.

Tabla 6 Polifenoles totales extraíbles, expresados como equivalentes de ácido gálico en las harinas de las cáscaras de naranja (*Citrus cinesis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*)

CÁSCARAS	Polifenoles totales (g/100g)
NARANJA	4.3
MANDARINA	7.6
TORONJA	5.1

Tomado de [80]

La acción antiséptica de las cáscaras de naranja, mandarina y toronja es reforzada con la presencia de los polifenoles.

Tabla 7 Contenido de los flavonoides quercetin, naringina y hesperidina en el limón, naranja y uva. (mg/100g)

	QUERCETIN	NARINGINA	HESPERIDINA
LIMON	1.3	0.8	18.3
NARANJA	1.4	12.5	38.8
UVAS	0.7	39.2	1.4

Tomado de [81]

El flavonoide quercetin tiene mayor propiedad antioxidante que la naringina y hesperidina, pero su presencia es baja en las frutas, incluso en la uva; notándose que esta fruta en una variedad roja contiene más cantidad de naringina que la misma cáscara de naranja, pero su presencia es de nula a muy baja, considerando que el procesamiento de la uva no genera mucho desperdicio para su aprovechamiento.

Para efecto del análisis para el cálculo de las moléculas de los flavonoides hesperidina y naringina se calculó la cantidad de moléculas (Ver Tabla 8).

Tabla 8 Cálculo de moléculas presentes en los de flavonoides Naringina y Hesperidin en 100 g de cáscara de naranja.

	Cantidad en gramos	Peso Molecular	Moléculas por 100g
HESPERIDINA	38.3mg	610.57gr/mol	3.778×10^{19}
NARINGINA	12.5mg	580.53gr/mol	$1.29695454 \times 10^{19}$

Pruebas de biosorción con muestras de agua preparadas con una concentración conocida y con muestras con una concentración naturalmente presente.

Para la realización de las pruebas de biosorción se prepararon muestras de agua con una concentración conocida, para los metales: Plomo (0.022 mg/l), Cobre (4.6mg/l), Cromo (0.18 mg/l), y Zinc (3.57)[84]

Para las pruebas de biosorción utilizando arsénico se tomó una muestra de agua de una comunidad rural que presenta una concentración de arsénico de 0.043 mg/l la cual está por encima de la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994; ya que la máxima concentración permitida es de 0.025 mg/l.

Así también se realizaron pruebas de biosorción con la presencia de flúor en agua potable. Esta agua se tomó de la red municipal, la cual presentó una concentración promedio de flúor de 2.6 mg/l, siendo la concentración máxima permitida de 1.5 mg/l.

Como parte del control a los procesos de biosorción, se realizaron mediciones; para la determinar la concentraciones de los metales estudiados y del flúor de cada agua estudiada, a la entrada y salida en cada una de las pruebas que se realizaron, para esto se va realizar estos análisis en tres laboratorios independientes:1) en el laboratorio de la Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Chihuahua, 2) el laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la UACH y 3) el laboratorio de Química del CIMAV.

Los equipos utilizados fueron:

Para el análisis de flúor (técnica del ión selectivo S.M. 4500-F-C-1998)

- Equipo marca Orión modelo 720-A.

Para el análisis de metales estudiados fueron:

- Un espectro fotómetro de Absorción Atómica Marca Perkin Elmer modelo Analyst-200
- Un generador de Hidruros, Perkin Elmer modelo FIMS-100
- Un espectro fotómetro de Absorción Atómica, Marca Perkin Elmer modelo 3110

Cinética del proceso de biosorción de los iones.

La cinética del proceso de biosorción permite determinar el tiempo que necesita para alcanzar el equilibrio y la velocidad del procedimiento. Con este fin se siguió el siguiente procedimiento: se agregó un litro de agua con una concentración conocida del ión estudiado a un vaso de precipitado de 1 litro y a un pH alrededor de 7.0, posteriormente se le incorporó a cada jarra 5 gramos de naranja previamente tratada. Cada prueba se realizó por triplicado, en el cuál se puso en unidad de pruebas de jarras de seis paletas (Phipps y Bird, Richmond, VA). Se determinó su concentración al inicio y al final de cada prueba y se obtuvo un promedio de los resultados iniciales y finales de cada prueba. Esta prueba se corrió a una velocidad de 100 RPM por espacio de 120 minutos. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Isotermas de adsorción

Dentro de las formas en que se puede describir el equilibrio existente entre el adsorbente y el adsorbato y la capacidad de adsorción de un material; es por medio de una isoterma. La isoterma de adsorción se define como la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio [82].

Experimentalmente, la isoterma se obtiene al hacer pasar soluciones de concentración conocida por un adsorbente debidamente cuantificado.

Biosorción de los iones de As, Cr, Pb, Zn, Cu y F.

En este experimento se determinó la afinidad de los iones con los centros activos del biosorbente y la cantidad máxima del ion en estudio retenida en el biosorbente.

Para tal fin se realizaron pruebas en un equipo de pruebas de jarras de seis paletas (Phipps y Bird, Richmond, VA). Cada muestra fue de 1 litro y fue por triplicado para cada uno de los iones en estudio para lo cual se prepararon las muestras con una concentración inicial conocida, en cada prueba se adicionaron las siguientes cantidades del bioadsorbente 0.50, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 y 5.0 g. Los datos obtenidos se graficaron acorde con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Cada prueba tuvo un tiempo de duración de 120 min. Las pruebas se agitaron a 100 RPM.

Para el tratamiento de los datos experimentales del proceso de biosorción de los diferentes iones estudiados se utilizó la ecuación de Lagmuir y de Freundlich.

Los cálculos se realizaron tomando en cuenta las siguientes relaciones:

$$q = \frac{(C_i - C_f) * V}{X_o}$$

Donde:

q= concentración del ión adsorbido por unidad de peso del biosorbente (mg/g).

C_i= concentración inicial del ion estudiado en la solución (mg/l)

C_f= concentración final del ion estudiado en la solución (mg/l).

X_o= cantidad del biosorbente agregada (g)

V= volumen de solución (l)

La ecuación de Langmuir se expresa a través de la siguiente manera:

$$q = (q_{\max} * b * C_f) / (1 + C_f)$$

Para la isoterma de Langmuir se linealizó la ecuación graficando $1/q_s$ Vs $1/C_f$, obteniéndose la siguiente relación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b * q_{\max} * C_f}$$

Donde:

q_{\max} = cantidad de retención del ion estudiado adsorbido por unidad de peso del biosorbente (mg/g)

b = constante relacionada con la afinidad del biosorbente por los iones estudiados.

Los resultados de acuerdo al modelo de Langmuir, nos permite calcular la ordenada al origen $1/q_{\max}$ y la pendiente $1/b * q_{\max}$

Se evalúa la isoterma de Langmuir a partir de un factor adimensional R_L , así

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_i}$$

Donde los valores de R_L indican:

$R_L = 0$ Sistema isotérmico irreversible.

$0 < R_L < 1$ Sistema isotérmico favorable, siendo

$R = 1$ lineal

$R_L > 1$ desfavorable, debido a que se observa que la sorción del ión no es significativa.

Ecuación de Freundlich:

Este modelo propone la adsorción en monocapa pero una distribución heterogénea de la energía de los sitios activos. Permite interacciones entre las moléculas adsorbidas.

También asume que existe un número infinito de sitios de reacción desocupados, sin embargo no muestra una máxima capacidad de adsorción, por lo que debe ser utilizado en el rango de concentraciones bajo a medio.

La ecuación de Freundlich se expresa a través de la relación:

$$q = K C_f^{(1/n)}$$

Donde:

q = cantidad de iones retenidas en 1 gramo de biosorbente.

K = constante de Freundlich

n = representa la intensidad de la adsorción, adimensional

La linealización de la ecuación de Freundlich es:

$$\ln q = \ln K + 1/n \ln C_f$$

Esta ecuación permite obtener el valor de K de la ordenada al origen y el valor de n de la pendiente.

PRUEBAS DE BIOSORCIÓN DE IONES UTILIZANDO LOS FLAVONOIDES: NARINGINA Y HESPERIDINA

Conociendo que los flavonoides naringina y hesperidina son los que en mayor concentración se encuentra presente en la cáscara de naranja se realizaron pruebas de biosorción utilizando estos compuestos.

Por lo que se adquirieron la naringina y la hesperidina de la compañía Aldrich-Sigma, y a continuación se muestra algunas características de los mismos:

- Naringina: C 55.08%, H 5.61%, O 39.31% levemente soluble en metanol, ácido acético glacial caliente. Librementemente soluble en Alcalis y piridina. Fórmula: $C_{27}H_{32}O_{14}$, Peso Molecular : 580.54 gr/mol
- Hesperidina: C 66.17% H 4.44% O 29.38% soluble en alcohol, éter y benceno, y casi insoluble en agua. $C_{28}H_{34}O_{15}$, Peso Molecular: 610.57gr/mol

En estas pruebas se determinó la capacidad de biosorción de la naringina y hesperidina de los iones, con el objeto de determinar la cantidad de concentración posible de retenerse en estos flavonoides.

Para tal fin se realizaron pruebas en un equipo de pruebas de jarras de seis paletas (Phipps y Bird, Richmond, VA). Cada muestra fue de 1 litro con una concentración conocida y se realizó por triplicado para cada uno de los iones estudiados, para lo cual se prepararon las muestras con una concentración inicial conocida, en cada prueba se adicionó 2.0 g del flavonoide estudiado. Cada prueba tuvo un tiempo de duración de 120 min con una velocidad de 100 RPM.

Realizándose corridas en el laboratorio de la Junta Municipal de Agua con los elementos, Cu, Pb y Cr.

Finalmente en el laboratorio virtual, por medio del programa Gaussian 03 se estudiaron las moléculas en mención respecto a su habilidad de formar complejos con metales

Las moléculas señaladas fueron: Rutin, Morin, Naringina y Hesperidina que participaron en la modelación por medio el programa Gaussian 03, su caracterización y la formación de complejos con metales.

PRUEBAS DE BIOSORCIÓN DE IONES UTILIZANDO UN FILTRO EMPACADO CON CÁSCARA DE NARANJA.

Tendientes a conocer la capacidad de remoción de los iones estudiados presentes en agua potable, se realizaron corridas con un filtro. Para lo cual se diseñó y se construyó para este fin.

En base a las necesidades específicas de nuestro material filtrante, se requirió realizar el diseño y construcción de un filtro que permitiera favorecer la

remoción de los elementos químicos F, Zn, Cu, Cr y Pb, lo que llevo a obtener dos patentes: una por el proceso y otra por el diseño del filtro y su publicación en la gaceta oficial del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial [Apéndice A2, A3 y A4].

A este filtro se le empacó con 500 g de cáscara de naranja y se alimentó con agua con concentraciones conocidas para los siguientes metales: Zn, Cu, Cr y Pb. Para el agua que contenía F se utilizó agua de la red municipal, todas estas pruebas se corrieron con un caudal de 8 l/h.

Así también se realizaron las mediciones de la concentración de la entrada y salida.

Para hacer las corridas de pruebas en la eliminación de los elementos químicos presentes en el agua, se diseñaron dos filtros uno de cuarenta centímetros de largo y el otro de sesenta, ambos de cuatro pulgadas de diámetro. El diseño se apega a las especificaciones de las patentes.

El objetivo del filtro fue aprovechar las características de los elementos filtrantes (los flavonoides), para fabricar el dispositivo a partir de material biológico. Para provocar una interacción más eficiente, así también se tomó la decisión de dividir el filtro, en cámaras de diez centímetros alternando la presencia de un cartucho biológico, para mantener la carga hidráulica activa y propiciar cierto nivel de turbulencia, mejorando el contacto entre el agua y el material filtrante para promover la biosorción de los iones estudiados.

En cada división construida a base de material acrílico, se colocó un separador del mismo material con perforaciones de manera radial.

Con este filtro se estarán activando las operaciones de intercambio iónico, absorción; adsorción, oxidación y reducción química. Para retener elementos tóxicos del agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn). Utilizando flavonoides, inocuos para los seres vivos, y que tienen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL FILTRO PATENTADO

A continuación se realiza una breve descripción del invento, para mayores detalles se anexa el texto en la patente en los apéndices. A continuación se describe la figura 3, que muestra el esquema del filtro, soporte que confina al material biológico a usar y propicia condiciones de interacción entre este y el agua a tratar. El filtro se encuentra constituido por los siguientes elementos, identificados por los números entre paréntesis en la figura 3:

- a) Una fuente de alimentación del líquido a procesar (1).
- b) Un dispositivo de alimentación de material neutro (2).
- c) Una base de soporte en los extremos para conexiones de entrada(4)
- d) Un cuerpo cilíndrico hueco alargado (5).
- e) Un conector cilíndrico superior (3) acoplado al orificio central, inciso “c”.
- f) Divisiones que contienen cáscara (6) y vacías las otras (8).
- g) Mallas (7), tantas como divisiones dentro del cuerpo, inciso “e”.
- h) Cáscara triturada de uva, naranja, toronja, mandarina, o mezclas (6).

- i) Papel filtro sobre cada plato, inciso "g".
- j) Una tapa inferior cilíndrica (9) con un orificio central.
- k) Un conector cilíndrico hueco inferior (10) acoplado al orificio central, inciso "j".

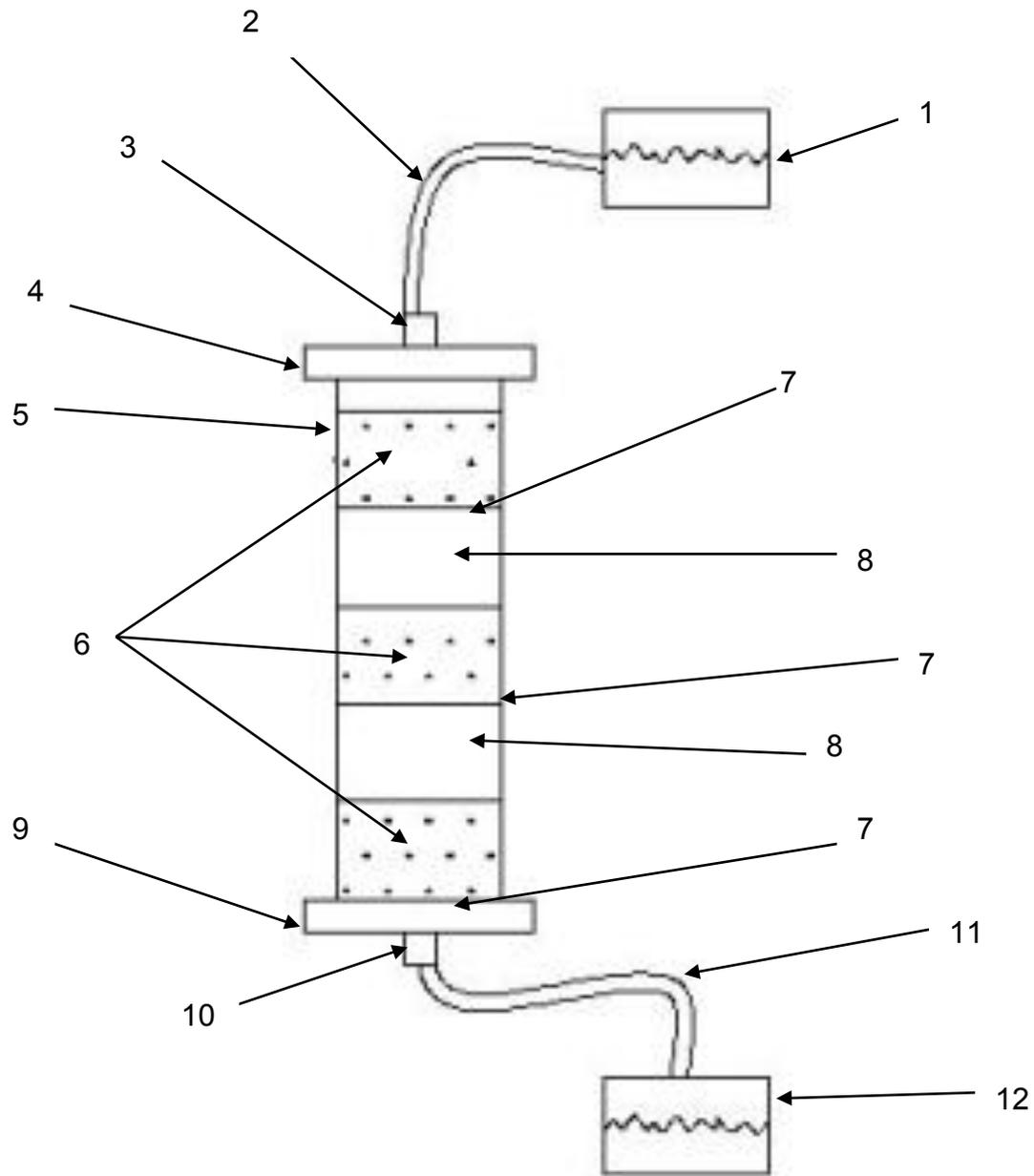


Fig. 5 Esquema del filtro

El cuerpo del filtro está constituido por un cilindro alargado (5), fabricado preferentemente de materiales poliméricos, acero inoxidable u otro que no reaccione con el agua, los flavonoides o los elementos tóxicos que contenga el afluente.

En su extremo superior, dicho cilindro tiene una tapa de forma circular (6) con un conector hueco también cilíndrico (3) en el centro, con el que se conecta un tubo (2) por el cual llega el agua que será tratada en el filtro. Esta agua puede provenir de un afluente continuo o de un recipiente que la contenga (1) y que en este caso debe encontrarse en una posición superior al cuerpo del filtro.

El interior del cuerpo del filtro (5) se encuentra dividido transversalmente por mallas de contención (7) en varias porciones iguales o alvéolos. A esta malla se le coloca en su cara superior una pieza de papel de microporo, no mostrado en la figura, para reforzar el efecto filtrante y evitar que los fragmentos más pequeños pasen al alvéolo siguiente.

Solo a manera de ilustración para el presente documento, dicho cuerpo se ha dividido en cinco alvéolos, las cuales se alternan con alvéolos con y sin el cartucho de material filtrante (6 y 8 respectivamente). Esto se hace con el fin de que el agua pueda pasar por el interior del material filtrante con facilidad y evitando que los fragmentos de cáscara se comprima o condense de manera que impidan el normal flujo de agua.

Establecido el diámetro la longitud del cuerpo del filtro, puede ser más o menos largo, según el número de alvéolos con y sin el cartucho de material filtrante que sea necesario alternar. Dependiendo de variables como son la presión y flujo del efluente, la cantidad de elementos tóxicos que contenga el agua, el tamaño de los fragmentos de cáscara en el cartucho.

En su extremo inferior, el cuerpo del filtro (5), tiene otra tapa (9), igual a la de su extremo superior, que también contiene un conector cilíndrico hueco (10), que conecta el cuerpo del filtro con un tubo (11) por el cual sale del filtro el agua tratada, para continuar por un efluente o ser recogida en un recipiente (12).

Al igual que todos filtros una vez que alcanza la saturación, prevista por volumen o tiempo, en nuestro caso de los flavonoides que han formado un complejo con el elemento tóxico. Cuando la saturación es completa, estos elementos filtrantes (6) deben ser removidos y cambiados por material nuevo.

La materia prima de nuestro elemento filtrante, o cartucho en la presente invención, se obtienen de las cáscaras de cítricos como son: naranja, toronja y mandarina, que representan un desecho de la industria.

QUÍMICA TEÓRICA (QUÍMICA COMPUTACIONAL)

Previamente descrito dentro del marco teórico el uso de la herramienta de química computacional, este trabajo se baso en el uso del software Gaussian 03, Inc. Wallingford 2004, específicamente el modelo M05-2X para el cálculo de las estructuras de las moléculas descritas, dentro de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT).

Finalmente en el laboratorio virtual, por medio del programa Gaussian 03 se estudiaron las moléculas en mención respecto a su habilidad de formar complejos con metales

Las moléculas señaladas fueron: rutin, morin, naringina y hesperidina que participaron en la modelación por medio el programa Gaussian 03, su caracterización y la formación de complejos con metales.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación, partiendo de la hipótesis: “Es posible el uso de materia orgánica para el diseño y construcción de filtros biológicos para la remoción de sustancias contaminantes en el agua, así como el uso de la química computacional para comprobar su viabilidad”. Los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto de investigación, son favorables a nuestra hipótesis, tanto en el laboratorio virtual como a nivel experimental. El trabajo conjunto realizado en estos laboratorios originó, la publicación de dos artículos y el desarrollo de dos patentes. A continuación se presentan los resultados en el siguiente orden:

5.1 Resultados Laboratorio Experimental

- Cinética del proceso de biosorción de los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.
- Isotermas de adsorción para los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.
- Biosorción de iones utilizando los flavonoides: naringina y hesperidina.
- Biosorción de iones utilizando un filtro empacado con cáscara de naranja.

Cinética del proceso de biosorción de los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.

Para las pruebas para determinar la cinética de los iones estudiados se estableció un tiempo de reacción de 120 minutos, los resultados se muestra en la Tabla 9. En la Fig. 6 se muestra el comportamiento de la cinética. Las concentraciones iniciales de cada ion estudiado, se pueden observar en el inicio de la prueba que es a los cero minutos.

Así también se realizaron pruebas de biosorción de los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn a diferente pH. Las concentraciones iniciales de cada ion fueron similares a las utilizadas en las prueba del estudio de la cinética química de cada ión estudiado. Los resultados se pueden observar en la Tabla 10 y en la Fig. 7.

Tabla 9 Cinética química de los iones de As, Cu, Pb, Cr, Zn y F en un tiempo de reacción de 120 min.

Elemento	Tiempo(min)						
	0	20	40	60	80	100	120
Arsénico	0.043	0.021	0.15	0.005	0.005	0.004	0.004
Cobre	4.6	3.2	1.5	0.9	0.5	0.5	0.5
Plomo	0.022	0.01	0.0025	0.002	0.0023	0.0021	0.002
Cromo	0.18	0.09	0.02	0.021	0.017	0.017	0.016
Zinc	3.57	2.1	1.5	0.8	0.15	0.15	0.12
Flúor	2.6	1.3	0.7	0.3	0.23	0.2	0.21

Fig. 6 Cinética de los iones As, Cu, Pb, Cr, Zn y F.

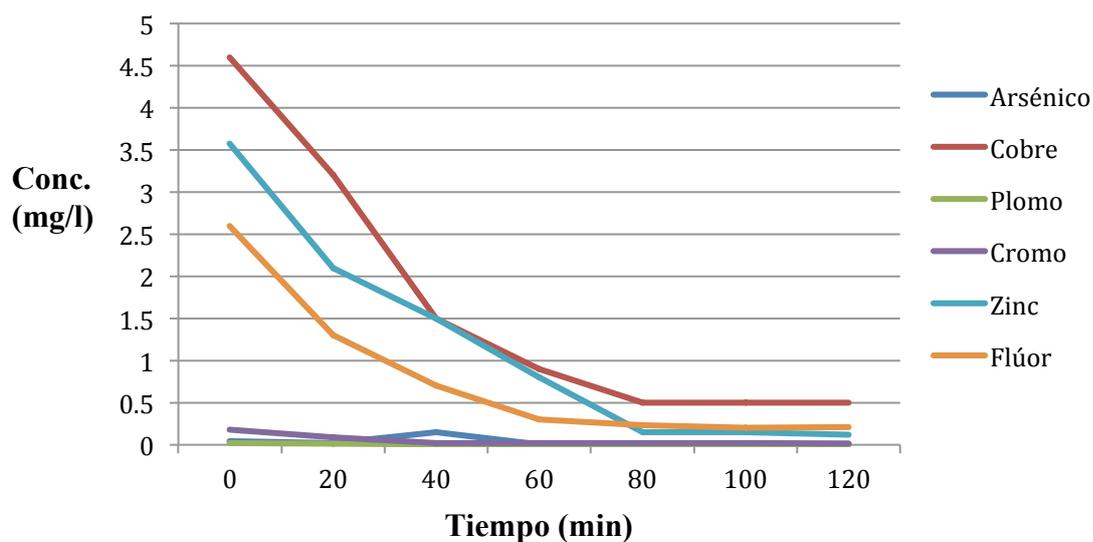
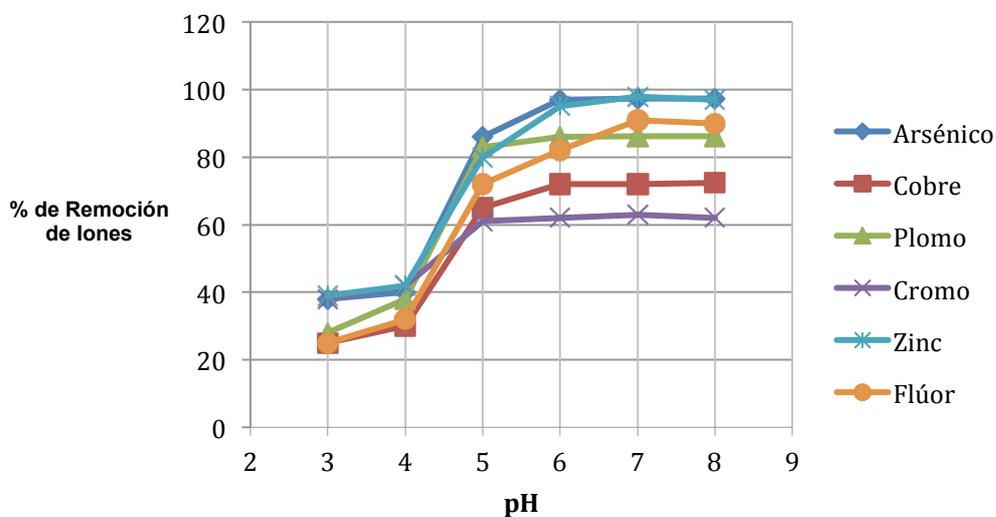


Tabla 10 Porcentajes de remoción de los iones As, Cu, Pb, Cr, Zn y F a diferente pH utilizando cáscara de naranja.

pH	3	4	5	6	7	8
Arsénico	38	40	86	97	97.3	97.3
Cobre	25	30	65	72	72.1	72.3
Plomo	28	38	83	86	86.1	86.2
Cromo	38	42	61	62	63	62
Zinc	39	42	80	95	98	97
Flúor	25	32	72	82	91	90

Fig. 7 Porcentajes de remoción en los iones As, Cu, Pb, Cr, Zn y F a distinto pH utilizando cáscara de naranja.



Estudio de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.

Por medio de las isothermas de Langmuir y Freundlich obtenidas con las diferentes pruebas de biosorción se obtuvo valores experimentales para determinar la concentración promedio de cada ion estudiado que puede adsorber un gramo de cáscara de naranja. Las isothermas de Langmuir se muestran en las figuras 8, 9, 10, 11, 12 y 13 mientras las isothermas de Freundlich se muestran en las figuras 14, 15, 16, 17, 18 y 19.

En la Tabla 11 se concentra los valores de parámetros y coeficientes de correlación para cada isoterma.

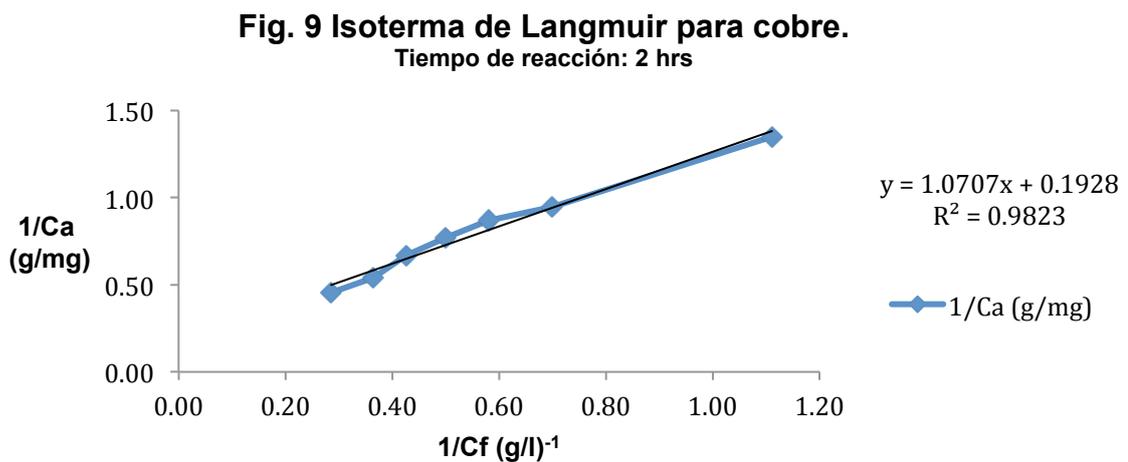
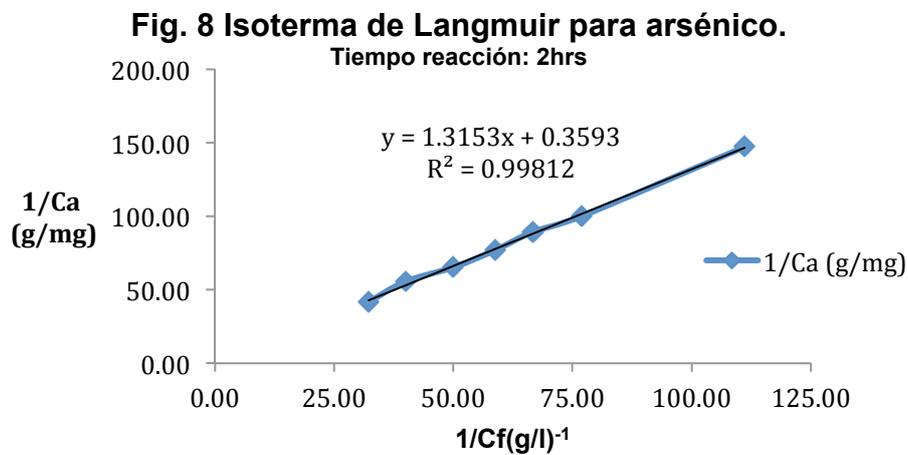


Fig. 10 Isotherma de Langmuir para plomo.
Tiempo de reacción: 2 hrs

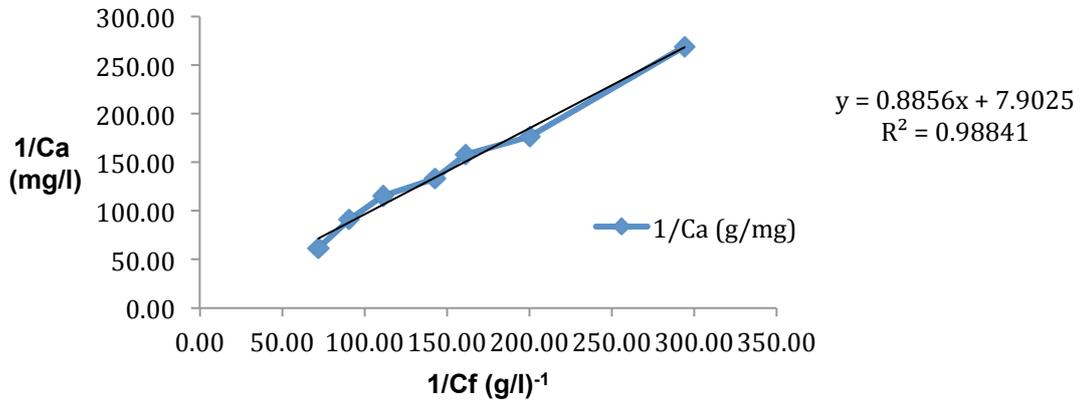


Fig. 11 Isotherma de Langmuir para zinc.
Tiempo de reacción: 2 hrs

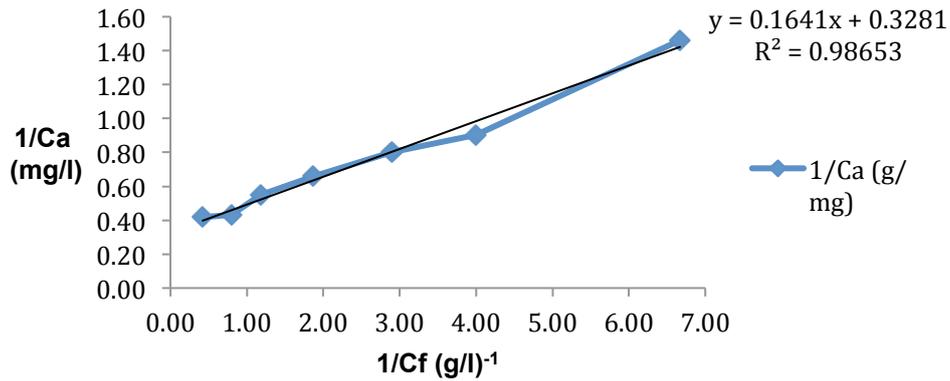


Fig. 12 Isotherma de Langmuir para flúor.
Tiempo de reacción: 2 hrs

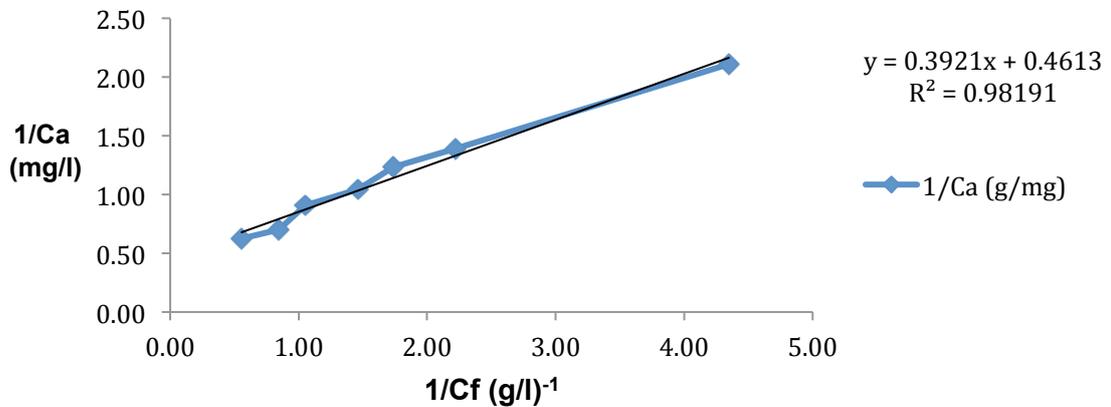


Fig 13. Isoterma de Langmuir para cromo.
 Tiempo de reacción: 2 hrs

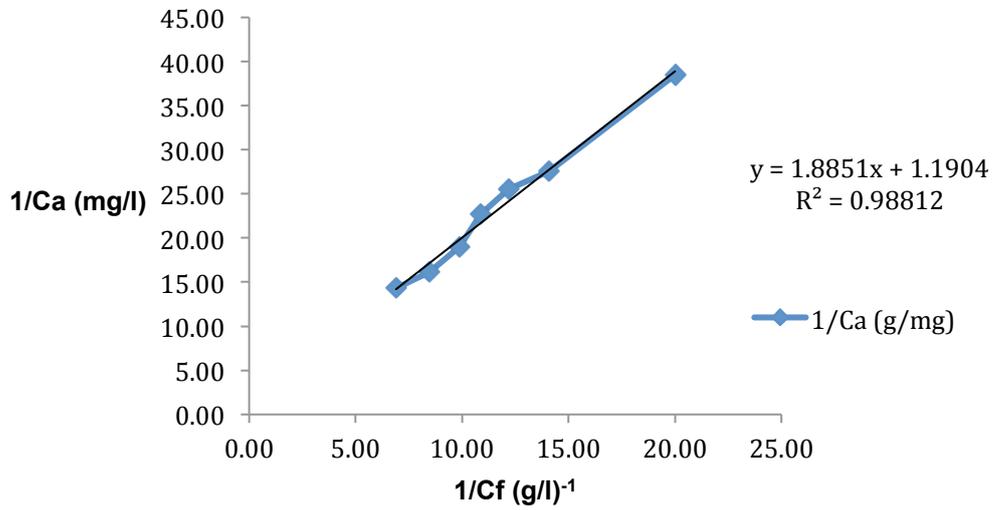


Fig. 14 Isoterma de Freundlich para arsénico.
 Tiempo reacción: 2hrs

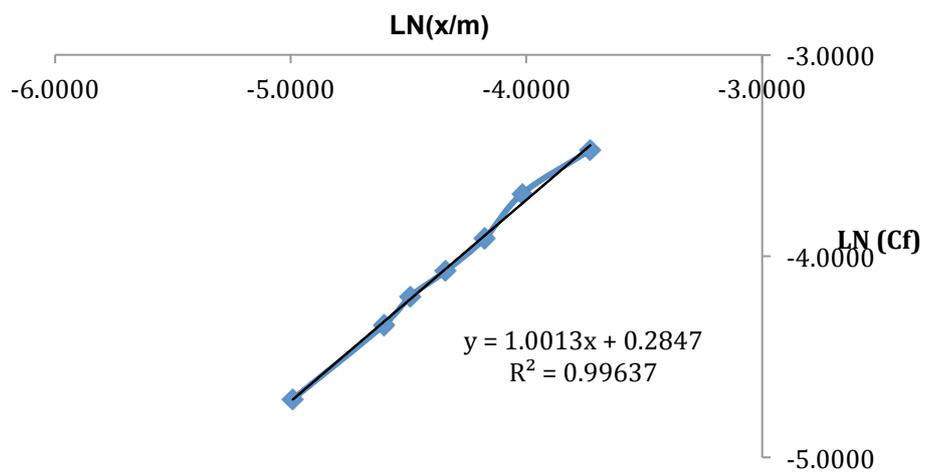


Fig. 15 Isoterma de Freundlich para cobre.
 Tiempo de reacción: 2 hrs

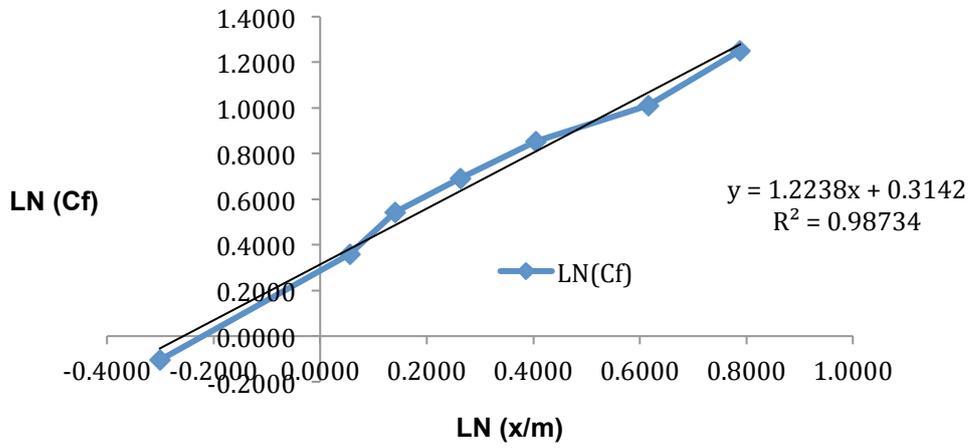
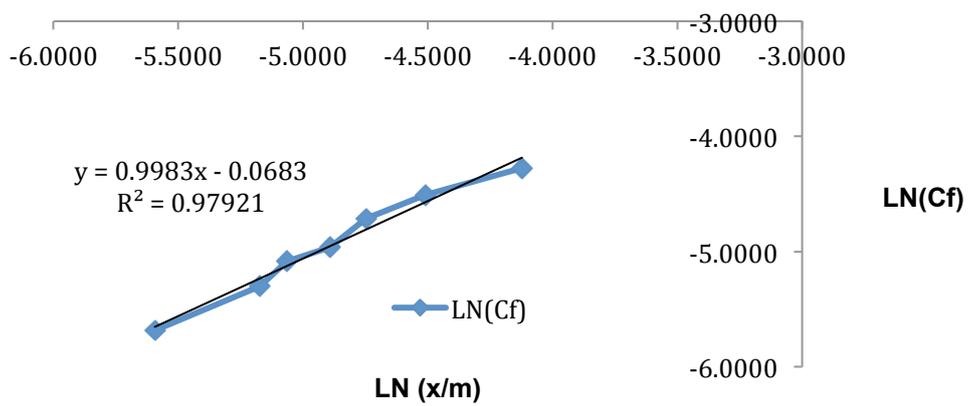
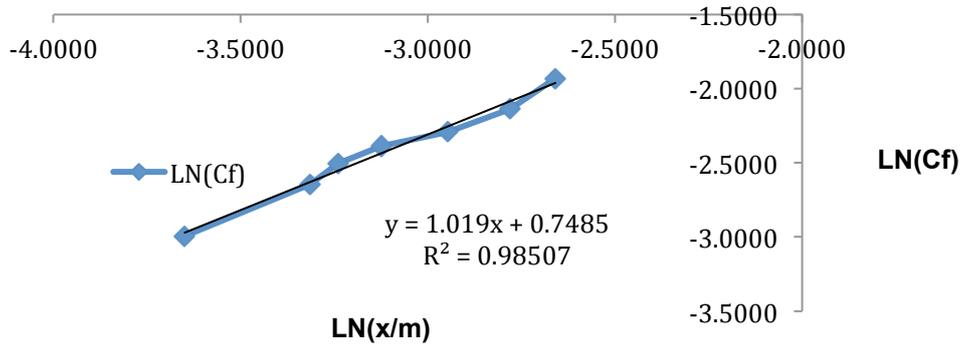


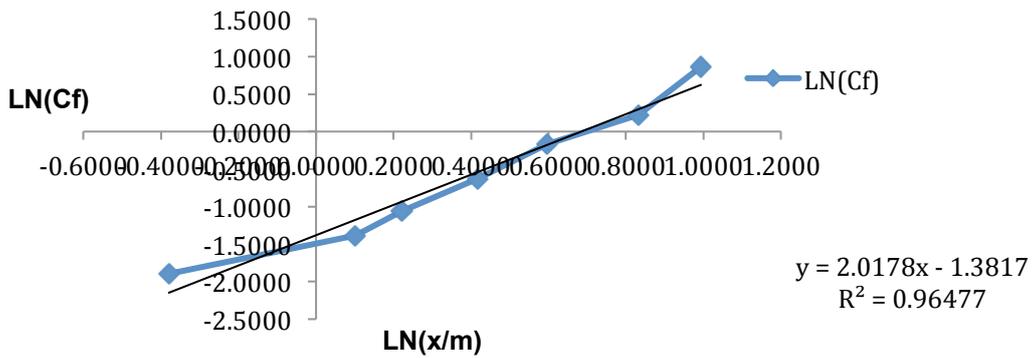
Fig. 16 Isoterma de Freundlich para plomo.
 Tiempo de reacción: 2 hrs



**Fig. 17 Isoterma de Freundlich para cromo.
Tiempo de reacción: 2 hrs**



**Fig. 18 Isoterma de Freundlich para zinc.
Tiempo de reacción: 2 hrs**



**Fig. 19 Isoterma de Freundlich para flúor.
Tiempo de reacción: 2 hrs**

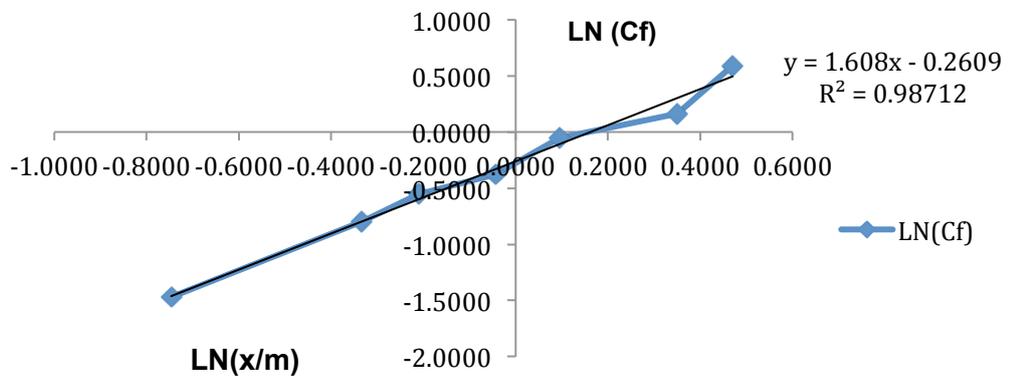


Tabla 11 Ecuaciones de Langmuir y Freundlich y sus valores de parámetros para los iones de As, Cu, Pb, Cr, Zn y F.

Ión	Langmuir				Freundlich			
	Ecuación	q_{max}	R^2	R_L	Ecuación	K	1/n	R^2
As	$Y = 1.3153x + 0.3593$	2.783	0.9981	0.9587	$Y = 1.0013x + 0.2847$	1.329	1.0013	0.9964
Cu	$Y = 1.0707x + 0.1928$	5.1867	0.9823	0.1785	$Y = 1.2238x + 0.3142$	1.369	1.2238	0.9873
Pb	$Y = 0.8856x + 7.9025$	0.1265	0.9884	0.9784	$Y = 0.9983x - 0.0683$	0.933	0.9983	0.9792
Cr	$Y = 1.8852x + 1.1904$	0.84	0.9881	0.8474	$Y = 1.019x + 0.7485$	2.113	1.019	0.9851
Zn	$Y = 0.1641x + 0.3281$	3.047	0.9865	0.2181	$Y = 2.0178x - 1.3817$	0.2511	2.0178	0.9648
F	$Y = 0.3921x + 0.4613$	2.167	0.9819	0.277	$Y = 1.608x - 0.2609$	0.764	1.608	0.9871

Biosorción de iones utilizando los flavonoides: naringina y hesperidina.

Se adquirieron dos flavonoides: naringina Identificación CAS 102-36-47-2 pureza del 90% fórmula $C_{15}H_{12}O_5$ y hesperidina CAS 520-26-5 pureza del 80% fórmula $C_{28}H_{34}O_{15}$, adquirido de los laboratorios Sigma Aldrich. La adquisición y prueba con estos dos flavonoides se debe a que constituye el 80% de la carga de flavonoides presentes en la cáscara de naranja [83] y se utilizaron con los iones el Cu, Pb para la naringina y Cu, Pb y Cr para la hesperidina. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 12 y 13.

Tabla 12 Resultados de la biosorción de los iones Cu y Pb por el flavonoide naringina.

Elemento	Concentración [mg/l]			% Remoción	Laboratorio
	Entrada	Salida	NOM-127-SSA1-1994		
Cu	11.03	0.14	2.0	99	UACH
Pb	0.101	0.013	0.01	87	UACH
Pb	0.101	0.015	0.01	85	UACH
Pb	0.181	ND	0.01	≈100	CIMAV

Tabla 13 Resultados de la biosorción de los iones Cu, Pb y Cr por el flavonoide hesperidina.

Elemento	Concentración [mg/l]			% Remoción	Laboratorio
	Entrada	Salida	NOM-127-SSA1-1994		
Pb	0.101	0.006	0.01	94	UACH
Pb	0.101	0.007	0.01	93	UACH
Pb	0.181	ND	0.01	≈100	CIMAV
Cu	11.8	0.176	2.0	96	CIMAV
Cr	0.47	ND	0.05	≈100	CIMAV

5.2 Biosorción de Iones Utilizando un Filtro Empacado con Cáscara de Naranja.

La novedad de trabajar con un nuevo material bioadsorbente, como es la cáscara de cítricos, nos llevó a desarrollar el diseño de un filtro. (Ver Patente en el Apéndice [A2]). El filtro para agua presenta características, que permiten la adecuada interacción de líquido a tratar con el elemento filtrante. Las Figuras de la 20 a la 22, muestran como está constituido el sistema de biofiltración con el cual se realizaron los experimentos.



Fig. 20 Filtro diseñado para el proceso de biosorción de los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn, utilizando la cáscara de naranja como bioadsorbente.



Fig. 21 Detalle de la malla separadora empleada para soportar el material adsorbente.



Fig. 22 Banco de filtros para su operación en serie o en paralelo.

El sistema de filtración diseñado está constituido por cámaras de separación, ver la Fig. 21, las cuales permiten disponer de arreglos por zonas de filtración y premezclado. En las pruebas realizadas, el arreglo de estas cámaras, se considero tres cámaras de filtración y tres de mezclado.

El elemento filtrante.

El material biológico utilizado en el biofiltro, está conformado con una base de cáscara de cítricos, su acción es gobernada por la presencia e interacción de los flavonoides y su natural estructura porosa. Los flavonoides poseen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio del intercambio iónico, según se demuestra en los resultados del laboratorio virtual. En consecuencia purifican el agua, de estos radicales, que pasa a través de dicho filtro. El sistema prueba ser capaz del retiro de elementos tóxicos presentes en el agua estudiada, ya que puede capturar el flúor, arsénico, plomo, cobre, cromo y zinc. Así también se realizó la simulación, de su habilidad quelante, para materiales de alto valor agregado como el platino y el paladio.

El procedimiento para la preparación del híbrido biológico, se describe en su patente [Apéndice A3].

El material filtrante se almacenó bajo condiciones libres de humedad. Se realizaron prácticas con materiales almacenados, por un periodo máximo de 2 años, sin que se observara merma o cambio en su capacidad y propiedades.

Resultados obtenidos en la remoción de los elementos estudiados.

Para probar las propiedades de membrana filtrante y quelantes, se realizaron prácticas experimentales, de nuestro material en el laboratorio. Se inició con el flúor, para lo cual se consideró la tomas de muestras de un pozo de la red de suministro de agua. Y para el caso de otros elementos tóxicos, para observar el efecto específico, se hizo la preparación artificial del agua a tratar.

Remoción de flúor presente en una fuente natural de agua potable.

Se inicio la fase experimental respecto a la habilidad, de nuestro sistema, para retener al flúor. Este por ser un elemento presente en los acuíferos de la localidad. Por lo que se eligió una fuente de suministro, que rebasara la concentración máxima permitida, para realizar las pruebas. La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 señala una concentración máxima de 1.5 mg/l, mientras el agua estudiada tenía una concentración aproximada de 2.6 mg/l.

A continuación se muestra en la Tabla 14, los resultados antes y después del proceso de bioadsorción que se lleva a cabo en el biofiltro.

El método de laboratorio aplicado fue principalmente el uso de ion Selectivo, con un equipo marca Orión modelo 720-A, bajo el método S.M. 4500-F que marca el Standard Methods, pero también se aplico el método de colorimetría, Método SPADNS 4500-F⁻D

Tabla 14 Datos de entrada y salida de la concentración de flúor.

Concentración [mg/l]		Método de Laboratorio	% de remoción
Entrada	Salida		
2.68	0.811	Método S.M. 4500-F-C-1998	70
2.378	0.811	Método SPADNS 4500-F D	66
2.5	0.226	Método S.M. 4500-F-C-1998	91

Remoción de As, Cu, Cr, Pb y Zn de afluentes de agua preparada artificialmente.

Con el objetivo de medir la habilidad del material filtrante, para probar la capacidad de quelación, que posee para la captura de estos elementos tóxicos, se prepararon afluentes individuales con la presencia de los iones anteriormente descritos[82].

Los equipos utilizados para el análisis, de las concentraciones de entrada y salida de los metales, en las muestras de agua preparadas fueron:

- Un espectro fotómetro de Absorción Atómica, Marca Perkin Elmer, modelo Aanalist-200
- Un espectro fotómetro de Absorción Atómica Marca Perkin Elmer modelo 3110
- Un generador de Hidruros Perkin Elmer FIMS-100

En la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos antes y después de que hace pasar un afluente de agua artificialmente preparada por el biofiltro.

Tabla 15 Resultados de entrada y salida en el biofiltro de arsénico, cobre, plomo, cromo y zinc de un afluente preparado artificialmente.

Elemento	Concentración [mg/l]		% de remoción	NOM-127-SSA1-1994
	Entrada	Salida		
As	0.043	< 0.001	100	0.05
Cu	4.5	1.25	72	2.0
Pb	0.022	0.003	86	0.01
Cr	0.180	0.069	62	0.05
Zn	3.57	<0.10	100	5.0

5.3 Resultados en el laboratorio virtual.

El laboratorio virtual ofrece una enorme variedad de análisis, a través del programa Gaussian 03, que es un sistema de programas desarrollados para realizar una variedad de cálculos semiempíricos y ab initio [85] como son:

- Estructura y energía molecular
- Estructura y energía en estados de transición
- Frecuencias vibracionales
- Espectros infrarrojos
- Propiedades termoquímicas
- Energías de enlace y reacción
- Orbitales moleculares
- Cargas atómicas
- Momentos multipolares
- Afinidades electrónicas y potencial de ionización
- Polarizabilidades e Hiperpolarizabilidades

El sistema coordinado por el programa Gaussian continua creciendo en su base de programas, a través de la colaboración de investigadores que ofrecen nuevos algoritmos de cálculo y modelos matemáticos “Funcionales” más eficientes y/o para la predicción de otras propiedades moleculares.

Es por lo tanto; pertinente resaltar el interés de predecir las características, que los flavonoides le confieren al material filtrante, respecto a la cualidad de formar complejos con los elementos tóxicos no deseados en agua para consumo humano. Como parte de los resultados del Laboratorio Virtual, en los Apéndices A5, A6, se presenta dos artículos, producto de la caracterización de los flavonoides de interés con esta herramienta. En esta sección de la tesis se presentan parcialmente estos, solo aquellos que ofrecen el sustento a nuestra hipótesis y transcendencia al objetivo de nuestra investigación.

Teniendo en consideración, lo expuesto se presentan los resultados obtenidos, a través de la infraestructura y colaboración, del laboratorio de química computacional (nanocosmos del CIMAV). Las simulaciones se realizaron con el software Gaussian 03, a través de su interfase gráfica Gauss 3.0, eligiéndose cuatro flavonoides: rutin, morin, naringina y hesperidina. Los dos últimos se eligen por ser flavonoides presentes en la cascara de naranja sin referencias anteriores y de particular interés por sus propiedades. Los dos últimos en particular se probaron experimentalmente, tanto por su uso directo (Tablas 12 y 13) como por el propio prototipo (Tabla 15).

La estructura molecular del flavonoide, aplicando la Teoría Funcional de Densidad (DFT) (por sus siglas en inglés); representado actualmente como M05-2X para establecer:

- La nomenclatura, asignación de su nomenclatura química y un número de identificación. Este, asignado de manera automática por el software, en base al nombre de la molécula.
- Las Distancias de enlace entre átomos que le constituyen.
- Los ángulos de enlace entre átomos que le constituyen.

Al respecto se muestran las estructuras moleculares de los flavonoides elegidos: rutin, naringina y hesperidina Ver Figuras 23, 24 y 25.

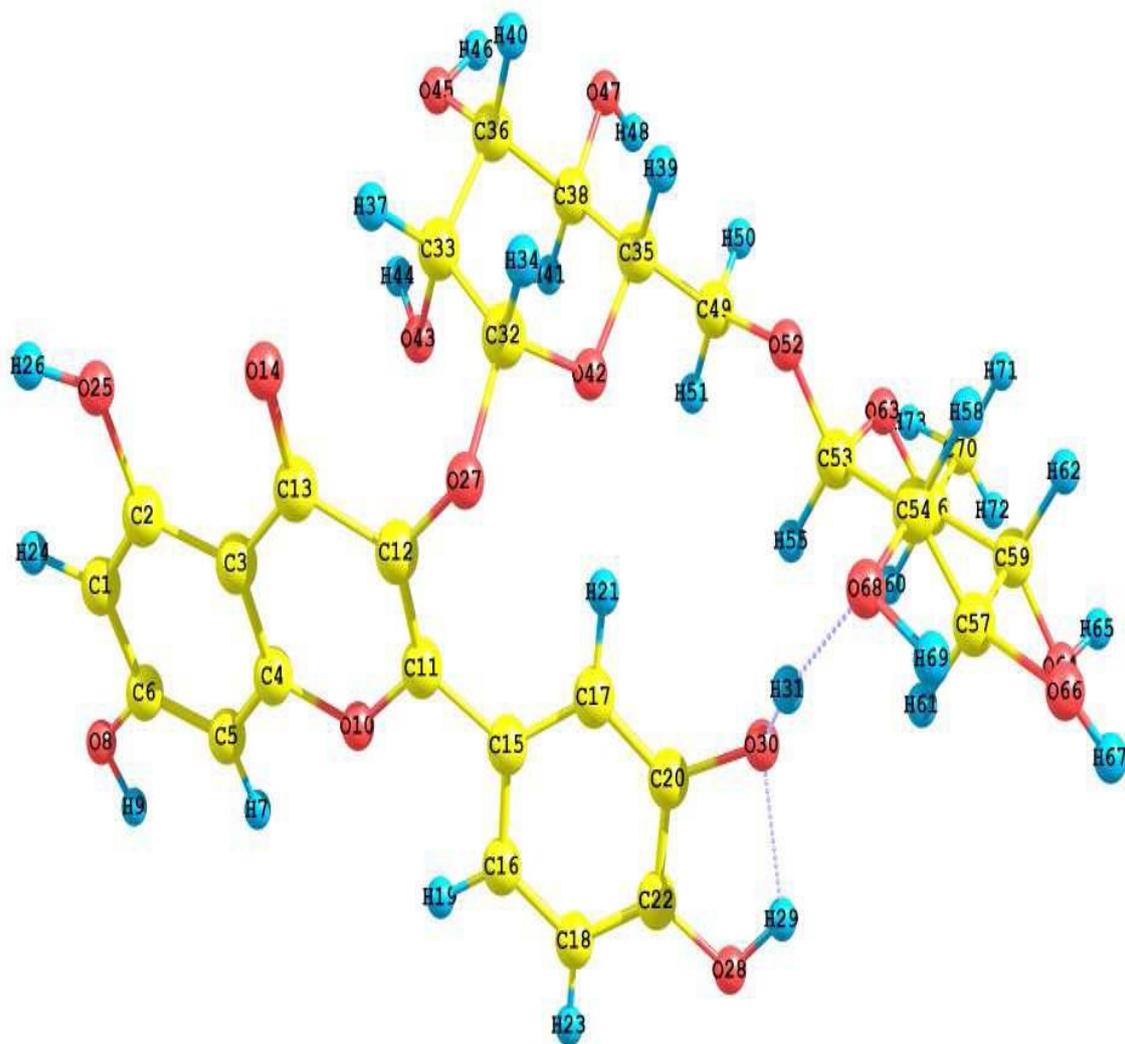


Fig. 23 Nomenclatura: etiquetado de átomos en la molécula del rutin.

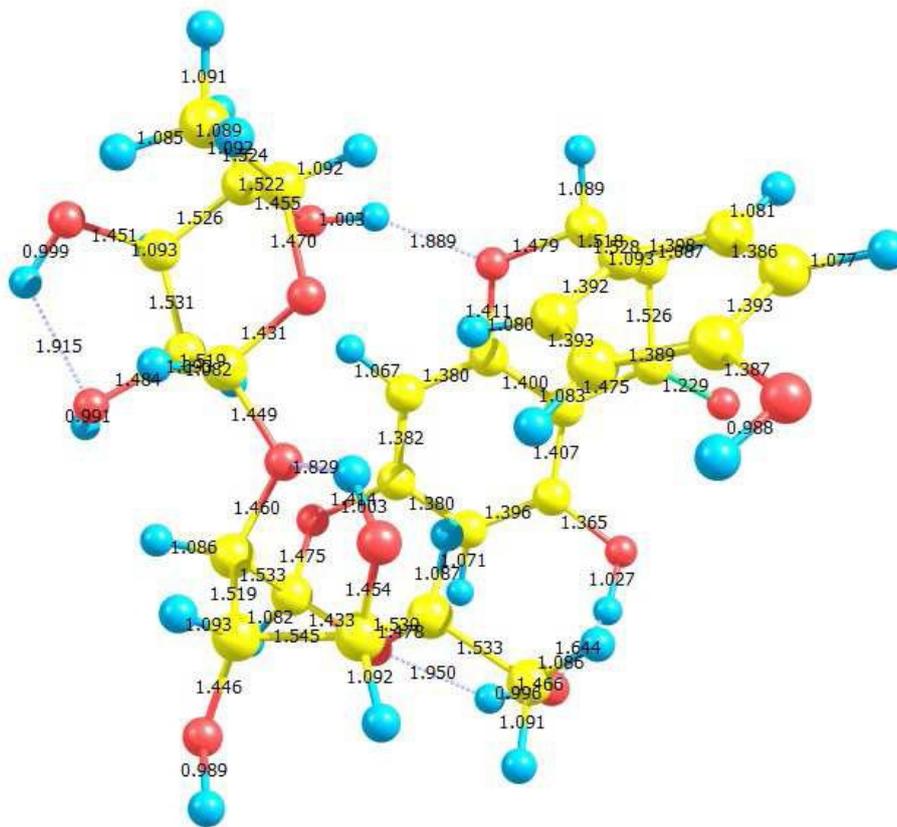


Fig. 24 Distancias de enlaces interatómicos, en angstrom Å, entre los átomos del naringina.

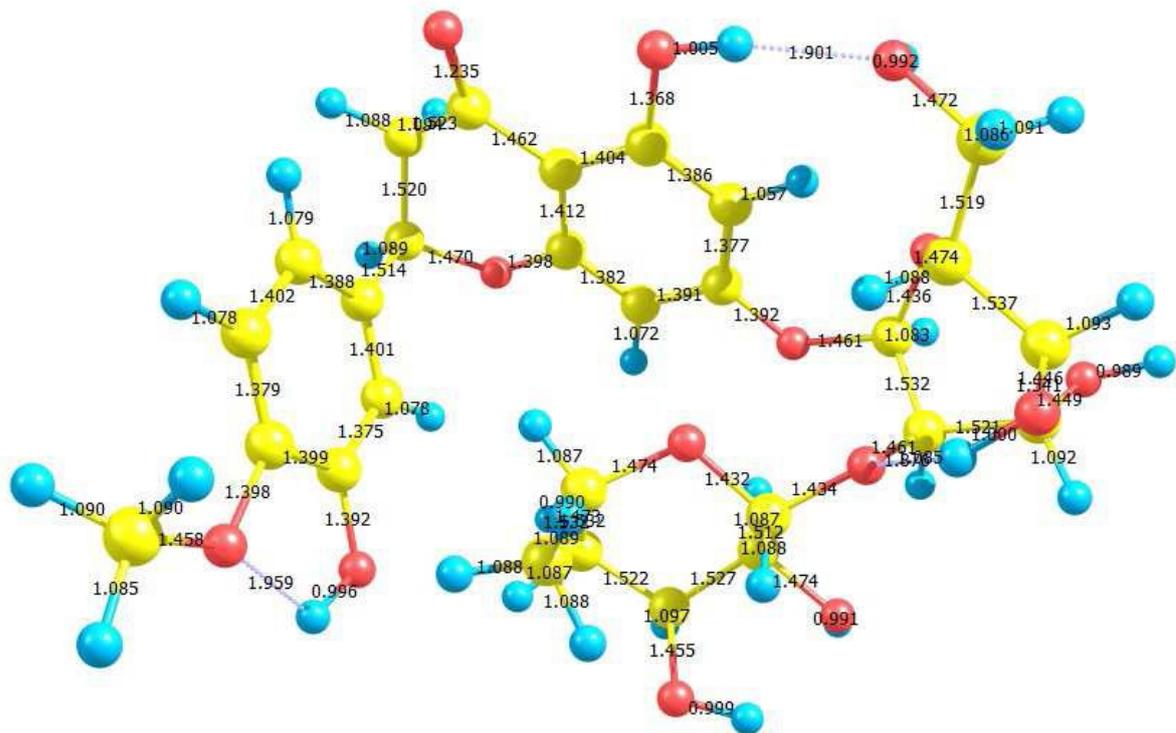


Fig. 25 Distancias de enlaces interatómicos, en angstrom Å, entre los átomos del flavonoide hesperidina.

LA ENERGÍA LIBRE DE SOLVATACIÓN;

Señala su facilidad de interactuar con un solvente, proceso mediante el cual un ión o molécula es rodeado por las moléculas de un solvente, que para nuestro caso es el agua. Habilidad que se verifica experimentalmente para el caso del naringina y hesperidina (ver Tabla 12 y 13)

Para el caso de los flavonoides rutin y morin, se realiza la predicción de la solubilidad de la molécula, con particular interés de ser soluble en agua. Para lo cual se predice al energía libre de solvatación, $\Delta G(\text{solv})$, que es una buena aproximación al índice de solubilidad. En este sentido se interpreta, que el signo negativo y con una magnitud mayor es indicativo de su mayor solubilidad. La predicción señala un $\Delta G(\text{solv})$ de -49.42 y -36.41 [Kcal/mol] respectivamente para el rutin y morin.

Para los valores de la energía libre de solvatación de los flavonoides rutin y morin, en otros solventes, calculado con el modelo químico o funcional: M05-2X/6-31+G(d, p), se sugiere consultar los Apéndice 5 y 6. La simulación señala una amplia solubilidad en solventes polares, como el agua, que demostró ser útil para limpieza de agua debido a la facilidad de formar complejos, con átomos de metales pesados.

ORBITALES HOMO Y LUMO:

El cálculo DFT de los orbitales ocupados en la banda de valencia HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals) y los orbitales desocupados en la banda de conducción LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Nos permiten considerar los sitios de ataque electrofílico o nucleofílico. A continuación se muestran la representación de estos orbitales, HOMO y LUMO, para los flavonoides elegidos: rutin, morin, naringina y hesperidina calculados con el modelo químico M05-2X/6-31+G.

Para lo cual se utilizan las funciones condensadas de Fukui calculadas con la ayuda del AOMix software; que hace cálculos de la molécula respecto a su energía nucleofílica y electrofílica [86]. Ver las Figuras de la 26 a la 32.

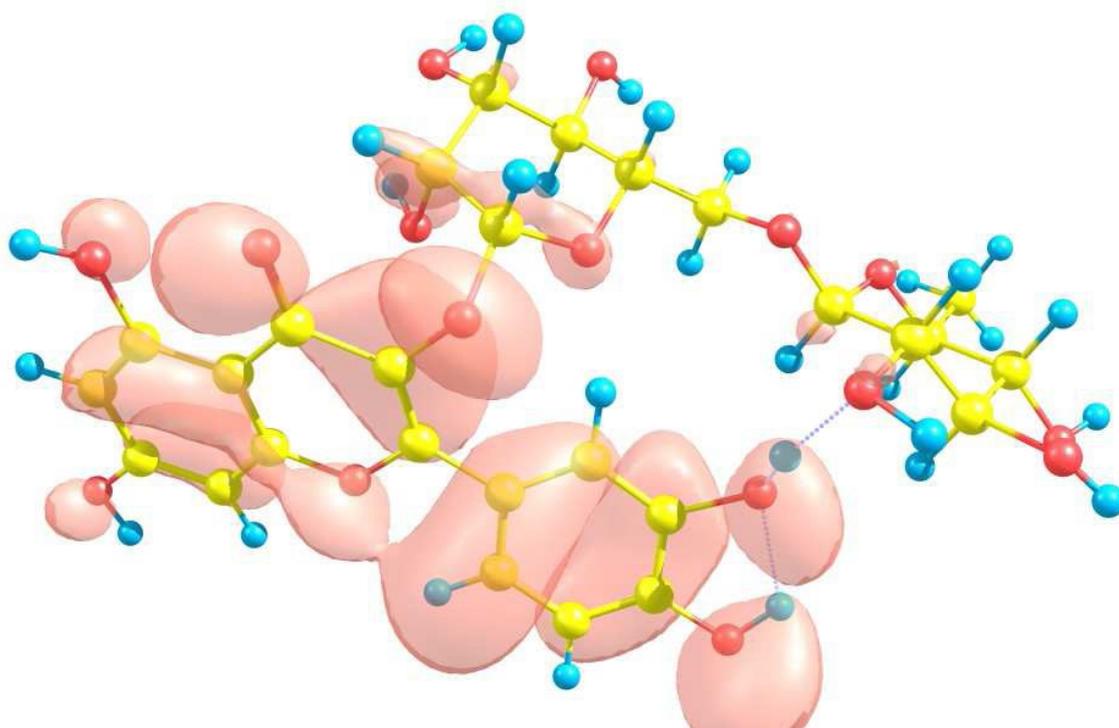


Fig. 26 Orbitales ocupados en la banda de valencia (HOMO) en el rutin.

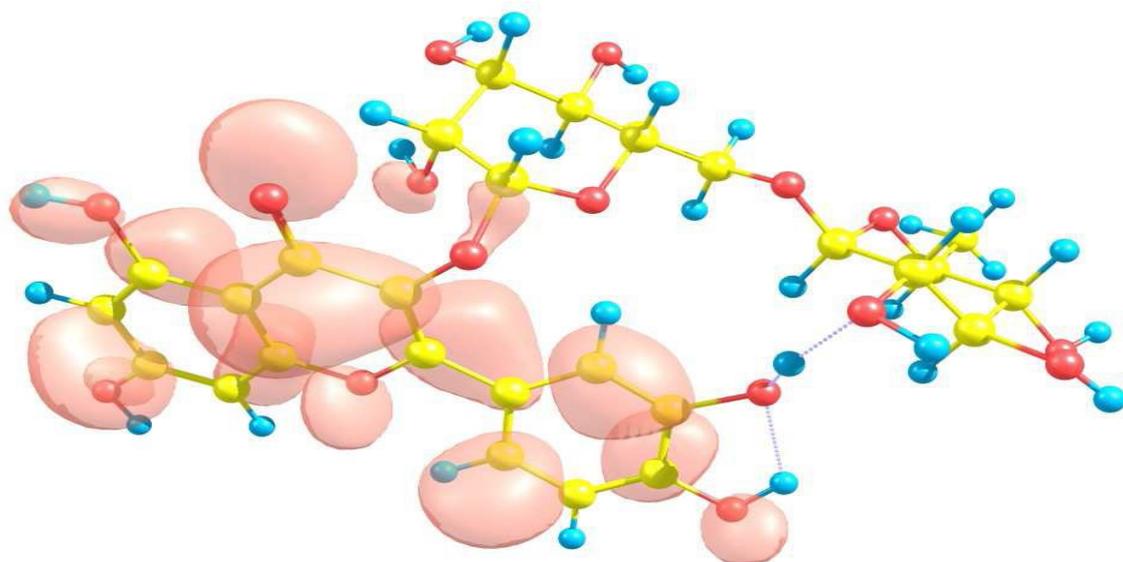


Fig. 27 Orbitales desocupados en la banda de conducción (LUMO) en el rutin.

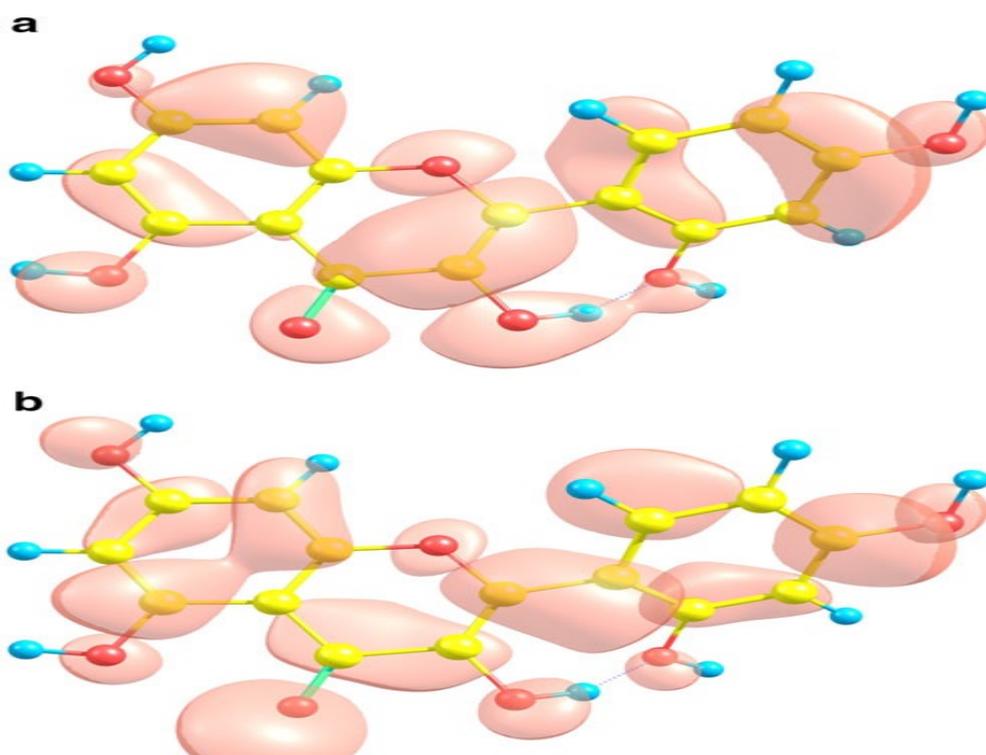


Fig. 28 Orbitales ocupados en la banda de valencia (HOMO), (B) Orbitales desocupados en la banda de conducción (LUMO) del morin.

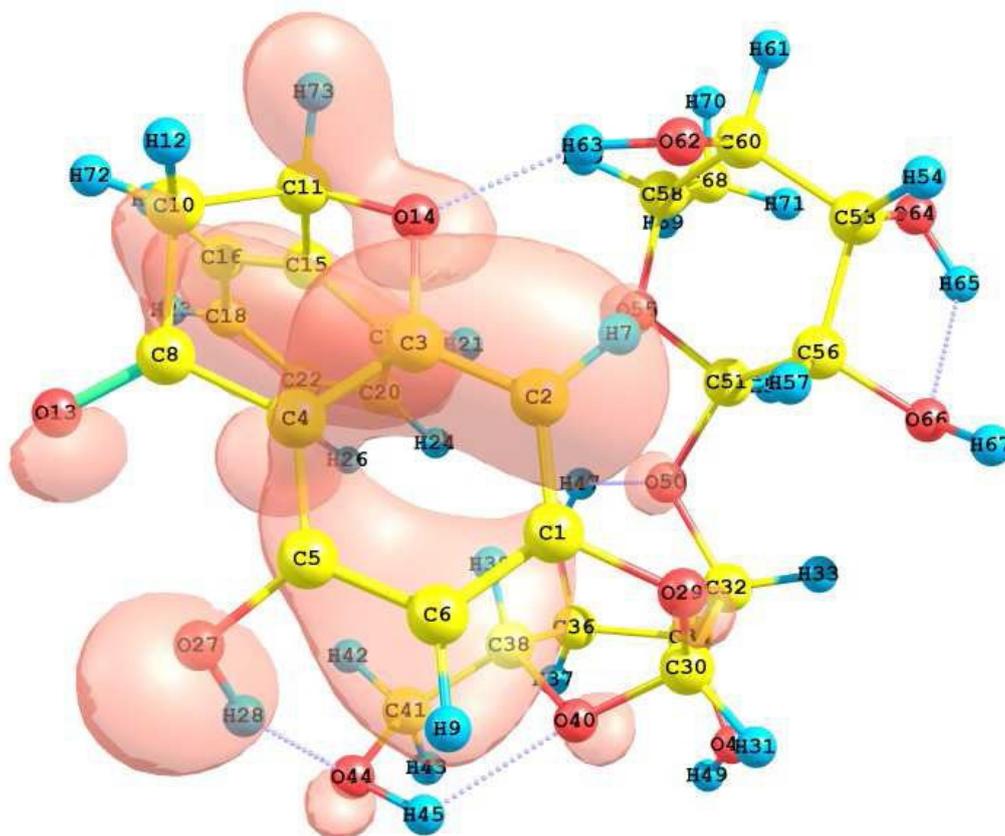


Fig. 29 Orbitales ocupados en la banda de valencia (HOMO) en la naringina.

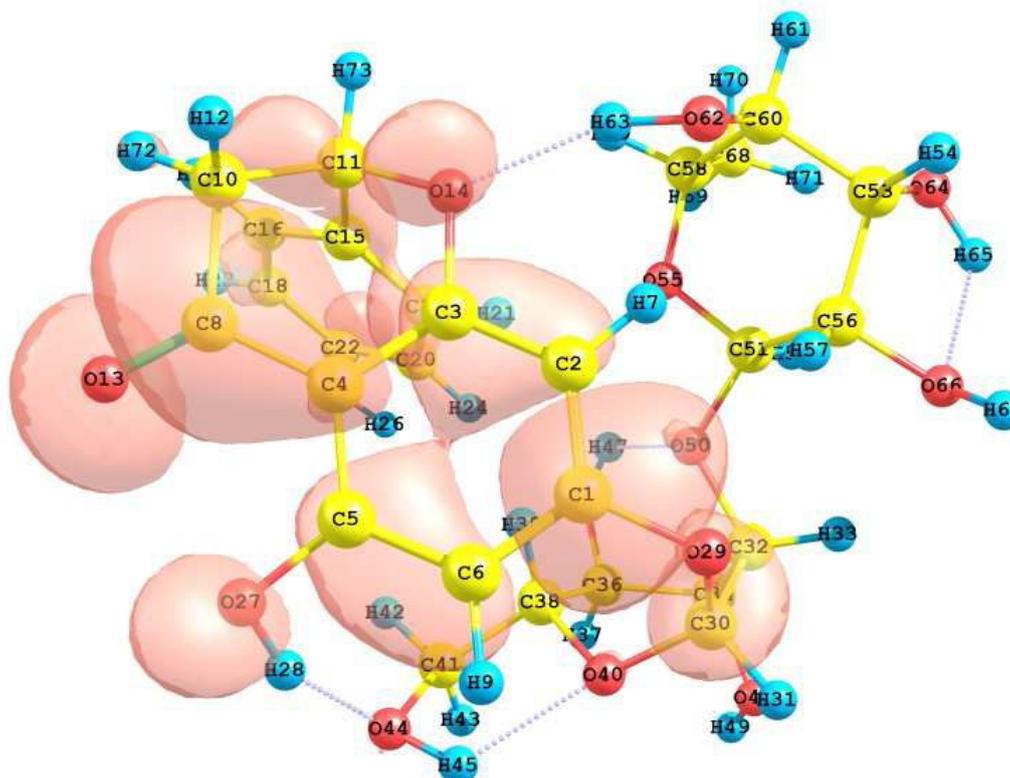


Fig. 30 Orbitales desocupados en la banda de conducción (LUMO) en la naringina.

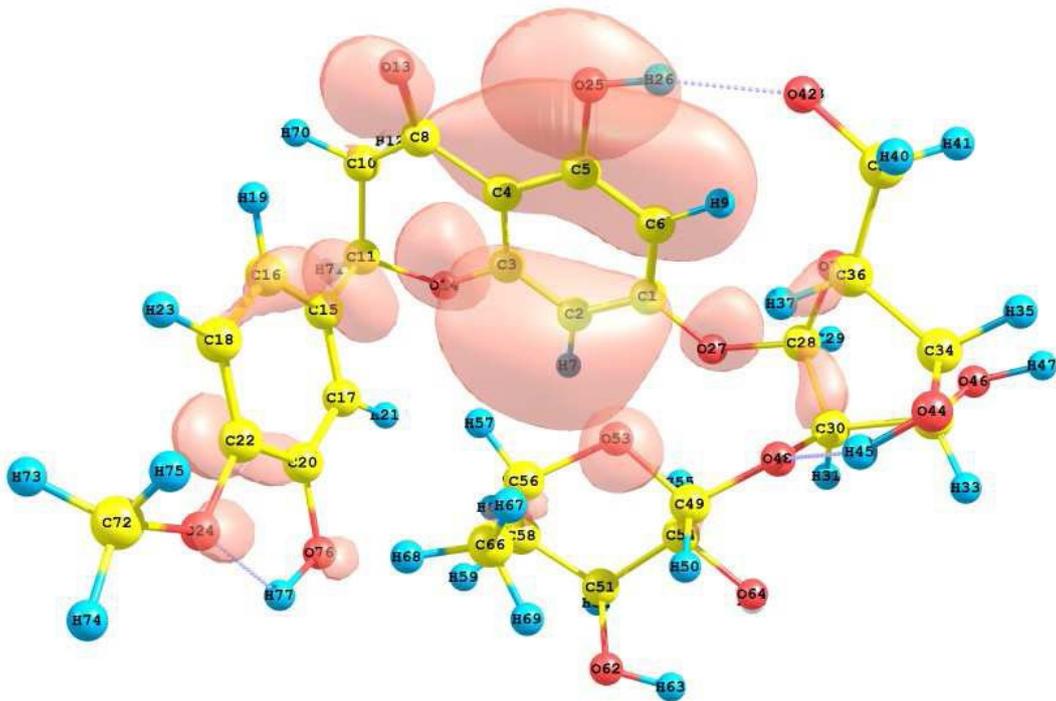


Fig. 31 Orbitales ocupados en la banda de valencia (HOMO) en la hesperidina.

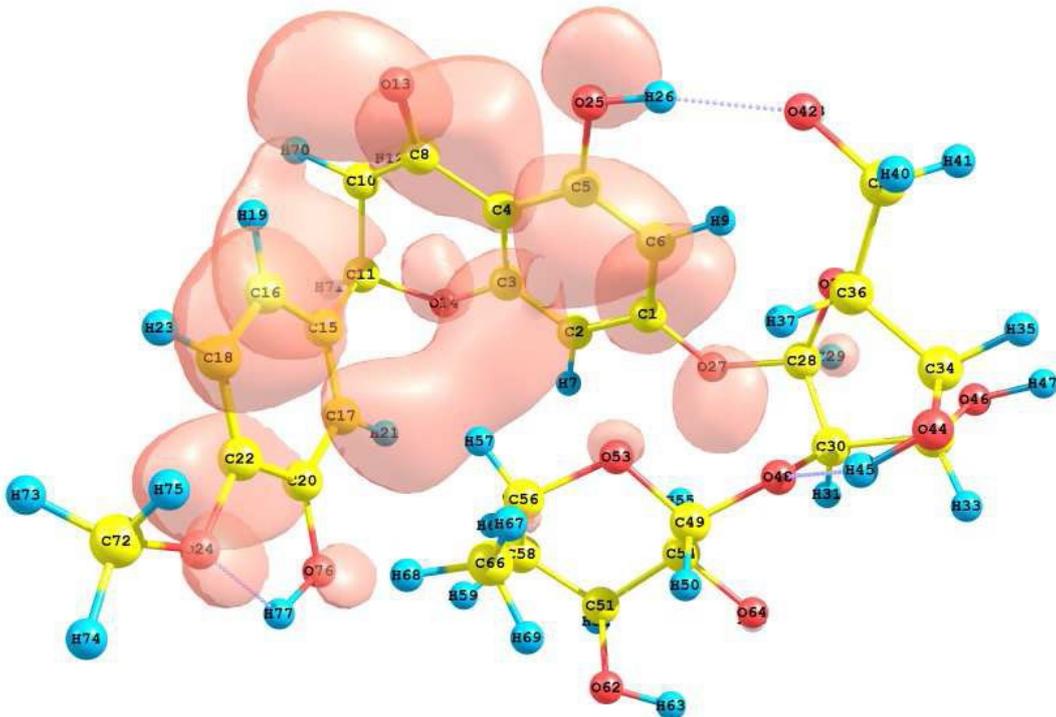


Fig. 32 Orbitales desocupados en la banda de conducción (LUMO) en la hesperidina.

5.3.1 Formación de complejos moleculares de los flavonoides morin, naringina y hesperidina con diferentes iones.

Por medio del laboratorio virtual, a través de los orbitales HOMO - LUMO, expresados por las figuras de Fukui (Figuras 26-32), definidas por el momento dipolar y polarizabilidad de la molécula. Se localizan las zonas de ataque electro y nucleofílico, que definen la capacidad de los Flavonoides estudiados para la formación de complejos que a continuación se presentan:

- Complejos formados con morin y los elementos Pt, Pd y Zn
- Complejos formados con naringina y los elementos Cu, Cr y Pb
- Complejos formados con hesperidina y los elementos Cu, Cr y Pb

Aquí cabe establecer que de las propiedades electrónicas como energía total E , Momento dipolar μ , y la polarización isotrópica α ; fueron calculadas con el potencial del Hidrogeno más ácido (pKa). Con la finalidad de entender la habilidad del Flavonoide para acomplejar iones de valencia positiva, como son todos los elementos metálicos de interés, determinado a través del procedimiento implementado en el programa MOPAC 2009 [87].

Complejos moleculares formados con morin y los elementos Pt, Pd y Zn

A continuación se muestran las representaciones de las estructuras moleculares del morin al capturar los elementos Pt, Pd y Zn. Ver Figuras 33, 34 y 35.

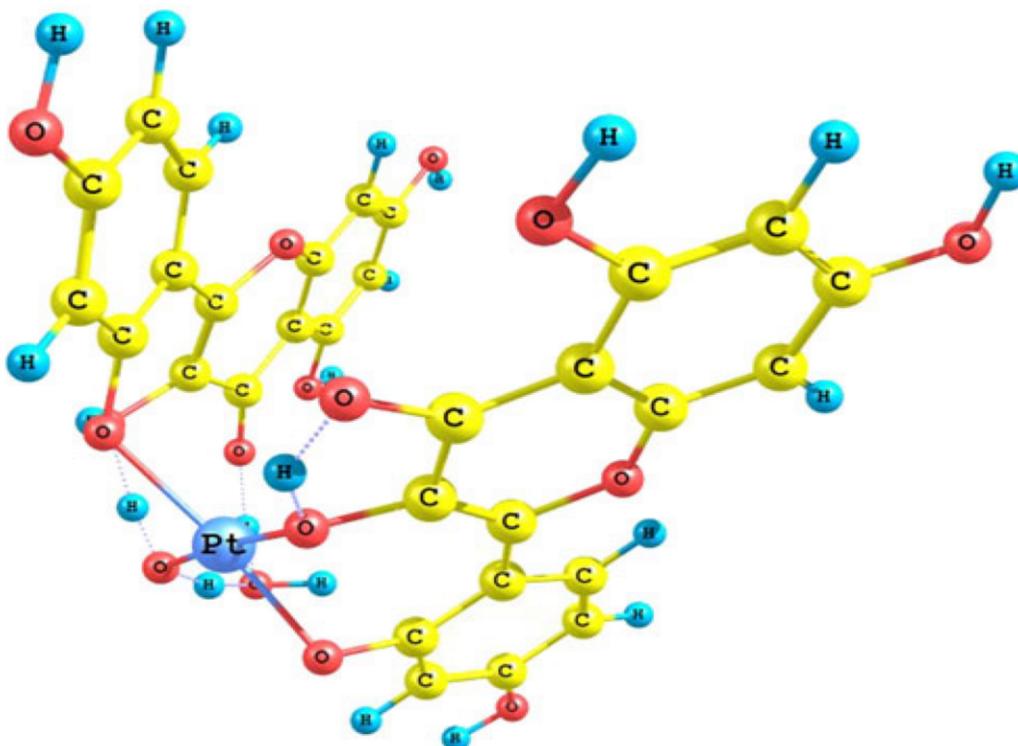


Fig. 33 Estructura molecular del complejo morin y Pt (II).

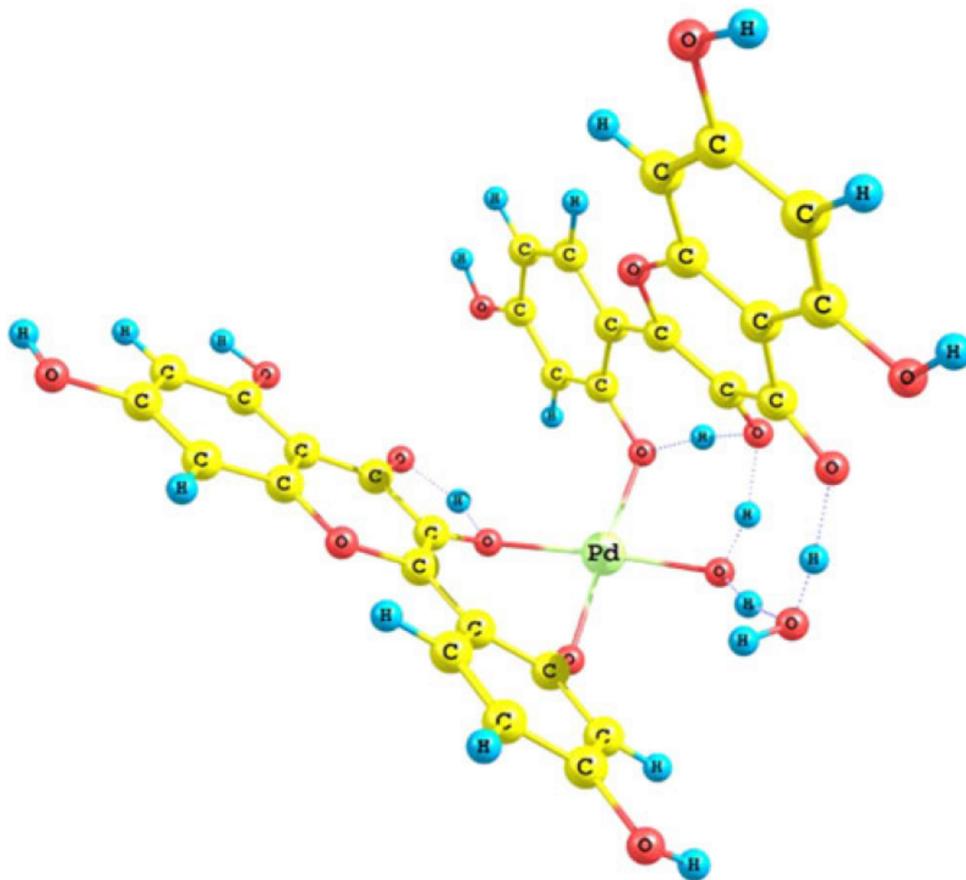


Fig. 34 Estructura molecular del complejo morin y Pd (II).

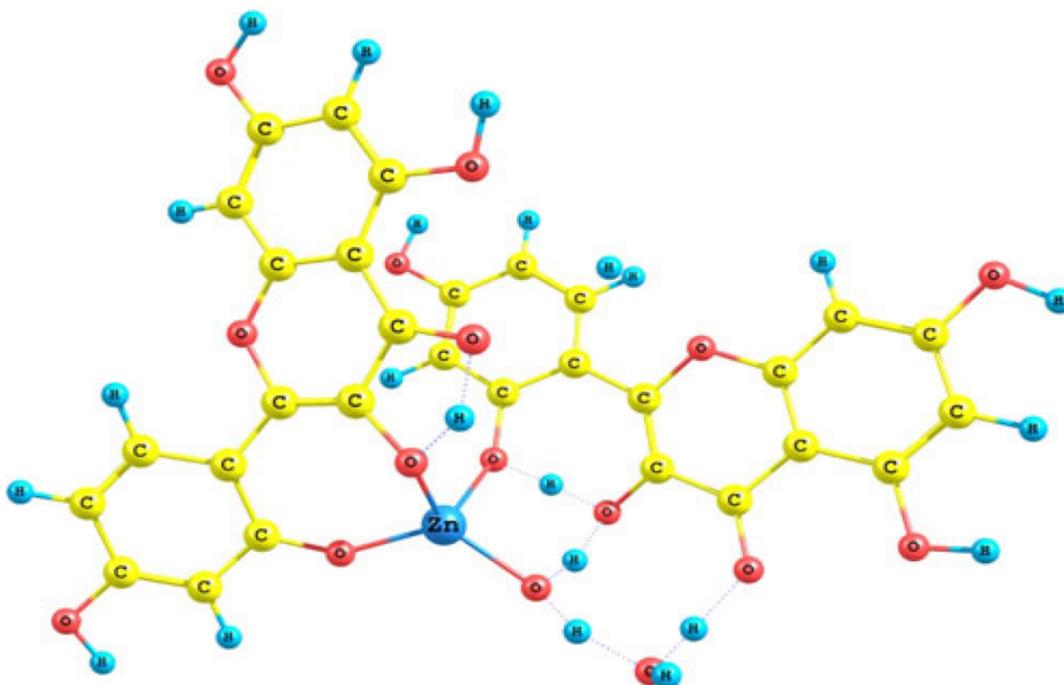


Fig. 35 Estructura molecular del complejo morin y Zn (II).

Complejos moleculares formados con naringina y los elementos Cu, Cr y Pb.

A continuación se muestran las Figuras 36, 37 y 38 de las estructuras moleculares de la naringina, al capturar los elementos Cu, Cr y Pb.

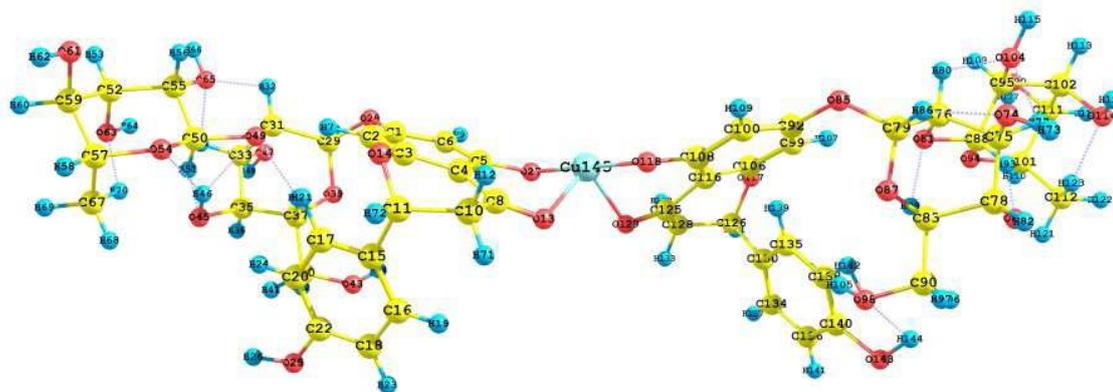


Fig. 36 Estructura molecular de complejo naringina y Cu (II).

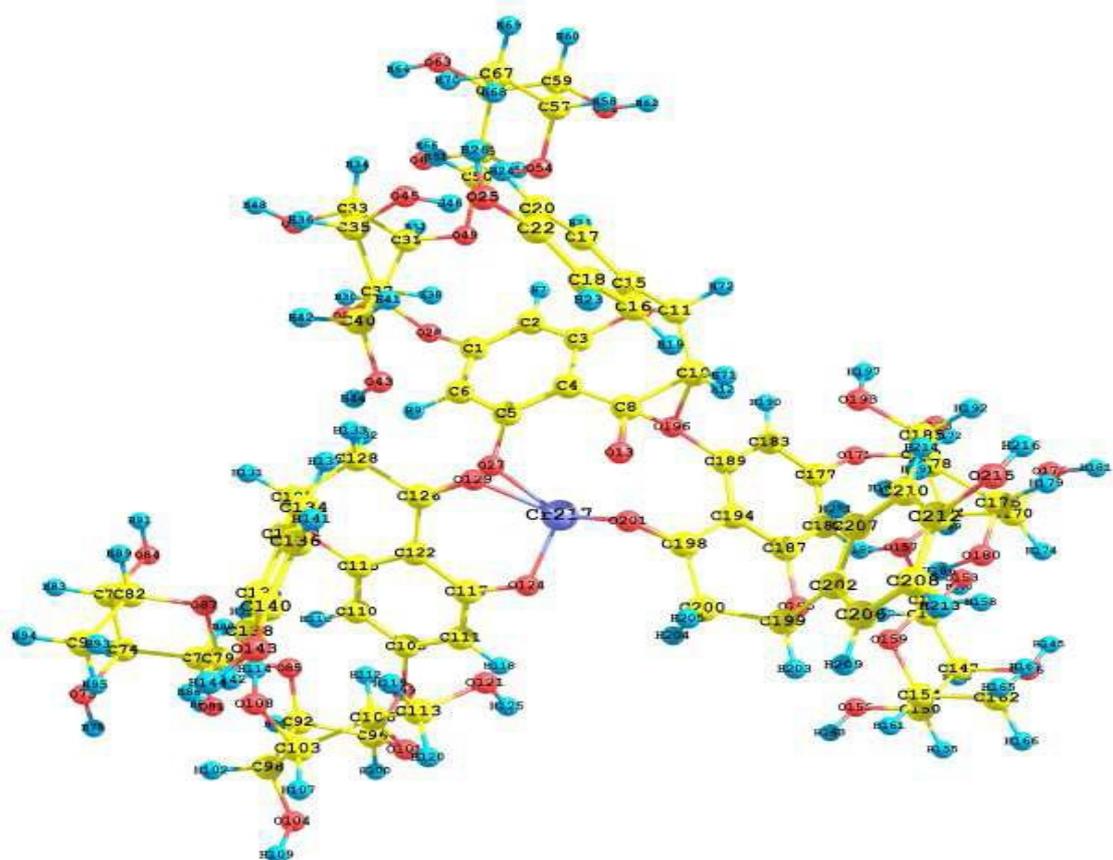


Fig. 37 Estructura molecular del complejo del naringina con el Cr (III)

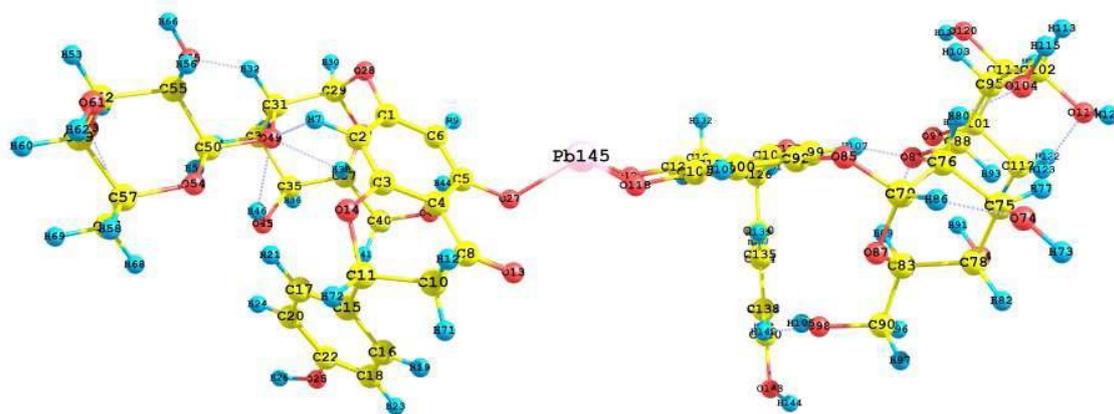


Fig. 38 Complejo de la naringina con Pb (II).

Complejos moleculares formados con hesperidina y los elementos Cu, Cr y Pb.

A continuación se muestran las Figuras 39, 40 y 41 de las estructuras moleculares de la hesperidina al capturarlos elementos Cu, Cr y Pb.

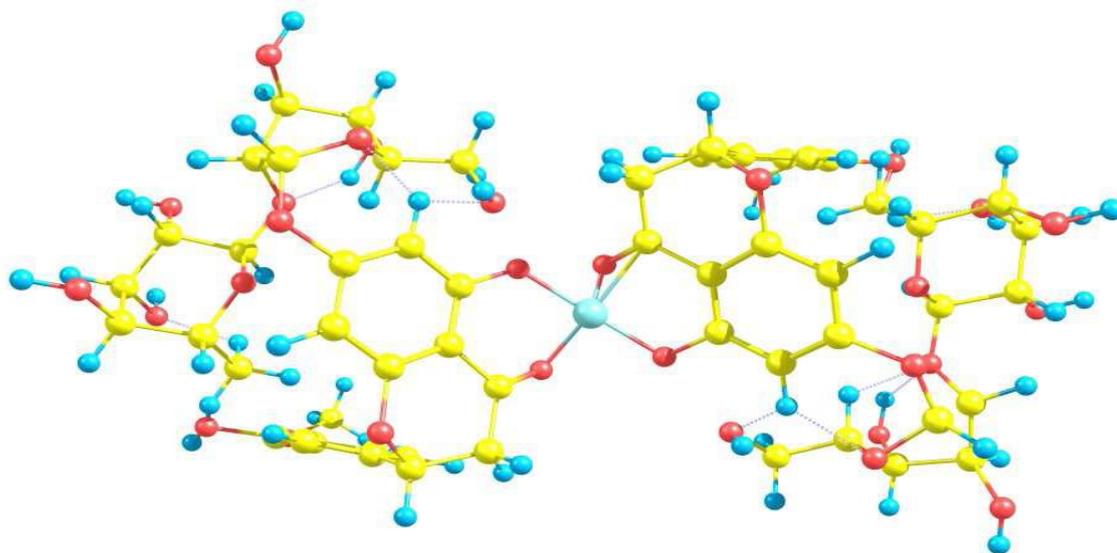


Fig. 39 Complejo de la hesperidina con el Cu (II).

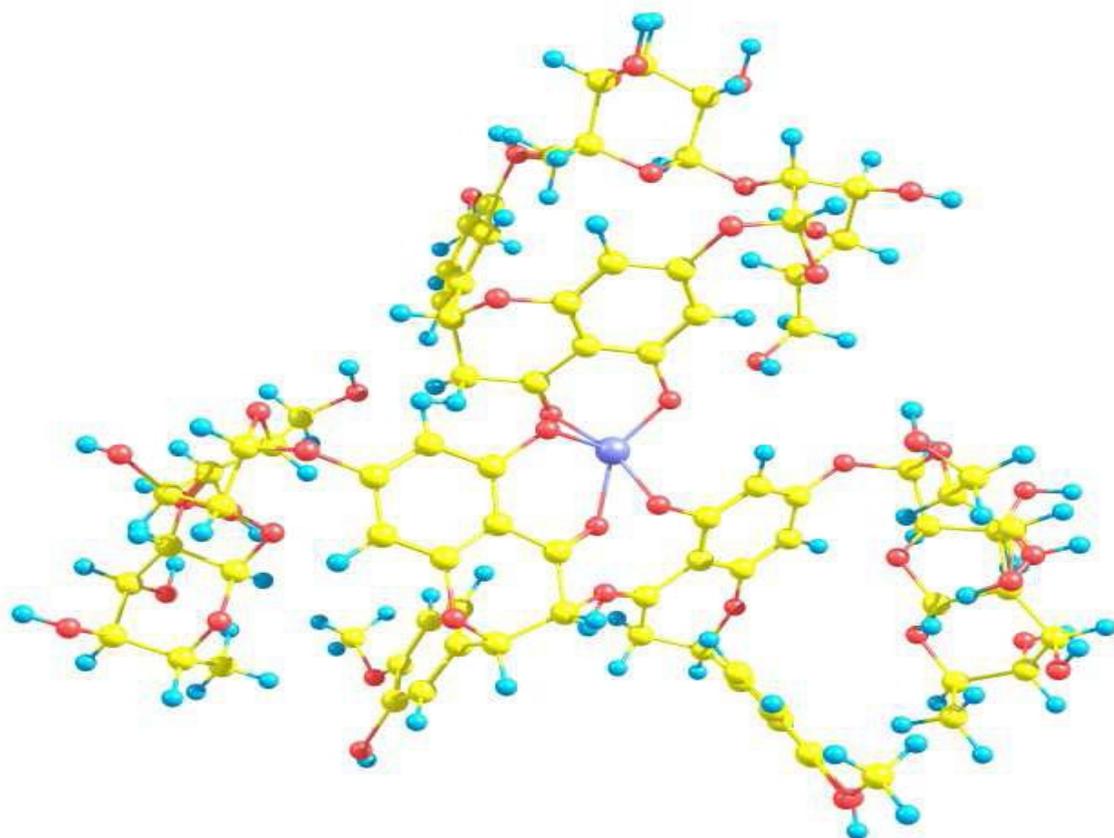


Fig. 40 Complejo del hesperidina con el Cr (III).

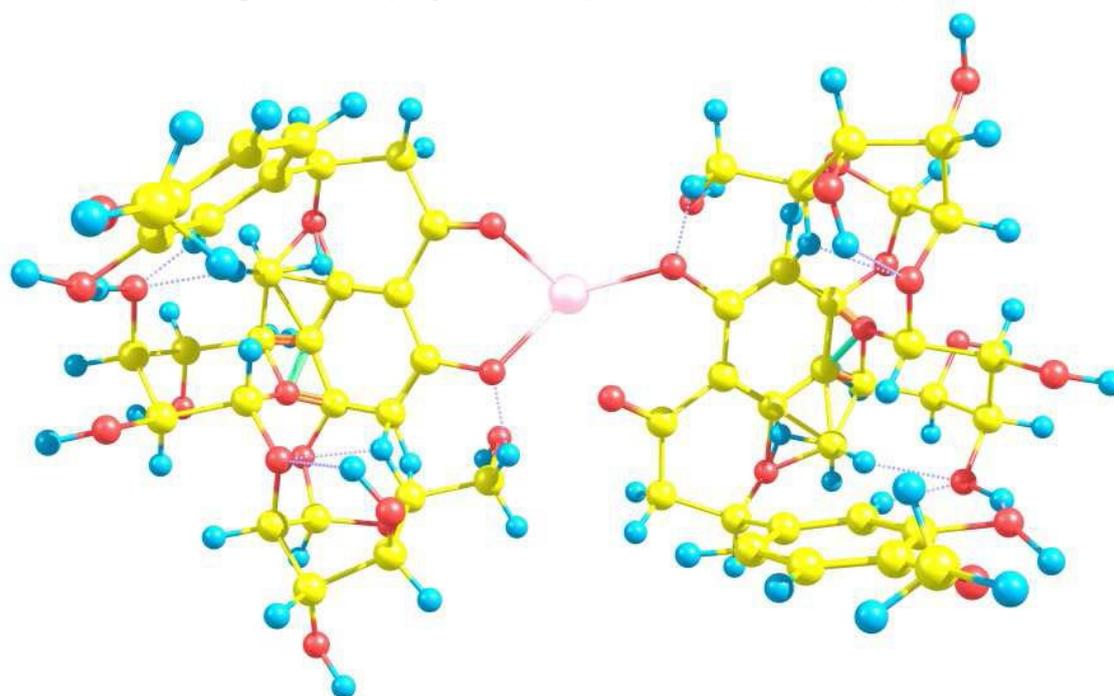


Fig. 41 Complejo del hesperidina con el Pb (II).

CAPÍTULO 6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De los métodos empleados para remoción de metales y otros contaminantes, se señalan los de precipitación química e intercambio iónico, siendo estos sistemas de tratamiento tradicionales que se utilizan para la remoción de metales tales como: Cu, Ni, Pb, Zn, y Cd. En el caso de algún tipo de materia orgánica que se utilice para tal fin, la existencia de los grupos carboxilos en la materia orgánica, intervienen favorablemente para la formación de enlaces con los metales que son del interés para su eliminación [25].

Un método para la disminución de metales es el de intercambio iónico, el cual utiliza resinas sintéticas, sin embargo son costosas, así mismo el uso de materia orgánica como son: las hojas de té y los jacintos de agua pueden disminuir la presencia de metales. De la misma forma se puede utilizar la cáscara de naranja y de limón para remover Cu, Pb y Ni, ya que se ha demostrado su uso exitoso para tal fin [26] sin trabajar el Flúor.

Al trabajar con residuos de frutos como son la cáscara de plátano y naranja se ha ampliado las investigaciones en esta área de investigación, cuyo objetivo tiene contemplado la eliminación de Pb, Ni, Cu, Zn, y Cu; pero no se menciona, que se hace con los residuos que se producen después que saturan el material adsorbente. Sin especificar hasta ahora, que se hace con el agua que se trata, ya que esta no es apta para consumo humano y solo es para uso industrial [27].

El uso de la materia orgánica ha alentado el empleo de algas, como una materia viva, de las cuales se puede mencionar las algas de color café, verdes y las rojas, quienes pueden capturar elementos de valencia +2, y así como al elemento mercurio, sin embargo no se menciona, que se hace con los desechos de este tipo de procesos de biosorción [28].

Los estudios mencionan métodos no convencionales, que se usan para eliminar los tintes procedentes de distintos materiales: para lo cual se han utilizado bacterias y hongos. En estos métodos existe una biodegradación microbiana y de hongos, por mucho muy distinto al sistema precipitación química que se utiliza tradicionalmente. Por otro lado tenemos a los métodos físicos, como los filtros que utilizan membranas y carbón activado que también su uso es muy difundido. También se ha utilizado el papel de desecho como un medio filtrante, sin embargo tiene el inconveniente de que la tinta presente en el papel, a su vez contamina el agua que se trata, mientras que el uso de los desechos de la vid, no se aconseja por ser material caro y difícil de aislar por su limitada cantidad, y usos superiores a los que serían los de tratamientos para metales [29].

La propuesta para el uso de la materia orgánica, apunta al uso de la cáscara de naranja modificada; la cual se fabrica mediante procesos de insertar grupos carboxilos por medio de ácido cítrico y de un alcalis, con el objeto de atraer iones positivos hacia la superficie negativa que se genera. La cáscara de naranja modificada tiene la habilidad de retener grandes cantidades de metales ya que puede lograr atrapar concentraciones de hasta 476 mg/g de Pb y Cd;

mientras, si se utiliza cáscara de naranja sin modificar se puede lograr atrapar concentraciones de hasta 4.6 mg/g [31].

Se han buscado también el uso de materiales no agresivos como son: los desechos agrícolas y materiales que contienen celulosa, pero al utilizarse ácidos y álcalis fuertes durante el proceso, al final presenta graves problemas para la vida acuática, ya que estas descargas tienen altos valores de DQO, DBO y TOC [33].

Otra propuesta para aumentar la eficiencia de la biosorción en los materiales es el uso de pretratamientos utilizando de soluciones básicas tales como son: el hidróxido de sodio, de calcio, carbonato de sodio, minerales y compuestos orgánicos. Así también se pueden utilizar soluciones ácidas como son: el ácido cítrico, clorhídrico, tartárico y sulfúrico, que actúan como agentes oxidantes, y se ha comprobado que son eficientes y han dado resultados alentadores como ha ocurrido con el tallo del banano, que ha alcanzado retenciones de hasta un valor de 91.7 mg/g y la cáscara de trigo que ha alcanzado valores de biosorción de hasta 10 mg/g [33].

También se ha logrado retirar arsénico utilizando desecho de jugo de naranja; la cual ha sido modificada incorporando grupos fosfatos a partir de hierro, utilizando la precipitación de limos, con sulfato de hierro y de aluminio, también se ha logrado bioadsorber el azul de metileno utilizando este desecho de jugo de naranja [35].

Las conchas de cangrejo y otros organismos han logrado la adsorción de uranio. Sin embargo existe el inconveniente de la bioacumulación de este tipo de elemento que tiene un impacto negativo al medio ambiente.

Para los procesos de desorción, se señala que si el proceso es físico involucra fuerzas de Van Der Waals que se pueden tratar con tratamiento térmico, mientras que si son químicos, se requiere de agentes químicos para romper los enlaces, pero en cada caso se pueden presentar variables complejas que incrementa el costo del proceso [41].

En investigaciones se ha planteado; los siguientes aspectos que deben cumplir las tecnologías de tratamiento que se utilizan para eliminar contaminantes en agua; a continuación se enumeran:

- 1.- Destruir completamente o sustancialmente el contaminante.
- 2.- Extraer el contaminante para su posterior tratamiento.
- 3.- Estabilizar el contaminante a un estado menos tóxico.
- 4.- Separar los materiales adsorbentes.
- 5.- Disponer el material adsorbente a un lugar permitido.

Si en el caso de que no se pueda destruir el contaminante o separarlo por completo, una de las mejores vías planteadas en la actualidad y en este trabajo es la de extracción y estabilización del material para pasarlo a un estado menos tóxico, dado que los contaminantes se encuentran en algunos casos en una buena abundancia en la corteza terrestre, que van desde el lugar 17 del

flúor, pasando por el 21 del cromo, hasta el 52 del arsénico, por lo que hablar de su desintegración se presenta difícil aunque los estudios lo plantean.

Los tratamientos basados en un tratamiento térmico como es la pirolisis, que se utilizar para preparar materiales de desecho de naranja, oliva y compostas con el objeto de eliminar pequeñas concentraciones de contaminantes, conlleva a que se tenga que invertir una buena cantidad de dinero para tal efecto y a su vez implica contar con una tecnología cara, esto sin tomar en cuenta el problema de la generación de desechos durante la fabricación del material.

El fenómeno de biosorción ha demostrado actualmente ser una alternativa para el tratamiento de diferentes afluentes industriales con respecto a otros métodos fisicoquímicos (precipitación, intercambio iónico, separación con membranas, etc.) En el proceso de biosorción se utilizan materiales de origen biológico tales como: algas, hongos, caparazón de artrópodos, bacterias, restos de vegetales, etc; los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a biosorbentes. Los iones de los metales pesados se unen a los centros activos de adsorción del material biológico mediante la formación de complejos, quelatos, intercambio iónico, microprecipitación en la parte interna del material [81].

La propuesta de trabajar con base a la identificación de flavonoides para la captura de metales y elementos contaminantes de los que se han mencionado en este trabajo. Se puede concluir que tienen una capacidad baja de adsorción, pero que si se aumenta la cantidad y si se realiza un buen diseño del método, con el objeto de disminuir el costo de operación, se puede lograr la eliminación total del contaminante en el medio líquido a tratar. También es bueno contar con un material que tenga la propiedad antiséptica y que ayude a mantener el proceso dentro de un marco de seguridad. Ya que si se compara con otros muchos materiales orgánicos que llegan a ser tóxicos como es la cáscara de trigo y la biomasa, así también el uso de los microorganismos y algas, que suelen tener un manejo complejo.

De los estudios de las cáscara de naranja se aprecia que existen frutas similares como son: la mandarina y toronja, las cuales no han sido analizadas para cuantificar las cantidades de flavonoides presentes en su cáscara, en tanto que la uva y limón si han sido objeto de estudio, revelando que el mayor oxidante es el flavonoide quercetin el cual se encuentra en cantidades pequeñas, mientras que la naringina y hesperidina se hallan en cantidades aceptables para la eliminación de contaminantes presentes en partes por millón en el agua. Y pueden ser aplicadas por su propiedad antiséptica en procesos que puedan tener contacto con seres humanos [80].

Cinética del proceso de biosorción de los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.

Si se observa la Tabla 9 y la Fig. 6 se puede concluir que la velocidad del proceso de biosorción de los iones estudiados alrededor de los 60 minutos casi se completa el proceso de biosorción y a los 80 minutos se ha alcanzado el equilibrio y ya se ha completado el proceso de biosorción de los iones en la cáscara de la naranja.

Efecto del pH en la biosorción de los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.

El efecto del pH se puede analizar observando la Tabla 10 y la Fig. 7; si se observa el Pb y Cr a un pH alrededor de 5 prácticamente ha alcanzado su máxima adsorción en la cáscara de naranja, mientras los metales As, Cu y Zn a un pH 6 su eficiencia en la adsorción casi se completa, por otra parte el F a un pH 7 alcanza su óptimo desempeño para ser adsorbido en la cáscara de naranja.

Biosorción de metales pesados

Los problemas que generan contaminación, o de salud a gran escala, nacen de actividades aisladas que se incrementan exponencialmente, con este criterio, al cambiar el flujo de la actividad contaminante, de la misma forma exponencial se puede atender este problema, incrementando su efecto de manera individual, con impacto colectivo.

Los contaminantes generados de manera natural, se presentan por lo general en cantidades traza, que es el motivo de esta investigación, cuando el volumen de sustancias tóxicas es mayor, resultado de actividades industriales o antropogénicas se requerirán métodos y sistemas a gran escala que se señalan para concentraciones mayores a 100mg/g según unos criterios, y 500mg/g según otros; a costos elevados por m³ de operación y mantenimiento; dependiendo de las regulaciones oficiales.

La tabla 16; muestra bacterias, materia orgánica de desecho y hongos, las algas no se muestran debido a que no es posible su aplicación generalizada en las zonas afectadas por contaminantes, antropogénicos y naturales en México. Destacando que los flavonoides tienen un amplio espectro para remoción como se muestra, para tratar cantidades traza, sin dejar de mencionar que al cortar el flujo y manejarlo estilo reactor es posible aumentar su eficiencia.

Tabla 16 Biosorción de metales pesados por diferente materia orgánica en mg g⁻¹

Método/medio modificado	Cu	Pb	Zn	As	Cr	F	Referencia
Aeromonas Luteola					284.4		Loukidou et al 2004
Thiobacillus ferrooxidans	198.5						Ruiz Manriquez et al 1997
Thiobacillus ferrooxidans			172.4				Liu et al 2004
Pseudomonas Putida		270.4					Uslu and Tanyol 2006
Rice Husk(ácido Tártarico)	31.85	120.48					Wong et al 2003
Sawdust S Robusta(formaldehido)					3.6		Baral et al 2007
Sawdust Poplar Three(ácido sulfúrico)	13.95						Acali et al 2006
Sawdust Poplar Three(Hidroxido de sodio)	6.92						Scinbal et al 2006
Peanut Husk(ácido sulfúrico)	10.15	29.14			7.67		Li et al 2006
Banana Pith(ácido nítrico)	13.46						Low et al 1995
Banana Stem(ácido nítrico)		91.74					Noline et al 2005
Bacillus Sp		92.3					Tunali et al 2004
Streptomyces rimosus		135.0					Selatnia et al 2004
Streptomyces rimosus			80.0				Mamen et al 1999
Moringa Oleifera				0.0286			Kumarie et al 2006
Penicillium canescens		213.2		26.4			Say et al 2003
Flavonoides	5.1867	0.1265	3.047	2.783	0.84	2.167	Presente trabajo

Adaptado de revisiones de literatura especializada [33,36,40,41]

A este respecto la tabla 17; menciona los métodos de biosorción con sus ventajas y desventajas, tomando en cuenta que los flavonoides se presentan para eliminar metales en concentraciones traza, del agua extraída con contaminantes de este nivel, sin dejar de plantear la investigación y su desempeño en un reactor tipo batch, con tiempos de residencia adecuados a las exigencias del diseño, que es el manejo más común para concentraciones grandes; destacando la eliminación del Flúor. En lo que toca a las bacterias, estas son señaladas anteriormente para concentraciones de tipo industrial y a gran escala, con sus consabidos problemas de disposición y toxicidad.

El flujo de material que puede ser tóxico en unos casos; dependiendo de su estado, de acidez u oxidación, al ser tratado de manera natural es posible estabilizarlo, el uso de flavonoides neutraliza cargas ácidas, cambia el estado de iones metálicos a una forma menos agresiva y estable, lo cual ayuda al disponer el material en suelos, de los que podemos conocer su equilibrio hidraulico, sobre todo en zonas aridas, su capacidad de retención de agua, su potencial hidráulico y su capacidad de carga de diferentes sustancias, que de manera natural también el suelo maneja mediante los fenómenos de difusividad, capacidad de acumulación y fenomenos osmóticos en las diferentes capas incluidas la vegetal, que conforman los suelos.

Isotermas de adsorción para los iones As, F, Cu, Cr, Pb y Zn.

Las isotermas de adsorción para los iones estudiados utilizando las isotermas de Langmuir (ver Figuras 8-13) y Freundlich (ver Figuras 14-19) presenta un efecto monocapa que se lleva a cabo en la superficie del material. En la Tabla 11 se presenta las ecuaciones de cada isoterma para los distintos iones estudiados y sus valores de parámetros. La isoterma de Langmuir es más representativa en sus valores de adsorción que la de Freundlich, sin embargo los valores máximos de adsorción de cada uno de los iones estudiados son bajos, ya que es únicamente cáscara de naranja sin ningún tipo de modificación. Si se observa la Tabla 11, las q_{max} (mg/g) en la isoterma de Langmuir para el ion Pb es 0.1265 mg/g, mientras que en la bibliografía consultada se menciona un valor igual a 4.6 mg/g, se puede decir que únicamente en el Pb hay un valor muy abajo al esperado, mientras en los otros iones (As, Cu, Cr, y Zn) sus valores son adecuados. En el caso del F el efecto de la adsorción se da en la membrana de la cáscara de naranja y su valor es el esperado. El valor R_L presente en la isoterma de Langmuir (ver Tabla 11) indica que es una isoterma favorable ($0 < R_L < 1$) ya que los valores queda dentro de esta estimación. Los valores de R_L entre 0 y 1 indican una adsorción favorable.

Cuando se pretende eliminar concentraciones de 100 mg/l de algún tipo de contaminante se recomienda utilizar métodos tradicionales, clasificados como industriales, tales como la flotación, precipitación química e intercambio iónico.

Tabla 17 Métodos de Bioadsorción Existentes

MATERIA ORGÁNICA	MODIFICACIÓN	DESVENTAJAS	VENTAJAS
DESECHOS AGRICOLAS EN GENERAL	<p>Ácido clorhídrico Hidroxido de sodio Temperatura Agitación Ciclos de lavado Centrifugación Etapas de tiempo Hidroxido de calcio Carbonato de sodio Acido orgánico Acido mineral Acido hidroclórico Acido nítrico Acido sulfúrico Acido tartárico Acido cítrico Tioglicol etilendiamino Formaldehidos Metanol Etanol, peroxido de hidrógeno Control de altos rangos de ph</p>	<p>1.-tiempos de preparación altos 2.-uso de laboratorio 3.-baja cantidad de material 4.-en algunos tiene tiempos de precontacto; en uso de acido sulfúrico los ciclos de lavado se incrementan y la muestra tarda es estar lista más de seis días 5.-para arsénico la muestra tarda más de 8 días 6.-los tiempos de agitado son variables 7.-el costo por gramo es alto 8.-manejo del control de ph 9.-no eliminan flúor ninguno de ellos 10.-no mencionan la disposición de desechos postratamiento</p>	<p>1.-se pueden definir los contaminantes a eliminar de acuerdo a los grupos funcionales que se apliquen 2.-de los materiales empleados la mayoría por ser de desecho presentan alta disponibilidad</p>
BACTERIAS	<p>Química: Acidos, alcalis, etanol, acetona, Hidroxido de sodio Acido nítrico Carbonato de sodio Cloruro de calcio Carbonato de sodio Cloruro de sodio Genética: Por medio de la fermentación se modifican por aplicación de acidos nucleicos, aminoacidos directamente relacionados con el elemento a capturar generando materia llamada quelatina y peptida Por inmovilización Usando técnicas de separación sólido líquido, captura, por medio de entrecruzamiento con matrices de polímeros como el poliuretano</p>	<p>1.- alto costo de modificación 2.-manejo de laboratorio, con medidas sanitarias y de control 3.-la medida mas recomendada es manejar un solo elemento para remoción lo que a su vez aumenta su costo 4.-lleva técnicas de agitación permanente 5.- alto nivel de tiempos de: preparación generación de biomasa Residencia Agitación 6.-flujos de 7.2ml/h en algunos casos 7.- control de la energía iónica 8.-control de crecimiento bacterial 9.-manejo de las dosis y el tamaño 10.-la bacteria mas insigne para investigar es la escherichia coli (de alto riesgo) 11.- no se tiene registro de eliminación de flúor 12.-no se mencionan la disposición de desechos</p>	<p>1.- se pueden definir los contaminantes a eliminar y diseñar el reactor 2.-si el crecimiento bacterial es positivo despues de la modificación se puede contar con una fuente abundante de materia 3.-se recomienda para cantidades grandes de contaminantes en reactores especiales con tiempo de contacto altos</p>
HONGOS	<p>Fermentación principalmente de la industria de la cerveza y el pan</p>	<p>1.-su uso requiere de un sistema de disposición al final del proceso, regulado oficialmente 2.-algunos metales afectan su capacidad de fermentación 3.- se pueden alterar genéticamente generando aspectos negativos 4.-uso de laboratorio de alto nivel y control 5.-funcionan como patógenos en descomponer materia orgánica 6.-no se tiene registro de eliminación de flúor 7.-no se mencionan la disposición de desechos</p>	<p>1.-son faciles de crecer 2.-bioabsorben un amplio espectro de metales incluidos elementos como uranio y torio 3.-crecen por métodos no sofisticados 4.-producen por fermentación acidos y una gran variedad de enzimas 5.-recuperan oro y plata</p>
ALGAS	<p>Se emplean algunos de los agentes modificantes de la materia orgánica</p>	<p>1.-uso de laboratorio equipado 2.-tienen baja retención sin modificar 3.- al modificarse adsorben generalmente solo un metal 4.- se debe cotrolar su bioacumulación en estado vivo y ya en forma de desecho 5.-no se consiguen en zonas lejanas al mar lo que limita su uso 6.-no se tiene registro de eliminación de flúor 7.-no se mencionan la disposición de desechos</p>	<p>1.-son de facil obtención y a bajo costo 2.-su modificación amplia el espectro de captura en los metales 3.-es posible la recuperación de metales de alto valor 4.-cuentan con generación natural de polímeros haciendo una reserva de ellos lo cual es posible de aumentar por intervención externa</p>
FLAVONOIDES	<p>Estabilización a bajo costo</p>	<p>1.-tienen baja retención de partes por millón 2.-se requiere rediseñar reactores para mayores retenciones</p>	<p>1.-detienen una amplia gama de metales 2.- un metaloide arsénico 3.-flúor en forma iónica 4.-facil de disponer 5.-alta disponibilidad del material 6.-flujo de lts por hora 7.-uso tipo batch</p>

Referencias [33,36,40,41]

Biosorción de iones utilizando los flavonoides: naringina y hesperidina.

El uso de naringina y hesperidina como materiales bioadsorbentes para la eliminación de iones metálicos se probaron a nivel laboratorio ver Tablas 12 y 13. La naringina tuvo la capacidad de retener en su estructura molecular a los iones Cu y Pb, obteniendo remociones por encima del 90% para ambos metales. La hesperidina tuvo la habilidad de adsorber los iones de Pb, Cu y Cr con remociones mayores de del 90%.

Se identificó que a un pH alrededor de 6.5, el proceso mejora la captura de los elementos químicos estudiados, así también se observa por su estructura molecular la hesperidina tiene dos zonas de intercepción para atrapar iones metálicos, mientras que la naringina tan solo tiene una zona para atrapar iones metálicos, estas afirmaciones fueron reconfirmados por medio del programa de computo utilizado.

Biosorción de iones utilizando un filtro empacado con cáscara de naranja.

Se realizaron pruebas de adsorción del flúor, utilizando un filtro empacado con cáscara de naranja, para esta prueba se utilizó agua de la red municipal. Ver los resultados de dichas pruebas en la Tabla 14. Se puso alcanzar un porcentaje de remoción mayor del 90%.

También se realizaron pruebas utilizando el filtro empacado con cáscara de naranja para la remoción de arsénico, cobre, plomo, cromo y zinc ver los resultados en la Tabla 15.

La remociones obtenidas fueron desde un sesenta por ciento, a su remoción completa en algunos casos, al no ser detectables en el efluente.

Considerando que del sistema de filtración depende la oportunidad de interacción del contaminante y quién forma el complejo que lo captura, en este sentido se puede observar en la Tabla 15 una mayor remoción tanto para el arsénico, como la el zinc y el plomo.

El proceso al ser positivo en la captura de elementos contaminantes Cu, Pb y Cr, se precisó que el mecanismo de captura se da principalmente por las moléculas flavonoides, probando su capacidad de captura de la naringina y hesperidina. No se ha encontrado en la bibliografía estudiada reportes del uso de estos flavonoides para la eliminación de As, Pb, Cr, Zn y Cu.

Patentes

Se cumple con la meta de generar una alternativa tecnológica para el tratamiento de agua generando dos patentes, así como la publicación de dos artículos en revistas con refereo y se envió otros dos artículos para su posible aceptación y publicación.

Las patentes se enfocan al aspecto técnico de tecnología y desarrollo; las publicaciones dan sustento a los mecanismos teóricos que favorecen la operación del sistema de filtración (por medio del material filtrante).

Laboratorio Virtual

De toda la información que arroja el uso del sistema de cómputo solo tomamos lo que se necesitó, por lo cual solo se discutirá aquellos resultados directamente ligados al objetivo de este estudio basado en la Teoría de la Función de Densidad (**DFT**) [54].

Con este estudio se determinó las estructuras probabilísticas más estables que construye el software de trabajo basado en la Teoría de la Función de Densidad, para los flavonoides rutin, morin, naringina y hesperidina. Estas estructuras son la base para la determinación de las propiedades de Reactividad Química iniciando con:

Energía libre de solvatación. Indica que en todos los casos, la capacidad de solubilidad de moléculas. Siendo de interés la que tiene en el agua, que se observó adecuada en el laboratorio experimental al no presentarse precipitación, y predicha por la energía libre de solvatación en el laboratorio virtual.

HOMO Y LUMO. La identificación del sitio de orbitales ocupados en la banda de valencia (HOMO) permite reconocer los sitios en los cuales se puede presentar la reacción química de intercambio iónico para la capacidad de captura del elemento contaminante.

En las imágenes se puede apreciar dada la estructura y etiquetado nominal los átomos en la zona propensos a efectuar la captura y reactividad: ver Figuras de la 26 a la 32.

Los orbitales desocupados en la banda de conducción (LUMO) contribuyen al equilibrio y desequilibrio de la molécula en el momento dipolar y la polarizabilidad antes y después del proceso de atracción y captura del metal en su ambiente y estado de reacción; y abre espacio la misma representación para investigar la capacidad de las moléculas para de manera polimérica presentar el fenómeno de conducción eléctrica en condiciones especiales de investigación.

Estructura y características de la molécula. Para la molécula del **rutin**, se identifican los grupos funcionales para nuestro caso un hidroxilo, en la zona donde es posible la captura del ión metálico.

- En la Fig. 23 se muestra el detalle de los grupos funcionales capaces de realizar complejos
- En la Fig. 26, se muestra las zonas con capacidad de formar complejos.
- En la Fig. 27, se muestra la banda de valencia y la zona de enlace dispuesta por los hidroxilos.
- Las moléculas de **Morin** para su manejo en reacciones o procesos en los cuales el producto, en este caso el efluente sea usado para consumo humano debe ser con extremo cuidado dado que los

laboratorios Sigma los reporta como dañinos e irritantes según su catálogo Laboratorios Sigma 2006-2007 págs. 1640 y 2114

Las moléculas de naringina y hesperidina no representan ningún peligro para su intervención en procesos que se utilicen para sistemas de purificación de agua para consumo humano dado su origen.

FORMACIÓN DE COMPLEJOS

El laboratorio experimental demostró la habilidad del material filtrante para retener F, As, Cu, Pb, Zn, y Cr. Así también para el caso particular de las moléculas naringina y hesperidina para captura de Cu, Pb y Cr. Toca resaltar o discutir la interacción que los flavonoides tienen con estos metales para formar complejos que desde el punto de vista teórico se presenta.

Complejos con morin

Complejos con naringina

Complejos con hesperidina

- ✓ Para la molécula del **morin**
 - En la Fig. 33 se muestra el detalle del complejo formado con el Platino
 - En la Fig. 34 se muestra el detalle del complejo formado con el Paladio
 - En la Fig. 35 se muestra el detalle del complejo formado con el Zinc
- ✓ La estructura de la **naringina** y su habilidad de formar complejos a través del enlace iónico, predicha por el programa de cómputo DFT se muestra en las Figuras 36, 37 y 38 para la captura de los elementos Cu, Cr y Pb.
- ✓ En la figura 31 muestra los orbitales por los cuales el **hesperidina** realiza un doble enlace, por tener dos regiones de captura, que se relaciona con su capacidad de captura. En los resultados de laboratorio ver Tablas 12 y 13, se demuestra al comparar la acción respecto al **naringina** (un sitio de captura).
- ✓ La estructura del **hesperidina** y su habilidad de formar complejos a través del enlace iónico, predicha por el programa de cómputo se muestra en las figuras 39, 40 y 41 para la captura de los elementos Cu, Cr y Pb.
- ✓ La reactividad química se estudia a partir de la densidad electrónica o su potencial electrostático [54]. Para conocer los sitios activos de una molécula dada, y resulta ser la capacidad de reaccionar de una sustancia con otra. La cual puede verse afectada a su vez por: la concentración, la temperatura, y los catalizadores [55].
- ✓ En el caso de la concentración al aumentar el elemento a capturar se incrementa la materia de captura y por la velocidad de reacción y la teoría de las colisiones, provocada por el diseño del filtro se verifica el contacto necesario por la energía de activación para romper la barrera energética.
- ✓ Hablando del factor temperatura, al querer mantener la reacción de la manera normal a temperatura ambiente, este funcionó adecuadamente cumpliendo con el protocolo de diseño para operar sin energía adicional.
- ✓ Para el caso de los catalizadores, dentro del mecanismo de reacción con la materia orgánica completa, se presenta el efecto de la enzima isomerasa de forma natural, que ayuda en la resonancia de las moléculas.

- ✓ Para la reacción de enlace, interviene los orbitales HOMO ocupados en la banda de valencia, expresados directamente en la figura 28, el momento dipolar y la polarizabilidad que es la cantidad fundamental que se relaciona con el momento dipolar que se produce cuando a una partícula neutra se le aplica un campo eléctrico.
- ✓ Como parámetro para aplicaciones y análisis de rayos x entre otros, nos ayuda el cálculo de la energía de solvatación que es la energía que se genera o absorbe cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de solvente, indicados para esta caso en los artículos referidos en los apéndices, A5, A6, A7 y A8; al dar negativa la energía será propenso el soluto a disolverse en el solvente, si da positiva no será disuelta por el solvente analizado.
- ✓ Para explicar los ataques electrofílicos y nucleofílicos de las moléculas, se emplea las funciones de Fukui que se interpretan como una medida de los cambios que se producen al pasar de un estado fundamental a otro, es decir una medida de la reactividad química, tomando en cuenta la polarizabilidad y la constante dieléctrica.

PUBLICACIONES:

- ✓ Se desarrollaron cuatro artículos, dos ya se publicaron en revista con refereo y factor de impacto. [Apéndices A5, A6, A7 y A8]
- ✓ Se sometieron dos patentes (2008), y se publicaron en la gaceta del IMPI, Abril de 2010 [Apéndices A2, A3 y A4]

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES

- ✓ Se verifica experimentalmente la capacidad de captura que presentan los flavonoides naringin y hesperidin. Así como en el laboratorio virtual, se identifica el sitio de captura.
- ✓ Se comprobó la utilidad de los flavonoides en el complejamiento de metales pesados.
- ✓ Se verificó la utilidad de la química computacional para la predicción de las propiedades de los sistemas químicos estudiados.
- ✓ Se estableció la capacidad de la química modelo empleada, como apta para la descripción de las propiedades moleculares, en comparación de los datos experimentales.
- ✓ Los flavonoides utilizados generaron una idea de cómo este tipo de sistemas pueden ser aplicados a la eliminación de metales pesados y otros contaminantes del agua para consumo humano.
- ✓ Por los modelos moleculares generados en GAUSSIAN 03, y dada la evidencia de captura experimental, se acepta que el mecanismo por medio del cual se realiza la captura es iónica.
- ✓ La captura o retención del ión fluoruro, se debe a los mecanismos de filtración propios de una membrana que proporciona la cáscara del cítrico utilizado (*Citrus sinensis*).
- ✓ El laboratorio virtual y experimental establecen la viabilidad del uso de este filtro para la biorremediación de zonas de explotación minera para la captura de As y Pb.
- ✓ El material filtrante por ser constituido de fibras naturales simplifica la recuperación y concentración de contaminantes o metales preciosos de forma económica por procesos como el de incineración controlada.

CAPÍTULO 8 TRABAJOS FUTUROS

- ✓ Presenta la oportunidad de diseñar moléculas con mejores rendimientos, para usos específicos, estimando su viabilidad por medio del laboratorio virtual y posible fabricación.
- ✓ Se aportan elementos para investigaciones, con materiales de características similares en fase biodegradable o de conservación, para la captura de elementos peligrosos como los radiactivos.
- ✓ Las propiedades de captura de los flavonoides, abre la oportunidad de experimentar los procesos de separación de materiales de manera más eficiente. Como la cristalización, proceso inverso de la dilución.
- ✓ En particular a esta investigación, se aislarán las moléculas de interés, en colaboración con el Departamento de Química y Ciencias del medio ambiente de la Universidad de Texas en el Paso UTEP.
- ✓ Realización de un banco de pruebas de tipo industrial.
- ✓ Realización de estudios al desarrollo de tecnología para la disposición los desechos y recuperación de sustancias toxicas y/o nobles.
- ✓ Investigación de propiedades diversas de otros materiales orgánicos, para diferentes etapas de tratamientos de agua como terciarios y de avanzada.
- ✓ Propuestas de actividades y proyectos, para tratamiento de residuos y mejoramiento del medio ambiente
- ✓ Redacción de patentes, enfocadas a la aplicación en industrial, del sistema.
- ✓ Redacción de artículos, relativos a los trabajos futuros, y en curso no presentados en este estudio.

VINCULACIÓN:

- ✓ Se contó con el apoyo del laboratorio de:
 - La Junta Municipal de Aguas y Saneamiento de Chihuahua.
 - Del laboratorio de ingeniería Sanitaria de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad Autónoma de Chihuahua.
 - Laboratorio de Química del CIMAV:
- ✓ Se inicio la interacción de cooperación con el Departamento de Química y Ciencias del Medio Ambiente de la Universidad de Texas en El Paso, a cargo del Ph.D. Jorge Gardea Torresdey.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Metcalf & Eddy (1996) Ingeniería de las aguas residuales, México: Mc Graw Hill.
2. Encyclopedia Britannica Ver. Digital, 2005
3. Porter M.C. (1990) Handbook of Industrial Membrane Technology, William Andrew Publishing.
4. Delhoménie, M.C.; Bibeau, L. and Heitz M. (2002) A study of the impact of particle size and absorption phenomena in a compost-based biological filter, J. Chemical Engineering Science, **57**: 4999-5010
5. Terauchi, N.; Ohtani, T.; Yamanaka, K.; Tsuji, T.; Sudou, T.; Ito, K. (1995) Studies on a biological filter for musty odor removal in drinking water treatment processes. J. Water Sci. Technol., **31**: 229-235.
6. Water Treatment Solutions (2010) <http://www.lenntech.es/plomo-y-agua.htm>
7. L. DuPont, J. Bouanda, J. Dumonceau (2003) Metal ion binding onto a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. Journal of Colloid and Interface Science, **263**: 35-41
8. Feng, N.; Guo, X.; Liang, S.; Zhu, Y. and Liu, J. (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel Journal of Hazardous Materials, **185**: 49-54.
9. Feng, N.; Guo, X. and Liang, S. (2009) Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, Journal of Hazardous Materials, **164**: 1286-1292.
10. Liang, S.; Guo, X.; Feng, N. and Tian, Q. (2010) Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate, J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **20**: 187-191
11. Harborne, J.B. (1994) The flavonoids: advances in research since 1986, Chapman & Hall CRC
12. Winkel-Shirley, B. (2001) Flavonoid biosynthesis. A colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology, J. Plant Physiology. **126**: 485-493.
13. Pezet, R.; Gindro, K.; Viret, O. and Spring, J.L. (2004). Glycosylation and oxidative dimerization of resveratrol are respectively associated to sensitivity and resistance of grapevine cultivars to downy mildew, J. Physiological and Molecular Plant Pathology, **65**: 297-303
14. Aggarwal, B.B. and Shishodia, S. (Ed.) (2005). Resveratrol in health and disease, CRC Press.
15. Li, S.H.; Niu, X.M.; Zahn, S.; Gershenzon, J.; Weston, J. and Schneider, B. (2008). Diastereomeric stilbene glucoside dimers from the bark of Norway spruce (*Picea abies*), J. Phytochemistry, **69**: 772-782.
16. Garzon, G. (2008) Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. Acta Biol. Colomb. **13**: 27-36.
17. Kemp, MS and Burden, RS (1986). Phytoalexins and stress metabolites in the sapwood of trees, J. Phytochemistry, **25**: 1261-1269
18. McNaught, A.D. and Wilkinson, A. (1997) IUPAC compendium of chemical terminology, Blackwell Scientific Publications
19. Huttings J.B. (1999) Food Color and Appearance. 2nd ed., Gaithersburg, Md., Aspen Publishers, Inc.

20. Timberlake C.F. (1980) Anthocyanins-occurrence, extraction and chemistry, *J. Food Chem.* **5**: 69-80.
21. Makris, D.P. and Kallithraka, S. and Kefalas, P. (2006) Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters, *Journal of Food Composition and Analysis*, **19**: 396-404.
22. Downey, M.O.; Dokoozlian, N.K. and Krstic, M.P. (2006) Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A review, *American Society for Enology and Viniculture*. **57**: 257-268.
23. Singleton VL: (1981) Flavonoids. En: Childester CO, Mrak EM, Stewart Gf (eds.): *Advances in Food Research*. New York: Academic Press, 149-242.
24. Suryan, M.M.; Kafafi, S.A. and Stein, S.E., (1989) Dissociation of substituted anisoles: substituent effects on bond strengths, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**: 4594-4600.
25. Aderhold, D.; Williams, C.J. and Edyvean, R.G.J. (1996) The removal of heavy-metals ions by seaweeds and their derivatives, *J. Bioresource Technology*, **58**: 1-6
26. Ho, Y.S.; Porter, J.F. and McKay, G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air And Soil Pollution*, **141**: 1-33.
27. Annadurai G, Juang RS, Lee DJ (2002). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci-Technol.*, **47**: 185–190
28. Davis, T.A.; Volesky, B.; and Mucci, A. (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research* **37**: 4311-4330
29. Crini G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, **97**: 1061-1085
30. Xuan, Z., Tang, Y.; Li, X.; Liu, Y. and Luo, F. (2006) Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel, *Biochemical Engineering Journal*, **31**: 160-164
31. Li, X.; Tang, Y.; Cao, X.; Lu, D.; Luo, F. and Shao, W. (2008) Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **317**: 512-521
32. Lu, D.; Cao, Q.; Li, X.; Cao, X.; Luo, F. and Shao, W. (2009) Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents, *Hydrometallurgy*, **95**: 145-152
33. Wan Ngah, W.S. and Hanafiah, M.A.K.M. (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*, **99**: 3935-3948
34. Ghimire, K.N.; Inoue, K.; Makino, K. and Miyajima, T. (2002) Adsorptive removal of arsenic using orange juice residue, *Separation Science And Technology*, **37**: 2785-2799
35. Cui, L.; Liu, C. and Wu, G. (2012) Performance And Mechanism Of Methylene Blue Biosorption On Orange Peel, *Colloids and Surfaces B. Biointerface*, **90**: 197-203
36. Vijayaraghavan, K. and Yun Y.S. (2008) Bacterial biosorbents and biosorption: A review, *Biotechnology Advances*, **26**: 266-291

37. Saikaew, W.; Kaewsarn, P.; and Saikaew, W. (2009) Pomelo Peel: Agricultural Waste for Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **56**: 287-291
38. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. and Modise, S.J. (2009) Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **168**: 909-917
39. Nemr, A.E.; Abdelwahab, O.; El-Sikaily, A. and Khaled, A. (2009) Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **161**: 102-110
40. Wang, J.; Chen, C. (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future: A review, *Biotechnology Advances*, **27**: 195-226
41. Lesmana, S.O.; Febriana, N.; Soetaredjo, F.E.; Sunarso, J. and Ismadji, S. (2009) Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater: A review, *Biochemical Engineering Journal*, **44**: 19-41
42. Feng, N.; Guo, X.; Liang, S.; Zhu, Y. and Liu, J. (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 49-54
43. Liang, S.; Guo, X. and Tian, Q. (2011) Adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by sulfured orange peel, *Desalination*, **275**: 212-216
44. López-Téllez, G.; Barrera-Díaz, C.E.; Balderas-Hernández, P.; Roa-Morales, G.; and Bilyeu, B. (2011) Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith, *Chemical Engineering Journal*, **173**: 480-485.
45. Farooq, U.; Kozinski, J.A.; Khan, M.A. and Athar, M. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review of the recent literature, *Bioresource technology*, **101**: 5043-5053
46. Chowdhury, M.R.I. and Mulligan, C.N. (2011) Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **190**: 486-492
47. Kelly-Vargas, K.; Cerro-Lopez, M.; Reyna-Tellez, S.; Bandala, E.R. and Sanchez-Salas, J.L. (2012) Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **37-39**: 26-29
48. Altun, T. and Pehlivan, E. (2011) Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells, *Food Chemistry*, **132**: 693-700
49. Chen, B. and Yuan, M. and Liu, H. (2011) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent, **188**: 436-442
50. Fu, F. and Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, **92**: 407-418
51. Pellera, F.M.; Giannis, A.; Kalderis, D.; Anastasiadou, K.; Stegmann, R.; Wang, J.Y. and Gidakos, E. (2012) Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products, *Journal of Environmental Management*, **96**: 35-42
52. Khana, M.A., Ngabura, M.; Choong, T.S.Y.; Masood, H. and Chuah, L.A.

- (2012) Biosorption and desorption of Nickel on oil cake: Batch and column studies, *Bioresource Technology*, **103**: 35-42
53. Tshipis, C.A. (2005) DFT study of "all-metal" aromatic compounds, *Coordination chemistry reviews*, **249**: 2740-2762
 54. Flores N.R. (2002) Estudio de las propiedades estructurales eléctricas, ópticas y termoquímicas aplicando técnicas de química computacional y modelado molecular, Dr. Tesis, Centro de Investigación de Materiales Avanzados Chihuahua S.C., Chihuahua, México
 55. Parr, R.G.; Von-Szentpaly, L.; and Liu, S. (1999) Electrophilicity Index, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 1922-1924
 56. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H.P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.A., (2004) Inc., Wallingford CT.
 57. Mateos, J.L.; Galván, M. Y Vela, A. (2009) ¿Que es la Química Teórica?, EMC=COSMOS, Universidad Autónoma Metropolitana, en http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/QUIMICA_TEORICA.html
 58. Ahmed, M.F., (2001) An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India, In M. F. Ahmed, M. A. Ali and Z. Adeel (Ed.), *Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*, Bangladesh University of Engineering & Technology and United Nations University, 2001, 251-269.
 59. Degrémont, G. (1979) *Manual Técnico del Agua*. 4a Edición, Bilbao Degrémont
 60. USEPA United States Environmental Protection Agency, (2000) EPA 815-R-00-028 *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*. Office of Water.
 61. USEPA United States Environmental Protection Agency, (2001) EPA 600-R-01-033, *Treatment of arsenic residuals from drinking water removal processes*.
 62. USEPA United States Environmental Protection Agency, (2002) EPA 542-R-02-004, *Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water*
 63. USEPA United States Environmental Protection Agency (2002) EPA-542-S-02-002 *Proven alternatives for aboveground treatment of arsenic in groundwater*.

64. USEPA United States Environmental Protection Agency (2003). EPA 816-R-03-014 Arsenic treatment technology evaluation handbook for small systems.
65. USEPA United States Environmental Protection Agency (2004) EPA/600/R-05/001 Technology selection and system design. U.S. EPA Arsenic Removal Technology Demonstration Program Round 1
66. Crites Tchobanoglous (2000) Tratamiento de aguas residuales para pequeñas poblaciones, México: Mc Graw Hill.
67. Linsely R.K.; Franzini J.B.; Freyberg D.L. and Tchobanoglous G. (1991) Water Resource Engineering, 4th edition, Mcgraw-Hill.
68. Zhao, Y.; Li, X.; Liu, L. and Chen, F. (2008) Fluoride removal by Fe (III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water, Carbohydrate Polymers, **72**: 144-150
69. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Kuan, W.H. and Lee, Y.D. (2008) Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation--flotation system with bipolar aluminum electrodes, Separation and Purification Technology, **60**: 1-5
70. Devi, R.; Alemayehu, E.; Singh, V.; Kumar, A. and Mengistie, E. (2008) Removal of fluoride, arsenic and coliform bacteria by modified homemade filter media from drinking water, Bioresource technology, **99**: 2269-2274
71. Vaxevanidou, K.; Papassiopi, N. and Paspaliaris, I. (2008) Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques, Chemosphere, **70**: 1329-1337
72. Pagana, A.E.; Sklari, S.D.; Kikkinides, E.S. and Zaspalis, V.T. (2008) Microporus Ceramic Membrane Technology for Removal Of Arsenic And Chromium Ion From Contaminated Water, Microporous and Mesoporous Materials, **110**: 150-156
73. El-Ashtoukhy, E.S.Z.; Amin, N.K. and Abdelwahab, O. (2008) Removal of Lead (II) and Cooper(II) from Aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, Desalination, **223**: 162–173
74. Grimm, A.; Zanzi, R.; Björnbom, E. and Cukierman, A.L. (2008) Comparison of different types of biomasses for cooper Biosorption, Bioresource Technology, **99**: 2559-2565
75. United States Patent and Trademark Office an agency of the department of Commerce (2008)
<http://www.uspto.gov/patents/law/notices/2010.jsp>
76. Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente PNUMA (2010) Día Mundial del Agua 22 de marzo del 2010,
<http://www.pnuma.org/informacion/noticias/2010-03/22/>
77. Wright, F.B. (1977) Rural Water Supply And Sanitation, N.Y. John Wiley & Son, Inc.
78. Baker, J.S.; Judd, S.J. and Parsons, S.A. (1997) Antiscale magnetic pretreatment of reverse osmosis feedwater, Desalination; **110**: 151-166
79. Water Treatment Solutions (1998) <http://www.lenntech.com/index.htm>, Netherlands
80. Rincón, A.M.; Vásquez, A.M. y Padilla, F.C. (2005) Composicion quimica y compuestos bioactivos de las harinas de cascaras de naranja (citrus sinensis), mandarina (citrus reticulata) y toronja (citrus paradisi) cultivadas en Venezuela, ALAN, **55**: 305-310

81. Andersen, O.M. and Markham, K.R. (2006) Flavonoids Chemistry, Biochemistry and applications, CRC Press.
82. Ponce E. (2005) Diseño de un tren de potabilización de una planta generadora de agua embotellada. Tesis Licenciatura, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de las Américas,
83. Catálogo Sigma Aldrich 2006-2007
84. Romero-Rojas, J.A., (1999) Calidad del agua, Escuela Colombiana de Ingeniería
85. Zhurko, G.A., (2011) ChemCraft 1.6 – Graphical Program for working with Quantum Chemistry Computation, <http://www.chemcraftprog.com>
86. Gorelsky, S.I., (2012) AOMix software for molecular orbital and electron population analysis, <http://www.sg-chem.net/>
87. Stewart, J.J.P., (2008) MOPAC2009 Molecular Orbital Package, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <HTTP://OpenMOPAC.net>
88. Tapia, N.J.; Muñoz, J.C.C., Francisco Torres D. y Yarango A. (2003) Biosorción de Pb (II) por cáscara de naranja, citrus cinesis, modificada, Rev. Per. Quim. Ing. Quím., **5**: 48-53.

APENDICES

A4	Métodos de remoción para agua en USA		99
	Patentes		
A5	Del filtro No.Mx/a/2008/12757		106
A6	Del material No.Mx/a/2008/12757		116
A8	Publicación de las patentes en la gaceta		153
	Publicación		
A9	Characterization of Rutin	Publicado	171
A10	Characterization of Morin	Publicado	182
A11	DFT Study of Naringin	Revisión	192
A12	DFT Study of Hesperidin	Revisión	209

Tabla 1. Estándares Primarios del Reglamento Nacional para Agua Potable de los Estados Unidos

Los estándares Primarios del Reglamento Nacional para Agua Potable (NPDWR, por sus siglas en inglés, o normas primarias) son normas legales que se aplican a los sistemas públicos en Estados Unidos. Las normas primarias protegen la calidad del agua potable al limitar los niveles de contaminantes específicos que pueden adversamente afectar la salud pública y que ocurren en sistemas públicos de agua.

Microorganismos	MNMC ¹ (mg/L) ²	NMC ¹ o TT ¹ (mg/L)	Posibles efectos a la salud por ingestión de agua contaminada	Fuentes de contaminación en el agua potable	Métodos de tratamiento
<i>Cryptosporidium</i>	cero (enero 2002)	TT ³ 99% reducción (enero 2002)	Cryptosporidiosis, enfermedad gastrointestinal (diarrea, vómito, cólicos)	Desechos fecales humanos y animales	Reducir turbidez a 0.5 NTU* (unidad nefelométrica de turbidez) y luego: Oxidación química/desinfec. Yodo Cloración Ozono Rad. ultravioleta (UV) Filtración absoluta <3 partículas tamaño micrómetro) Destilación
<i>Giardia lamblia</i>	cero	TT ³ 99.9% reducción (enero 2002)	Giardiasis, enfermedad gastrointestinal	Desechos fecales humanos y animales	Reducir turbidez a 0.5 NTU*, y luego: Oxidación química/desinfec. Yodo Cloración Ozono Radiación UV Filtración absoluta <3 partículas tamaño micrómetro) Destilación
Cuenta de Bacteria Heterotrófica (HPC*)	n/a	TT ³	HPC* no tiene efectos sobre la salud, pero puede indicar la efectividad del tratamiento de agua el control de microorganismos	HPC* mide un amplio rango de bacteria naturalmente presente en el medio ambiente	Reducir turbidez a 0.5 NTU*, y luego: Oxidación química/desinfec. Yodo Cloración Ozono Radiación UV Filtración absoluta <3 partículas tamaño micrómetro) Destilación
<i>Legionella</i>	cero	TT ³	Enfermedad del Legionario, comúnmente conocida como neumonía o pulmonía	Se encuentra naturalmente en el agua, se multiplica en sistemas de refrigeración y calefacción	Reducir turbidez a 0.5 NTU*, y luego: Oxidación química/desinfec. Yodo Cloración Ozono Radiación UV Filtración absoluta <3 partículas tamaño micrómetro) Destilación
Coliformes Totales (incluyendo coliformes fecales y <i>E. coli</i>)	cero	5% ⁴	Utilizado como indicador ⁵ de presencia de otras bacterias potencialmente dañinas	Los coliformes se encuentran naturalmente presentes en el medio ambiente; los coliformes fecales y el <i>E. coli</i> provienen de desechos fecales humanos y animales	Reducir turbidez a 1 NTU*, y luego: Oxidación química/desinfec. Cloración Ozono Radiación UV Yodo (ej. resinas poliyodadas) Filtración submicrónica (absoluta) (<0.45 micras) Destilación

Turbidez	n/a	TT ⁹	La turbidez mide el enturbiamiento del agua. Se utiliza para indicar la calidad del agua y la eficacia de la filtración (presencia de organismos patógenos). Altos niveles de turbidez frecuentemente se asocian con altos niveles de sedimento y microorganismos patógenos como virus, parásitos y algunas bacterias. Estos organismos pueden causar síntomas como náusea, diarrea, retortijones y dolores de cabeza asociados.	Lixiviación de tierra	Coagulación/filtración Filtración submicrónica Ultrafiltración (UF) Osmosis inversa Filtración por cartucho (según tamaño de partículas en la turbidez) Destilación
Virus (entéricos)	cero	TT ⁹	Enfermedad gastroentérica	Desechos fecales humanos y animales	Reducir turbidez a 0.5 NTU* y luego: Oxidación química/desinfec. Cloración Ozono Yodo Radiación UV Destilación
Subproductos de desinfectantes y desinfección (SPDs)	MNMC¹ (mg/L)²	NMC¹ o TT¹ (mg/L)	Posibles efectos a la salud por ingestión de agua contaminada	Fuentes de contaminación en el agua potable	Métodos de tratamiento
Bromato	cero (enero 2002)	0.01 (enero 2002)	Mayor riesgo de cáncer	Subproducto de desinfección de agua potable	Remoción en la fuente: ajustar el tratamiento para prevenir formación POU/POE*: Carbón activado** Osmosis inversa Intercambio aniónico
Cloraminas (como Cl ₂)	MNMRD =4 ¹ (enero 2002)	NMRD =4 ¹ (enero 2002)	Irritación óptica/nasal; anemia, malestar estomacal	Aditivo en el agua usado para control microbiano	Remoción en la fuente: ajustar el tratamiento para prevenir formación POU/POE*: carbón activado
Cloro (como Cl ₂)	MNMRD =4 ¹ (enero 2002)	NMRD =4 ¹ (enero 2002)	Irritación óptica/nasal; anemia, malestar estomacal	Aditivo en el agua usado para control microbiano	Remoción en la fuente: ajustar el tratamiento para prevenir formación POU/POE*: carbón activado
Dióxido de cloro (como ClO ₂)	MNMRD =0.8 ¹ (enero 2002)	NMRD =0.8 ¹ (enero 2002)	Anemia; bebés y niños pequeños; efectos al sistema nervioso	Aditivo en el agua usado para control microbiano	Remoción en la fuente: ajustar el tratamiento para prevenir formación POU/POE*: carbón activado
Clorito	0.8 (enero 2002)	1.0 (enero 2002)	Anemia; bebés y niños pequeños; efectos al sistema nervioso	Subproducto de desinfección del agua potable	Remoción en la fuente: ajustar el tratamiento para prevenir formación POU/POE*: carbón activado
Ácidos Haloacéticos (HAAs*)	n/a ⁶ (enero 2002)	0.06 (enero 2002)	Mayor riesgo de cáncer	Subproducto de desinfección del agua potable	Coagulación realzada, suavización realzada o carbón activado para remoción de precursores Cambio de punto de cloración, o cambio a desinfectante alternativo Remoción de formación HAAs* por medio de carbón activado, aireación, OI (20-90%) o destilación (20-90%) es menos efectiva

Trihalometanos totales (TTHMs*) ⁶	ninguno ⁷ (enero 2002: n/a ⁶)	0.10 (enero 2002: 0.08)	Problemas hepáticos, renales o del sistema nervioso central; mayor riesgo de cáncer	Subproducto de desinfección del agua potable	Coagulación realizada, suavización realizada o carbón activado para remoción de precursores Cambio de punto de cloración, o cambio a desinfectante alternativo Remoción de formación TTHMs* por medio de carbón activado, aireación, OI (20-90%) o destilación (20-90%) es menos efectiva
Químicos inorgánicos	MNMC¹ (mg/L)²	NMC¹ o TT¹ (mg/L)	Posibles efectos a la salud por ingestión de agua contaminada	Fuentes de contaminación en el agua potable	Métodos de tratamiento
Antimonio	0.006	0.006	Colesterol elevado en la sangre; baja glucosa en la sangre.	Efluentes de refinerías de petróleo; soldadura; electrónicos; retardadores de fuego; cerámicas	Coagulación/filtración Filtración submicrónica/ carbón activado** Osmosis inversa Ultrafiltración Destilación
Arsénico (total)	ninguno ⁷	0.05 (P)	Daño dermatológico; problemas de circulación sanguínea; mayor riesgo de cáncer	Efluentes de fábricas de semiconducción; refinerías de petróleo; conservadores de madera; herbicidas; aditivos a alimentos de animales; erosión de depósitos naturales	As ⁺³ : Oxidación química para convertir a As ⁺⁵ Osmosis inversa (con previa cloración) Destilación As ⁺⁵ : Coagulación/filtración Filtración submicrónica Suavización por cal Carbón activado** Intercambio aniónico Alúmina activada Osmosis Inversa Destilación Electrodialisis Medio óxido de hierro Medio hierro/alúmina Proceso remoción de hierro/manganeso Compuestos orgánicos: Carbón activado
Asbestos (fibra >10 µm)	7 millones de fibras/L (MFL)	7 MFL	Alto riesgo de desarrollo de pólipos intestinales benignos.	Deterioro de cemento asbesto (amiantado o fibrocemento) en tuberías de agua; erosión de depósitos naturales	Remoción en la fuente: coagulación/filtración; suavización con cal; osmosis inversa; nanofiltración Preventivo (control de corrosión); para reducir lixiviación en líneas de distribución POU/POE*: filtración submicrónica; osmosis inversa; ultrafiltración; destilación
Bario	2	2	Aumento de presión arterial	Aguas con residuos de perforaciones; efluentes de refinerías de metales; erosión de depósitos naturales	Intercambio catiónico Osmosis inversa Destilación Electrodialisis
Berilio	0.004	0.004	Lesiones intestinales	Efluentes de refinerías de metales, fábricas que emplean carbón, industrias eléctricas, aeroespaciales y de defensa	Coagulación/filtración Filtración submicrónica/ carbón activado** Suavización por cal Alúmina activada Intercambio catiónico Osmosis inversa Ultrafiltración Destilación Electrodialisis

Cadmio	0.005	0.005	Daño renal	Corrosión de tubos galvanizados; erosión de depósitos naturales; efluentes de refinerías de metales; líquidos de escorrentía de baterías usadas y de pinturas.	Coagulación/filtración Filtración submicrónica/ carbón activado** Suavización por cal Alúmina activada Intercambio catiónico Osmosis inversa Ultrafiltración Destilación Electrodialisis
Cromo (total)	0.1	0.1	Algunas personas que usan agua con cromo en exceso del NMC después de muchos años pueden sufrir dermatitis alérgica.	Efluentes de fábricas de acero y papel e industrias de acabado de metales; erosión de depósitos naturales.	Cr ⁺³ : Coagulación/filtración Suavización con cal Intercambio catiónico Osmosis inversa Destilación Electrodialisis Cr ⁺⁶ : Intercambio aniónico Osmosis inversa Destilación Electrodialisis Compuestos orgánicos: Carbón activado
Cobre	1.3	TT ⁸ 1.3 = nivel de acción	Exposición a corto plazo: molestias gastrointestinales. Exposición a largo plazo: daños hepáticos o renales. Aquellos con enfermedad de Wilson deben consultar a su médico si la cantidad de cobre en el agua supera el nivel de acción.	Corrosión de tubería casera; erosión de depósitos naturales; lixiviación de conservadores de madera	Remoción en la fuente: coagulación/filtración; suavización con cal; ósmosis inversa; nanofiltración; intercambio catiónico (20-90%) Preventivo (control de corrosión): ajuste del pH; adición de ortofosfato en un pH < de 7.2; alimentación de silicato; descarbonización (reducción de alcalinidad) POU/POE*: filtración submicrónica/ carbón activado**; ósmosis inversa; electrodialisis; destilación; intercambio catiónico (20-90%)
Cianuro (como cianuro libre)	0.2	0.2	Daño al sistema nervioso o problemas de tiroides	Efluentes de fábricas de acero y metales e industrias de plásticos y fertilizantes	Oxidación química/ desifecación (pH>10) Intercambio aniónico Osmosis inversa Destilación Electrodialisis
Fluoruro	4.0	4.0	Enfermedades óseas (dolor y fragilidad); Los niños pueden sufrir dientes manchados	Aditivo en el agua para promover dientes fuertes; erosión de depósitos naturales; efluentes de fábricas de fertilizantes y aluminio	Alúmina activada Carbón de hueso Osmosis inversa Destilación Electrodialisis
Plomo	cero	TT ⁸ 0.015= nivel de acción	Bebés y niños: desarrollo físico y mental retardado; Adultos: presión arterial elevada; problemas renales	Corrosión de tubería casera; lixiviación de desechos de batería; erosión de depósitos naturales	Remoción en la fuente: coagulación/filtración; suavización con cal; ósmosis inversa; nanofiltración; intercambio catiónico (20-90%) Preventivo (control de corrosión): ajuste del pH; adición de ortofosfato en un pH <de7.2-7.8; ajuste del pH y silicato POU/POE*: filtración submicrónica/ carbón activado**; ósmosis inversa; electrodialisis; destilación; intercambio catiónico (20-90%)

Tabla 2. Estándares Secundarios del Reglamento Nacional para Agua Potable de los Estados Unidos

Los Estándares Secundarios del Reglamento Nacional para Agua Potable (de EE.UU.)—NSDWR, por sus siglas en inglés—son normas no obligatorias que regulan los contaminantes que pueden causar efectos cosméticos (como decoloración de la piel y los dientes) o efectos estéticos (como sabor, olor o color) en el agua potable. La Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (USEPA*) recomienda los estándares secundarios para sistemas de agua, pero no requiere su cumplimiento. De cualquier manera, cada estado puede adoptarlas individualmente como estándares obligatorios.

Contaminante	Estándar Secundario (NMCS)	Efectos perceptibles con nivel superior al NMCS	Fuente de contaminación	Métodos de tratamiento
Aluminio	0.05 a 0.2 mg/L	Agua con color	Depósitos naturales; coagulante de tratamiento de agua (alum)	Intercambio catiónico Osmosis inversa Destilación Ultrafiltración Electrodialisis
Cloruro	250 mg/L	Sabor salado	Depósitos naturales	Cl ⁻¹ : Osmosis inversa Destilación Intercambio aniónico Electrodialisis Desionización
Color ¹	15 (unidades de color)	Tinte visible	Depósitos naturales; taninos; hierro; cobre y manganeso	Intercambio aniónico Carbón activado Filtración Cloración Osmosis Inversa Destilación Ozonación Alúmina activada
Cobre	1.0 mg/L	Sabor metálico; mancha azul-verde	Corrosión de tubería casera; erosión de depósitos naturales; lixiviación de preservadores de madera	Cu ⁺² : Control de corrosión (vea abajo) Osmosis inversa Destilación Intercambio catiónico (20-90%) Electrodialisis
Corrosividad	no-corrosivo	Sabor metálico; corrosión de tubería y manchas en accesorios de plomería	pH y/o TDS* naturalmente bajos; células galvánicas resultado del contacto con metales disímiles; conductividad eléctrica/TDS* alto; gases disueltos en el agua como oxígeno, dióxido de carbono (CO ₂) y sulfuro de hidrógeno (H ₂ S); CO ₂ - y H ₂ S-productores de bacteria; corrientes eléctricas aisladas; altas temperaturas de agua	Filtro neutralizador (calcito/magnesia) (5 a 1) Filtrar para elevar pH Alimentación química de ceniza de soda Alim. de polifosfato Alim. de silicato de sodio Reducir TDS* via ósmosis inversa (tratamiento parcial de flujo dividido) Revestimientos Aislamiento de uniones con cintas de conexión a tierra alrededor de todas las ranuras de aislante en los tubos de metal.
Fluoruro	2.0 mg/L	Decoloración dental	Depósitos naturales; fertilizantes; industrias de aluminio; aditivo de agua potable	F ⁻¹ : Alúmina activada Carbón de hueso Osmosis inversa Destilación Electrodialisis
Agentes espumosos (MBAs*) ²	0.5 mg/L	Aspecto espumoso, turbio; sabor amargo; olor	Detergentes y otros limpiadores de superficies; contaminación	Cloración Carbón activado Ozonación Osmosis inversa Destilación

1. Las unidades de color se basan en el estándar recomendado por APHA* de 1 unidad de color es igual a 1mg/L de ion de platino o cloroplatinado.
2. Sustancias activas de azul metileno.
3. Hierro ferroso (hierro de agua clara) fácilmente se convierte en hierro férrico (hierro de agua rojiza) en la presencia de aire o cualquier material oxidante; la precipitación del hierro férrico debe prevenirse y evitar *fouling* e interferencia con el rechazo efectivo de membranas de OI. Además, la Water Quality Association (WQA) reporta que otras formas de hierro incluyen Hierro Secuestrado, de compuestos secuestrantes orgánicos y polifosfatos usados en tratamiento de agua (tratamiento: fuerte oxidación y/o filtración fina, por ej., 10 micras o menos); Bacteria de Hierro, de microorganismos—como bacteria *Crenothrix*, *Leptothrix*, *Sphaerotilus*, *Siderocapsa* y *Gallionella*—que utiliza oxidación de hierro ferroso a hierro férrico en sus procesos metabólicos (tratamiento: desinfección y retención seguidos de filtración por carbón activado para desclorar); y Hierro Coloidal, de sustancias como sílice o tanino en el agua que interfieren con el crecimiento de cristales de precipitado de hierro férrico (tratamiento: coagulación/filtración y filtración submicrónica).
4. El manganeso debe mantenerse en el estado soluble de manganeso (Mn^{+2}) para evitar *fouling* e interferencia con el rechazo efectivo de las membranas de OI. Además, la WQA reporta que otras formas de manganeso incluyen Manganeso Secuestrado, de compuestos secuestrantes orgánicos y polifosfatos usados en tratamiento de agua (tratamiento: fuerte oxidación y/o filtración fina, por ej., 10 micras o menos); y Manganeso Coloidal, de sustancias como sílice o taninos presentes en el agua que interfieren con el crecimiento de cristales de precipitado de manganeso mangánico (Mn^{+4}) (tratamiento: coagulación/filtración y filtración submicrónica).
5. El cloro y el sulfuro de hidrógeno son ejemplos de olores que pueden ser reducidos mediante los métodos de tratamiento sugeridos.
6. Algunas adiciones a esta lista provenientes del folleto R27 de WQA Safe Drinking Water Act incluyen:
 - Alcalinidad (medida como carbonato de calcio, $CaCO_3$): NMCS—no hay límite federal, baja alcalinidad = <30 mg/L, alta alcalinidad = >300 mg/L; efectos—1) la alcalinidad moderada o amortigua el cambio de pH, 2) el agua de baja alcalinidad tiende a disolver minerales y metales, el agua de alta alcalinidad tiende a precipitar minerales y metales, 3) para precipitación de hierro y manganeso, por ejemplo, el agua debe proporcionar un mínimo de 100 mg/L de exceso de alcalinidad después de que el hierro y el manganeso han sido removidos; fuentes—la alcalinidad es causada por la presencia de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos en el agua, se introduce naturalmente en el agua por la acción de disolución del dióxido de carbono producido bacteriamente en minerales que contienen carbono; tratamiento—1) elevar la alcalinidad por medio de la alimentación de 1.5 mg/L de ceniza de soda por cada 1 mg/L de alcalinidad necesaria, o filtración de calcita, y 2) reducir alcalinidad por medio de la alimentación de vinagre blanco (ácido acético), ácido cítrico o cualquier otro ácido, agregar dióxido de carbono (carbonación CO_2), dealcalinización por intercambio de hierro, ósmosis inversa, destilación o electrodiálisis.
 - Dureza de agua (medida como $CaCO_3$): NMCS—no hay límite federal, suave = <17.1 mg/L, levemente dura = 17.1 to 60 mg/L, moderadamente dura = 60 a 120 mg/L, dura = 120 a 180 mg/L y muy dura = >180 mg/L; efectos—1) consume jabón y dificulta la limpieza, 2) coajaduras de jabón y capas de calcificación en lavabos e inodoros, 3) mancha anular alrededor de la tina de baño, 4) deja el cabello deslustrado, 5) percude la ropa blanca, y 6) deja depósitos de escamas en tubería, calentadores de agua y teteras; fuentes—depósitos naturales que causan calcio (cal) y sales de magnesio en agua cruda; tratamiento—remover todos los iones de calcio y magnesio con un suavizador de agua de intercambio catiónico (el límite general es dureza total de 1710 mg/L o 100 granos por galón, gpg); superior a 70 gpg, instalar dos suavizadores en serie.
 - MTBE* (éter butilo terciario de metilo): NMCS—no hay límite federal; efectos—olor a solvente dulce en 0.020 mg/L, posible carcinógeno humano; fuente—1) aditivo oxigenante para gasolina altamente soluble usado inicialmente como repuesto de plomo para realzar el octano y, más recientemente, en concentraciones de 11-15 por ciento en gasolina reformulada para promover combustión más limpia y reducir emisiones de CO_2 y productos orgánicos de combustión, y 2) tiende a migrar en fuentes de agua mucho más rápido que otros componentes de la gasolina y es difícil de remover del agua en concentraciones bajas por medio de procesos de tratamiento convencionales; tratamiento—carbón activado (similar al cloroformo y TTHMs*, excepto que el carbón puede ser la mitad o menos que en el cloroformo cuando comienza la penetración del MTBE), 2) para concentraciones mayores de 0.1 mg/L, pretratamiento de despojamiento con agua (air stripping) con alta proporción de aire-agua antes de la filtración con carbón activado.

Fuente: USEPA* (agradecimiento especial a Tom Sorg, Mike Schock, Kim Fox, y Tom Speth), *WQA Safe Drinking Water Act* (folleto R27), y Cartwright Olsen & Associates

*Por sus siglas en inglés.



No se pierda la continuación de estas tablas de referencia en la edición noviembre-diciembre de *Agua Latinoamérica*.

Se incluirán las Listas de Contaminantes “Candidatos” y las Normas de Monitoreo de Contaminantes No Regulados.

**FILTRO PARA AGUA CON ELEMENTOS FILTRANTES BASE
FLAVONOIDES PARA LA REMOCIÓN DE FLÚOR (F), ARSÉNICO (As),
COBRE (Cu), PLOMO (Pb), CROMO (Cr) Y ZINC (Zn) DE EFLUENTES DE
AGUA.**

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un filtro para agua con características especiales, cuyos elementos filtrantes son fabricados de material biológico para eliminar elementos tóxicos del agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicios para los seres vivos y que tienen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua que pasa a través de dicho filtro.

Los elementos filtrantes son colocados en capas, unas con elemento filtrante y otras sin este elemento en forma alternada, separadas estas capas por mallas.

El resultado después de poner en contacto el agua con los elementos filtrantes fabricados con flavonoides es un efluente libre de los elementos tóxicos mencionados.

ANTECEDENTES

Hoy en día el uso de filtros para tratar agua para consumo es cada vez más común. Los filtros han presentado un desarrollo acelerado y sobre todo los biológicos por su capacidad para desarrollar diferentes procesos en su interior como intercambio iónico, conversión y descomposición biológica, absorción, adsorción, precipitación, oxidación y reducción química entre otros.

La eficiencia de un filtro depende de las características y propiedades de interacción de este y las sustancias ó elementos a retener.

En el caso de la remoción de Flúor para agua destinada a consumo humano se ha experimentado con materia orgánica como celulosa de algodón (Xaping Zhao, Xiuyan

Li, Lu Liu, and Fuhua Chen Department of Environmental Science East China Normal University 2007 Fluoride removal by Fe (III) loaded-ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water). Donde se utiliza la celulosa en procedimientos elaborados en laboratorio consistentes en la preparación del material para activar su capacidad de adsorción.

Otra forma de remoción del Flúor es por medio de sistemas de flotación continua con electrodos bipolares de Aluminio para facilitar la electrocoagulación (Ching Yao Hu, Shang Lien Lo, Wen Hui Kuan and Yu De Lee Research Center for Environmental Pollution Prevention and Control Technology National Taiwan University 2006 Treatment of High Fluoride Content Water by Continuous Electrocoagulation Flotation System With Polar Aluminium Electrode.)

Para Arsénico existen métodos que eliminan simultáneamente este elemento, bacterias coliformes y Flúor, mediante filtros hechos de gravas, arenas y ladrillos molidos en sistemas tipo batch (Rani Devi, Esayas Alemayehu, Vijeder Singh, Ashok Kumar, and Embialle Megistre, Department of Environmental Science and Technology Gima University Etiopía District Science Specialist Hisar, Haryana India 2007 Removal of Fluoride, Arsenic and coliform Bacteria by modified homemade filter media from drinking water.)

Usando métodos de bioremediación para Arsénico con sistemas de extracción quelantes recomendados y organismos reductores de Fe, en suelos (Katerina Vaxevanidou, Nymphodora Papassiopi and Leanis Paspalaris School of Mining and Metallurgical Engineering National Technical University of Athens 2007 Removal of Heavy and Arsenic from contaminated soil using bioremediation and Chelant extraction techniques.) Aplicado a suelos.

Métodos combinados para arsénico y cromo empleando membranas cerámicas de microporo mediante adsorción y microfiltración basado en nanopartículas adsorbentes de Fe_2O_3 para arsénico y membranas de nanoporos así como el uso de Al_2O_3 (A. E. Pagana, S. D. Sklari, E.S.Kikkinides and V.T Zaspalis Laboratory of Inorganic Materials Chemical Process Engineering Research Institute, Thessaloniki Greece 2007

Microporus Ceramic Membrane Technology for Removal Of Arsenic And Chromium Ion From Contaminated Water)

Casos para eliminar el Cobre con biomásas de madera de abedul, algas marinas y musgo terrestre para la preparación de los biosorbentes para remoción de cobre diluidos en agua mejorando métodos anteriores a base de aserrín (A Grimm, R. Zanzi, E. Bjornbom, and A.L. Cukierman Departamento de Chemical Engineering and Technology Chemical Reaction Engineering Royal Institute of Technology Stockholm Sweden) Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternas de Materia Prima y Energía Universidad de Buenos Aires 2007 Compariso of a Different Types of Biomass for Copper Biosorption.

Y un caso combinado que remueve plomo y cobre utilizando cáscara de granada como adsorbente, carbón activado de la misma cáscara de granada y carbón preparado por métodos químicos de la misma cáscara en sistemas batch (E.S.Z. El Ashtouky, N.K.Amin, and O. Abdelwahab Chemical Engineering Departament Faculty Of Engineering Egypt 2006 Removal of Lead (II) and Cooper(II) from Aqueos solution using pomegranate peel as a new adsorbent.

Las técnicas reportadas ilustran su aplicación en suelos y casos de contaminación pero no se muestran los efectos secundarios del proceso ampliamente, incluidos los casos de uso de agua para consumo humano, así como también dejan entrever que la preparación del método, implica actividad en el laboratorio que generalmente incrementa los costos.

Además del anterior reporte bibliográfico, existen algunas patentes relacionadas con el presente invento:

La tecnología de remoción de contaminantes en el agua, se ha desarrollado principalmente en el área de la industria y no orientada al consumo humano. La patente de los Estados Unidos N° 4,145,281 es de este tipo, y muestra un proceso para remover cromo y zinc usados como inhibidores de corrosión por medio de resinas de intercambio aniónico básico y resinas a base de ácidos débiles de intercambio catiónico.

Existen también métodos para eliminar de manera combinada Cr, Pb, y Zn por precipitación, agregando Hidróxidos y Sales Básicas simultáneamente, modificando temperatura y PH, manteniendo los rangos de temperatura, como se reivindica en la patente de los Estados Unidos N° 4,338,200.

Hay otros métodos más complejos con varios procesos presumiblemente caros mediante polímeros, diálisis y ultrafiltración como el mostrado en la patente de los Estados Unidos N° 4,741,831.

Usando electrolisis para obtener precipitación metálica y ciertos aditivos para romper componentes complejos que luego simplificados pasan a una columna de absorción como el reivindicado en la patente de los Estados Unidos N° 4,954,230.

Filtro para remover materia orgánica mediante silicatos organofílicos. hidrofóbicos, resinas de intercambio iónico y carbón activado de los Estados Unidos N° 4,561,976.

Filtro para remoción de óxidos metálicos polivalentes y arsénico usando silicatos de arcillas de los Estados Unidos N° 7,326,346B2.

Filtro con resinas de intercambio iónico en base de magnetismo con capacidad de regeneración para eliminar As, Cr y Br de los Estados Unidos N° 2006/001150 A1.

Filtro para purificar agua a base de nanopartículas de Plata Ag y nanofibras de carbono, sulfato de calcio y carbón activado de coco de los Estados Unidos N° 2007/ 0235381 A1

Usando silicatos de titanio y carbón activado para remover metales pesados y bioproductos volátiles de los Estados Unidos N° 2008/0047902 A1

Y el de Intercambio iónico con resinas de a base de partículas de lumina de los Estados Unidos N° 2007/0114179 A1

La presente invención muestra el desarrollo de trabajos de eliminación de los elementos mencionados de una manera eficiente y simplificada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un dibujo esquemático del filtro de la presente invención donde se muestran las partes que lo componen.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

El presente invento se refiere a un filtro, cuyos elementos filtrantes son fabricados de material biológico para eliminar elementos tóxicos del agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicios para los seres vivos y que tienen la capacidad de capturar elementos o radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua que pasa a través de dicho filtro.

Los flavonoides a ser utilizados como elemento filtrante en la presente invención, se obtienen de las cáscaras de uva, naranja, toronja y mandarina que representan un desecho de la industria de jugos de frutas y que se acumulan como residuos sólidos. Los flavonoides están presentes también en la cáscara de granada y guisantes así como en las hojas de algunos vegetales y plantas como los musgos, helechos angiospermas y gimnospermas pero en cantidades muy pequeñas.

Teniendo la cáscara de una de estas frutas, uva, naranja, toronja, mandarina o una mezcla de estas cáscaras, limpias, trituradas y secas, pasamos a describir el aparato filtrante donde son colocadas, sus accesorios y su forma de funcionamiento.

El filtro se encuentra constituido por las siguientes partes:

- a) Un cuerpo cilíndrico hueco alargado (5).
- b) Una tapa superior cilíndrica (4) con un orificio central.
- c) Un conector cilíndrico hueco superior (3) acoplado al orificio central de b).

- d) Divisiones que alternadamente contienen cáscara unas (6) y se encuentran vacías las otras (8).
- e) Mallas de contención (7), tantas como divisiones con cáscara se tengan dentro del cuerpo de e).
- f) Cáscara triturada de uva, naranja, toronja, mandarina, o mezclas de estas (6).
- g) Papel filtro microporo sobre cada malla de f).
- h) Una tapa inferior cilíndrica (9) con un orificio central.
- i) Un conector cilíndrico hueco inferior (10) acoplado al orificio central de h).

El cuerpo del filtro está constituido por un cilindro alargado (5), fabricado preferentemente de materiales poliméricos, acero inoxidable u otro que no lleve a cabo reacciones con el agua, los flavonoides o los elementos tóxicos que contenga el afluente.

En su extremo superior, dicho cilindro tiene una tapa de forma circular (6) con un conector hueco también cilíndrico (3) en el centro, con el que se conecta un tubo (2) por el cual llega el agua que será tratada en el filtro. Esta agua puede provenir de un afluente continuo o de un recipiente que la contenga (1) y que en este caso debe encontrarse en una posición superior al cuerpo del filtro.

El interior del cuerpo del filtro (5) se encuentra dividido axialmente en varias porciones iguales por mallas. Solo a manera de ilustración para el presente documento, dicho cuerpo (5) se ha dividido en cinco partes, las cuales se alternan con contenido de cáscara con flavonoides unas (6), y vacías las otras (8). Esto se hace con el fin de que el agua pueda pasar por el interior del material filtrante con facilidad y evitar el que los fragmentos de cáscara con flavonoides siendo una masa única dentro del cuerpo del filtro, lleguen a comprimirse o condensarse de manera que impidan el normal flujo de agua por el interior del filtro. Si existen dichas divisiones, el agua pasará por la primera porción que contiene cáscara, saldrá de ella a un espacio vacío, pasará por la segunda porción con cáscara y luego a otro espacio vacío y luego al siguiente que contiene cáscara, sin que la cantidad de cáscara que existe en cada porción del interior del cuerpo del filtro, impida el fácil flujo del agua.

El interior del cuerpo del filtro, puede ser más o menos largo para dividirse en el número de porciones con y sin cáscara alternas que sea necesario, dependiendo de variables como son la presión del efluente, el diámetro del tubo del efluente (2), la cantidad de elementos tóxicos que contenga el agua, o el diámetro de los conectores (3 y 10) en las tapas del filtro o el tamaño de los fragmentos de cáscara.

Para que la cáscara contenida en cada porción del cuerpo del filtro se mantenga en su lugar, es necesario colocar en la parte inferior de cada porción del interior del cuerpo del filtro que contiene cáscara triturada con flavonoides, una malla de material polimérico, acero inoxidable u otro (7), que no lleve a cabo reacciones con el agua, los flavonoides o los elementos tóxicos que contenga el afluente, a esta malla se le coloca en su cara superior una pieza de papel de microporo, no mostrado en la Figura, para reforzar el efecto filtrante y evitar que los fragmentos más pequeños de cáscara, pasen a la siguiente porción del filtro que deberá encontrarse sin cáscara.

En su extremo inferior, el cuerpo del filtro (5), tiene otra tapa (9), igual a la de su extremo superior, que también contiene un conector cilíndrico hueco (10), que conecta el cuerpo del filtro con un tubo (11) por el cual sale del filtro el agua tratada, para continuar por un efluente o ser recogida en un recipiente (12).

Los flavonoides contenidos en la cáscara utilizada como elemento filtrante, se van saturando de los elementos tóxicos que son retenidos en ellos. Cuando la saturación es completa, estos elementos filtrantes (6) deben ser removidos y cambiados por material nuevo.

En base a la cantidad de flavonoides, se elimina por completo la sustancia tóxica a niveles no detectables por los aparatos de medición; medidas en miligramos por litro o partes por millón.

A continuación se anexan las tablas 1,2 y 3 en las que se muestran los resultados de análisis de laboratorio antes y después de pasar un efluente de agua que contiene los elementos mencionados en el presente documento, por un filtro que contiene tres porciones de elemento filtrante en base a cáscara de naranja, alternados con tres porciones que no contienen elemento filtrante:

TABLA 1: Datos de entrada y salida de la concentración de Flúor

Muestra	Concentración Entrada mg/lto	Concentración Salida mg/lto	Método de Laboratorio
A	2.68	0.811	ION SELECTIVO
B	2.378	0.811	COLORIMETRIA
C	2.5	0.232	ION SELECTIVO
D	2.5	0.248	ION SELECTIVO
E	2.5	0.198	ION SELECTIVO

TABLA 2: Datos de entrada y salida de la concentración de Arsénico, Cobre, Plomo y Cromo

MUESTRA	Concentración Entrada mg/lto	Concentración Salida mg/lto	Método de Laboratorio
F As	0.025	0.003	ABSORCIÓN ATÓMICA
G As	0.043	< 0.01	ABSORCIÓN ATÓMICA
H Cu	4.5	1.25	ABSORCIÓN ATÓMICA
I Pb	0.022	0.003	ABSORCIÓN ATÓMICA
J Pb	0.018	0.007	ABSORCIÓN ATÓMICA
K Cr	0.180	0.069	ABSORCIÓN ATÓMICA

TABLA 3: Datos de entrada y salida de la concentración de Zinc

MUESTRA	Concentración Entrada mg/lto	Concentración Salida mg/lto	Método de Laboratorio
L Zn	3.57	<0.10	ABSORCIÓN ATÓMICA
M Zn	4.19	0.39	ABSORCIÓN ATÓMICA

REIVINDICACIONES

1. Un filtro para agua cuyos elementos filtrantes están fabricados con cáscara de naranja, toronja, mandarina, uva, o mezclas de estas, que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, caracterizado porque el dispositivo que forma el filtro, comprende las siguientes partes:

- a) Un cuerpo cilíndrico hueco alargado fabricado preferentemente de materiales poliméricos.
 - b) Una tapa superior cilíndrica con un orificio central.
 - c) Un conector cilíndrico hueco superior acoplado al orificio central de f).
 - d) Divisiones que alternadamente contienen cáscara unas y se encuentran vacías las otras.
 - e) Mallas de contención, tantas como divisiones con cáscara se tengan dentro del cuerpo de a).
 - f) Cáscara triturada de uva, naranja, toronja, mandarina, o mezclas de estas.
 - g) Papel filtro microporo sobre cada malla de e).
 - h) Una tapa inferior cilíndrica con un orificio central.
 - i) Un conector cilíndrico hueco inferior acoplado al orificio central de h).
2. Un filtro para agua cuyos elementos filtrantes están fabricados con cáscara de naranja, toronja, mandarina, uva, o mezclas de estas, que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, según la reivindicación 1, caracterizado porque los elementos filtrantes de f) contienen flavonoides.
3. Un filtro para agua cuyos elementos filtrantes están fabricados con cáscara de naranja, toronja, mandarina, uva, o mezclas de estas, que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, según la reivindicación 1, caracterizado porque el número de porciones alternas con y sin elemento filtrante puede ser variable.

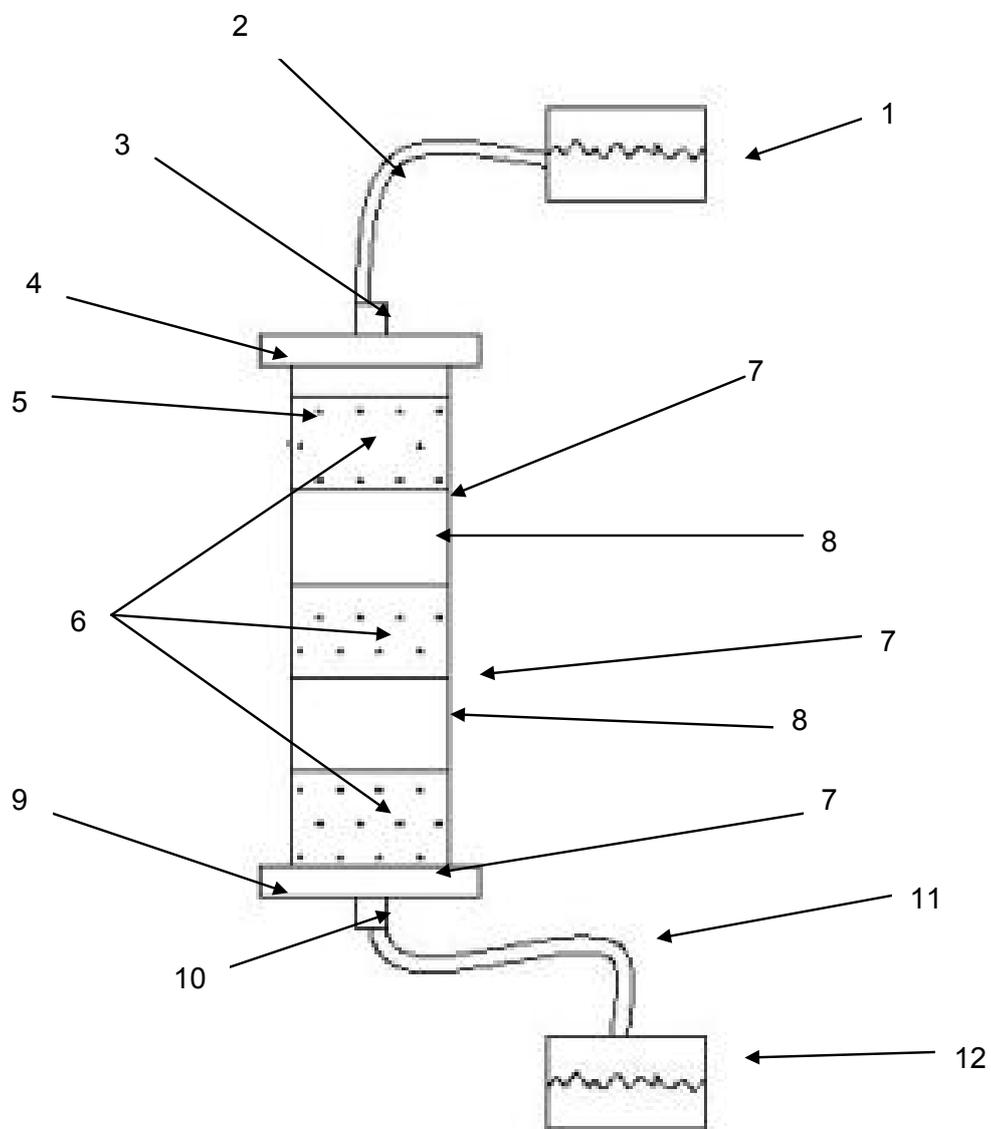
RESUMEN

La presente invención se refiere a un filtro con características especiales, cuyos elementos filtrantes son fabricados de material biológico para eliminar elementos tóxicos del agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicuos para los seres vivos y que tienen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua que pasa a través de dicho filtro.

Los elementos filtrantes son colocados en capas, unas con elemento filtrante y otras sin este elemento en forma alternada, separadas estas capas por mallas.

El resultado después de poner en contacto el agua con los elementos filtrantes fabricados con flavonoides es un efluente libre de los elementos tóxicos mencionados.

Figura 1



**MATERIAL FILTRANTE EN BASE A FLAVONOIDES PARA LA
REMOCIÓN DE FLÚOR (F), ARSÉNICO (As), COBRE (Cu), PLOMO (Pb),
CROMO (Cr) Y ZINC (Zn) DE EFLUENTES DE AGUA**

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material biológico que para eliminar elementos tóxicos de afluentes de agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicuos para los seres vivos y con la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico, purificando el agua que pasa a través de dicho material.

El resultado después de poner en contacto el agua con los elementos filtrantes fabricados con flavonoides es un efluente libre de estos elementos tóxicos, y que por tratamiento posterior puede ser utilizado para consumo humano.

ANTECEDENTES

Hoy en día el uso de filtros para tratar agua para consumo es cada vez más común. Los filtros han presentado un desarrollo acelerado y sobre todo los biológicos por su capacidad para desarrollar diferentes procesos en su interior como intercambio iónico, conversión y descomposición biológica, absorción, adsorción, precipitación, oxidación y reducción química entre otros.

La eficiencia de un filtro depende de las características y propiedades de interacción de este y las sustancias ó elementos a retener.

En el caso de la remoción de Flúor para agua destinada a consumo humano se ha experimentado con materia orgánica como celulosa de algodón (Xaping Zhao, Xiuyan Li, Lu Liu, and Fuhua Chen Department of Enviromental Science East China Normal University 2007 Flúoride removal by Fe (III) loaded-ligand exchange cotton celoluse adsorbent from drinking water). Donde se utiliza la celulosa en procedimientos

elaborados en laboratorio consistentes en la preparación del material para activar su capacidad de adsorción.

Otra forma de remoción del Flúor es por medio de sistemas de flotación continua con electrodos bipolares de Al para facilitar la electrocoagulación (Ching Yao Hu, Shang Lien Lo, Wen Hui Kuan and Yu De Lee Research Center for Environmental Pollution Prevention and Control Technology National Taiwan University 2006 Treatment of High Fluoride Content Water by Continuous Electrocoagulation Flotation System With Polar Aluminium Electrode.)

Para Arsénico existen métodos que eliminan simultáneamente este elemento, bacterias coliformes y Flúor, mediante filtros hechos de gravas, arenas y ladrillos molidos en sistemas tipo batch (Rani Devi, Esayas Alemayehu, Vijeder Singh, Ashok Kumar, and Embialle Megistre, Department of Environmental Science and Technology Gima University Etiopía District Science Specialist Hisar, Haryana India 2007 Removal of Fluoride, Arsenic and coliform Bacteria by modified homemade filter media from drinking water.)

Usando métodos de bioremediación para Arsénico con sistemas de extracción quelantes recomendados y organismos reductores de Fe, en suelos (Katerina Vaxevanidou, Nymphodora Papassiopi and Leanis Paspalaris School of Mining and Metallurgical Engineering National Technical University of Athens 2007 Removal of Heavy and Arsenic from contaminated soil using bioremediation and Chelant extraction techniques.) Aplicado a suelos.

Métodos combinados para arsénico y cromo empleando membranas cerámicas de microporo mediante adsorción y microfiltración basado en nanopartículas adsorbentes de Fe_2O_3 para arsénico y membranas de nanoporos así como el uso de Al_2O_3 (A. E. Pagana, S. D. Sklari, E.S.Kikkinides and V.T Zaspalis Laboratory of Inorganic Materials Chemical Process Engineering Research Institute, Thessalonie Greece 2007 Microporous Ceramic Membrane Technology for Removal Of Arsenic And Chromium Ion From Contaminated Water)

Casos para eliminar el Cobre con biomásas de madera de abedul, algas marinas y musgo terrestre para la preparación de los biosorbentes para remoción de cobre diluidos en agua mejorando métodos anteriores a base de aserrín (A Grimm, R. Zanzi, E. Bjornbom, and A.L. Cukierman Departamente of Chemical Engineering and Technology Chemical Reaction Engineering Royal Institute of Technology Stockholm Sweden) Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternas de Materia Prima y Energía Universidad de Buenos Aires 2007 Compariso of a Different Types of Biomass for Copper Biosorption.

Y un caso combinado que remueve plomo y cobre utilizando cáscara de granada como adsorbente, carbón activado de la misma cáscara de granada y carbón preparado por métodos químicos de la misma cáscara en sistemas batch (E.S.Z. El Ashtouky, N.K.Amin, and O. Abdelwahab Chemical Engineering Departament Faculty Of Engineering Egypt 2006 Removal of Lead (II) and Cooper(II) from Aqueos solution using pomegranate peel as a new adsorbent.

Las técnicas reportadas ilustran su aplicación en suelos y casos de contaminación pero no se muestran los efectos secundarios del proceso ampliamente, incluidos los casos de uso de agua para consumo humano, así como también dejan entrever que la preparación del método, implica actividad en el laboratorio que generalmente incrementa los costos.

Además del anterior reporte bibliográfico, existen algunas patentes relacionadas con el presente invento:

La tecnología de remoción de contaminantes en el agua, se ha desarrollado principalmente en el área de la industria y no orientada al consumo humano. La patente de los Estados Unidos N° 4,145,281 es de este tipo, y muestra un proceso para remover cromo y zinc usados como inhibidores de corrosión por medio de resinas de intercambio aniónico básico y resinas a base de ácidos débiles de intercambio catiónico.

También existen casos combinados por las amplias propiedades del proceso o del material para remover al mismo tiempo dos radicales libres de diferente naturaleza, como cromo y Flúor, en este caso usando limos, reactores y equipo sofisticado que

incrementa el costo del proceso como se muestra en la patente de los Estados Unidos N° 4,170,554.

Agregando agentes quelantes a bajo Ph reduciendo la valencia del Cromo de 6 a 3 usando sulfato Férrico ó de Aluminio ó sal de Cloro, reduciendo el PH paso a paso usando bases inorgánicas hasta un PH suficiente para causar la formación de Hidróxido de Plomo como se presenta en la patente de los Estados Unidos N° 4,260,491.

Existen también métodos para eliminar de manera combinada Cr, Pb, y Zn por precipitación, agregando Hidróxidos y Sales Básicas simultáneamente, modificando temperatura y PH, manteniendo los rangos de temperatura, como se reivindica en la patente de los Estados Unidos N° 4,338,200.

Hay otros métodos más complejos con varios procesos presumiblemente caros mediante polímeros, diálisis y ultrafiltración como el mostrado en la patente de los Estados Unidos N° 4,741,831.

Usando electrolisis para obtener precipitación metálica y ciertos aditivos para romper componentes complejos que luego simplificados pasan a una columna de absorción como el reivindicado en la patente de los Estados Unidos N° 4,954,230.

Para remover materia orgánica mediante silicatos organofilicos. hidrofóbicos, resinas de intercambio iónico y carbón activado de los Estados Unidos N° 4,561,976.

Para remoción de óxidos metálicos polivalentes y arsénico usando silicatos de arcillas de los Estados Unidos N° 7,326,346B2.

Con resinas de intercambio iónico en base de magnetismo con capacidad de regeneración para eliminar As, Cr y Br de los Estados Unidos N° 2006/001150 A1.

La presente invención muestra el desarrollo de trabajos de eliminación de los elementos mencionados de una manera eficiente y simplificada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es una representación esquemática de la forma de preparación del material que contiene flavonoides para ser usados en el presente invento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Como nos hemos referido anteriormente, la presente invención se refiere a un material biológico que contiene flavonoides para eliminar Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc de efluentes de agua. Particularmente el material biológico se refiere al uso de flavonoides.

Estos flavonoides son pigmentos fenólicos que confieren color a las frutas y verduras y se encuentran principalmente en las cáscaras de uva, naranja, mandarina y toronja, estando presente además en las hojas de algunos vegetales y plantas como los musgos, helechos angiospermas y gimnospermas pero en cantidades muy pequeñas así como en la cáscara de granada y guisantes. Tienen la capacidad de reaccionar con numerosas enzimas y cuentan con la propiedad de intercambio iónico con diferentes elementos, por lo que son capaces de retenerlos.

Los flavonoides a ser utilizados como elemento filtrante objeto de la presente invención, se obtienen de las cáscaras de uva, naranja, toronja y mandarina, que representan un desecho de la industria de jugos de frutas y que se acumulan como residuos sólidos.

Los flavonoides tienen las siguientes características que los hacen aptos para usarlos como elementos filtrantes de agua:

1. Ser polifenólicos.
2. Antimicrobianos, antioxidantes, con potencial para capturar radicales libres y retener elementos por medio de intercambio iónico.
3. Capacidad para actuar después de trituración.
4. Estabilización por medio de lavado y secado para su posterior uso libres de azúcares que aceleran su descomposición.

5. Capacidad de conservación en lugares secos, una vez estabilizado, por al menos un año, manteniendo sus propiedades de intercambio iónico, reacción química y acción antiséptica.
6. Solubilidad en agua que facilita su función para capturar iones de interés en su remoción, y retenerlos en la masa de material, esto ayudado por las mallas de retención del material de filtración.
7. Alta disponibilidad a bajo costo.
8. Seguridad en su manejo por ser inicuos para el ser humano, tanto en seco como en medio acuoso.

La obtención de flavonoides para la fabricación de filtros para agua, se lleva a cabo mediante un proceso que consta de los siguientes pasos:

- j) Lavado de las cáscaras de naranja, toronja, mandarina o una mezcla de estas en un recipiente que contiene una solución de agua con jabón neutro con agitación continua por 1 a 3 horas.
- k) Secado de las cáscaras de a) en un horno a temperatura controlada o por medio de energía solar en recipientes adecuados para este fin, o por medio de una corriente de aire caliente o por liofilización, en un ambiente estéril, hasta que la cáscara o mezcla de cáscaras hayan perdido el 90% de la humedad inicial.
- l) Trituración de la cáscara obtenida por medio de un triturador mecánico, hasta obtener fragmentos de cáscara homogéneos de entre 3 y 5 mm de tamaño. El triturado se lleva a cabo con todo y el bagazo que ha quedado libre de azúcares en el lavado.
- m) Secado final por los medios enunciados en b), hasta que la cáscara o mezcla de cáscaras contengan solamente un 1 a 3% de la humedad inicial.

Los pasos anteriores se muestran en la Figura 1, en la cual puede observarse al recipiente de lavado (1) con su agitador (2) en donde se lleva a cabo el lavado de las

cáscaras que se encuentran en el interior de dicho recipiente y no son mostradas en la Figura.

El paso de secado de b) se lleva a cabo en el recipiente (3), que puede ser un horno eléctrico o de gas, un recipiente a través del cual se inyecta aire caliente por un lado con salida por el lado contrario similar a los deshidratadores para vegetales, con charolas que permitan el paso del aire caliente entre las capas de cáscara; un recipiente con tapa transparente y trampa de calor para aprovechar la energía solar (4), o un sistema de liofilización, todo este proceso debe ejecutarse en un ambiente estéril.

A continuación se lleva a cabo la trituración de c) en un recipiente (6) con un triturador (5) de cuchillas hasta obtener fragmentos de cáscara homogéneos de entre 3 y 5mm de tamaño.

Por último, se lleva a cabo el segundo secado de d) en la misma forma y condiciones que se realizó el del paso b).

A continuación se anexan las tablas 1,2 y 3 en las que se muestran los resultados de análisis de laboratorio antes y después de pasar un efluente de agua que contiene los elementos mencionados en el presente documento, por un filtro que contiene tres porciones de elemento filtrante en base a cáscara de naranja, alternados con tres porciones que no contienen elemento filtrante:

TABLA 1: Datos de entrada y salida de la concentración de Flúor

Muestra	Concentración Entrada mg/lto	Concentración Salida mg/lto	Método de Laboratorio
A	2.68	0.811	ION SELECTOR
B	2.378	0.811	Colorimétrico
C	2.5	0.232	ION SELECTOR
D	2.5	0.248	ION SELECTOR
E	2.5	0.198	ION SELECTOR

TABLA 2: Datos de entrada y salida de la concentración de Arsénico, Cobre, Plomo y Cromo

MUESTRA	Concentración Entrada mg/lto	Concentración Salida mg/lto	Método de Laboratorio
F As	0.025	0.003	ABSORCIÓN ATÓMICA
G As	0.043	< 0.01	ABSORCIÓN ATÓMICA
H Cu	4.5	1.25	ABSORCIÓN ATÓMICA
I Pb	0.022	0.003	ABSORCIÓN ATÓMICA
J Pb	0.018	0.007	ABSORCIÓN ATÓMICA
K Cr	0.180	0.069	ABSORCIÓN ATÓMICA

TABLA 3: Datos de entrada y salida de la concentración de Zinc

MUESTRA	Concentración Entrada mg/lto	Concentración Salida mg/lto	Método de Laboratorio
L Zn	3.57	<0.10	ABSORCIÓN ATÓMICA
M Zn	4.19	0.39	ABSORCIÓN ATÓMICA

REIVINDICACIONES

2. Un material filtrante para agua en base a flavonoides que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, caracterizado porque su método de preparación comprende los siguientes pasos:
 - a) Lavado de las cáscaras de naranja, toronja, mandarina, uva o una mezcla de estas en un recipiente que contiene una solución de agua con jabón neutro con agitación continua por 1 a 3 horas.
 - b) Secado de las cáscaras de a) en un horno a temperatura controlada o por medio de energía solar en recipientes adecuados para este fin, o por medio de una corriente de aire caliente o por liofilización, en un ambiente estéril, hasta que la cáscara o mezcla de cáscaras hayan perdido el 90% de la humedad inicial.
 - c) Trituración de la cáscara obtenida por medio de un triturador mecánico, hasta obtener fragmentos de cáscara homogéneos de entre 3 y 5 mm de tamaño.
 - d) Secado final por los medios enunciados en b), hasta que la cáscara o mezcla de cáscaras contengan solamente un 1 a 3% de la humedad inicial.
3. Un material filtrante para agua que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, según la reivindicación 1, caracterizado por estar compuesto por flavonoides.
4. Un material filtrante para agua que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, según la reivindicación 1, caracterizado porque los flavonoides son obtenidos preferentemente de cáscaras de de naranja, mandarina, toronja y uva.
5. Un material filtrante para agua que retiene los elementos tóxicos Flúor, Cromo, Cobre, Plomo, Arsénico y Zinc, según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado

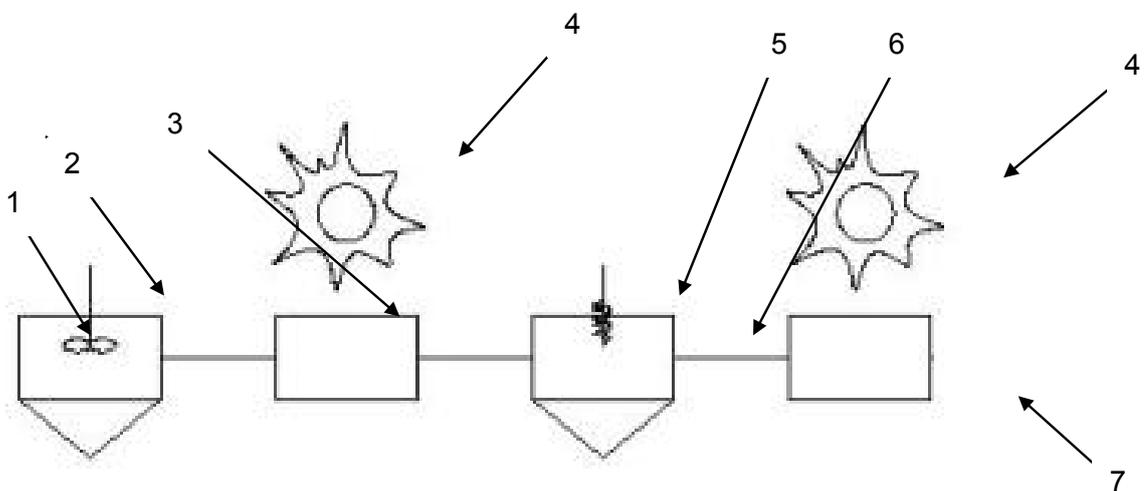
porque los flavonoides obtenidos preferentemente de cáscaras de de uva, naranja, mandarina y toronja pueden utilizarse cada una individualmente o en mezclas de dos o más cáscaras diferentes de estas frutas.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un filtro fabricado de material biológico para eliminar elementos tóxicos del agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicuos para los seres vivos y que tienen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua que pasa a través de dicho filtro.

El resultado después de poner en contacto el agua con los elementos filtrantes fabricados con flavonoides es un efluente libre de estos elementos tóxicos, y que por tratamiento posterior puede ser utilizado para consumo humano.

Figura 1





ABRIL, 2010 | MÉXICO

GACETA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUDES DE PATENTE
Solicitudes normales

[21] Número de solicitud: MX/a/2008/012757

[22] Fecha de presentación: 03/10/2008

[71] Solicitante(s): CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.; Miguel de Cervantes 120, Col. Complejo Industrial Chihuahua, 31109, CHIHUAHUA, Chihuahua, MEXICO

[72] Inventor(es): SERGIO ARTURO PAYAN GOMEZ; MARIA GUADALUPE CHACON MONARREZ; ANTONIO PEREZ HERNANDEZ; MANUEL PIÑON MIRAMONTES; Ponce de León No. 504, Col. Santa Rosa, 31050, CHIHUAHUA, Chihuahua, MEXICO

[74] Agente: JESUS GONZALEZ HERNANDEZ.*; Miguel de Cervantes No.120, Col. Complejo Industrial Chihuahua, 31136, CHIHUAHUA, Chihuahua, MEXICO

[30] Prioridad (es):

[51] Clasificación: B01D25/22 (2006-01) B01D35/00 (2006-01) B01D46/00 (2006-01)

[54] Título: FILTRO PARA AGUA CON ELEMENTOS FILTRANTES BASE FLAVONOIDES PARA LA REMOCIÓN DE FÚOR (F), ARSÉNICO (AS), COBRE (CU), PLOMO (PB), CROMO (CR) Y ZINC (ZN) DE EFLUENTES DE AGUA

[57] Resumen: La presente invención se refiere a un filtro con características especiales, cuyos elementos filtrantes son fabricados de material biológico para eliminar elementos tóxicos del agua como son Flúor (F), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicios para los seres vivos y que tienen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua que pasa a través de dicho filtro. Los elementos filtrantes son colocados en capas, unas con elemento filtrante y otras sin este elemento en forma alternada, separadas estas capas por mallas. El resultado después de poner en contacto el agua con los electos filtrantes fabricados con flavonoides es un efluente libre de los electos tóxicos mencionados.

[21] Número de solicitud: MX/a/2008/012759

[22] Fecha de presentación: 03/10/2008

[71] Solicitante(s): CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.; Miguel de Cervantes 120, Col. Complejo Industrial Chihuahua, 31109, CHIHUAHUA, Chihuahua, MEXICO

[72] Inventor(es): SERGIO ARTURO PAYAN GOMEZ; MARIA GUADALUPE CHACON MONARREZ; ANTONIO PEREZ HERNANDEZ; MANUEL PIÑON MIRAMONTES; Ponce de León No. 504, Col. Santa Rosa, 31050, CHIHUAHUA, Chihuahua, MEXICO

[74] Agente: JESUS GONZALEZ HERNANDEZ.*; Miguel de Cervantes No.120, Col. Complejo Industrial Chihuahua, 31136, CHIHUAHUA, Chihuahua, MEXICO

[30] Prioridad (es):

[51] Clasificación: B01D25/00 (2006-01)

[54] Título: MATERIAL FILTRANTE EN BASE A FLAVONOIDES PARA LA REMOCIÓN DE FÚOR (F), ARSÉNICO (AS), COBRE (CU), PLOMO (PB), CROMO (CR) Y ZINC (ZN) DE EFLUENTES DE AGUA

[57] Resumen: La presente invención se refiere a un filtro fabricado de material biológico para eliminar elementos tóxicos del agua como son Flúor (f), Arsénico (As), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), y Zinc (Zn), utilizando flavonoides, inicios para los seres vivos y que tienen la capacidad de capturar elementos ó radicales libres, y retenerlos por medio de intercambio iónico purificando el agua que pasa a través de dicho filtro. El resultado después de poner en contacto el agua con los elementos filtrantes fabricados con flavonoides es un efluente libre de estos electos tóxicos, y que por tratamiento posterior puede ser utilizado para consumo humano.

RESEARCH ARTICLE

Computational molecular characterization of the flavonoid rutin

Sergio A Payán-Gómez^{1,2}, Norma Flores-Holguín¹, Antonino Pérez-Hernández¹, Manuel Piñón-Miramontes³ and Daniel Glossman-Mitnik*¹

Abstract

In this work, we make use of a model chemistry within Density Functional Theory (DFT) recently presented, which is called M05-2X, to calculate the molecular structure of the flavonoid Rutin, as well as to predict the infrared (IR) and ultraviolet (UV-Vis) spectra, the dipole moment and polarizability, the free energy of solvation in different solvents as an indication of solubility, the HOMO and LUMO orbitals, and the chemical reactivity parameters that arise from Conceptual DFT. The calculated values are compared with the available experimental data for this molecule as a means of validation of the used model chemistry.

Background

Flavonoids are phenolic substances characterized for a low molecular weight and they are abundant in plant tissues, apple being one of the most important (particularly its skin) [1,2]. In the human body they show a lot of biological properties as antioxidants, antiallergenic, antibacterial, antifungal, antiviral and anticarcinogenic agents. These characteristics confer to them pharmacological properties useful for the treatment of diseases that go from allergies, bacterial and viral infectious processes, to those of greater risk like the coronary diseases, cancer and HIV [3-5]. The mechanism by which flavonoids carry out their properties, mainly their antioxidant power, is either by inhibiting the formation or activity of reactive oxygen species, or by direct interaction with DNA, enzymes and membrane receptors.

Theoretical investigations of the physical and chemical properties of flavonoids are very important in order to disclose the relationship between the structure, properties and performance, and to help in the design and synthesis of new derivatives with improved properties. We have experimentally found that some natural flavonoids have a strong ability for complexing metal ions, in particular, those related to heavy metals [6-8]. Thus, natural flavonoids could be useful in water treatment, cleaning and

purification. The objective of this letter is to report the results of the calculation of the molecular structure and properties of the flavonoid Rutin using a recently developed density functional [9]. The IR and UV-Vis spectra, the dipole moment and polarizability, the free energy of solvation in different solvents as an indication of solubility, the HOMO and LUMO orbitals, and the chemical reactivity parameters that arise from Conceptual DFT [10,11] are reported. The calculated values are compared with the available experimental data for this molecule as a means of validation of the used model chemistry. The spectra and the calculated values are important in the sense that they are an indication of the chemical stability, the thermochemistry, the color and the region of the solar spectrum where the absorption takes place, the solubility and the chemical reactivity which is useful to predict the possible complexation sites.

Theory and Computational Details

For all the calculations, we have chosen the hybrid meta-GGA M05-2X functional [9], which consistently provides satisfactory results for several structural and thermodynamic properties. Although there are a new class of functionals, the so called M06 functionals, our own experience indicates that the improvement in the calculated molecular structure and properties of systems of the size that we are considering in this paper is only marginal. The 3-21G(d) basis set was used for the geometry optimizations and evaluations of harmonic frequencies both in

* Correspondence: daniel.glossman@cimav.edu.mx

¹ Departamento de Simulación Computacional y Modelado Molecular, CIMAV, SC, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109, México

Full list of author information is available at the end of the article



the gas phase and in aqueous solution of the flavonoid. It has been found that this basis set has a remarkable ability to predict the molecular structure and properties of large systems when coupled with the B3LYP density functional [12], and the same has been our own experience when the M05-2X functional is considered. The equilibrium geometry of the studied molecule was determined by means of the gradient technique. The force constants and vibrational frequencies were determined from calculation using the FREQ keyword on the stationary points obtained after the optimization to check if they were true minima. The electronic properties were calculated with the 6-31+G(d) basis set. A suitable description of this basis set is provided in some of the most important Computational Chemistry recent books [13-16]. Solvation energies were computed by the Integral Equation Formalism - Polarizable Continuum Model (IEF-PCM) [17], including the UAHF model. All the calculations have been performed with the Gaussian 03W series of programs [18].

The calculation of the ultraviolet (UV-Vis) spectra of the flavonoid and their metallic complexes has been performed by solving the time dependent Kohn-Sham equations according to the method implemented in Gaussian 03W [13,19-21]. The equations have been solved for 10 excited states.

The infrared (IR) and ultraviolet (UV-Vis) spectra were calculated and visualized using the Swizard program [22]. In all cases the displayed spectra show the calculated frequencies and absorption wavelengths. The vertical ionization potential *I* and electron affinity *A* were calculated in two ways: i) as the difference between the total energy of the neutral molecule and the corresponding ions, taken at the geometry of the neutral molecule in order to keep the external potential constant, and ii) considering the approximation given by the Koopmans' theorem [13-16], where the HOMO energy is equal to $-I$ and the LUMO energy is equal to $-A$.

The HOMO and LUMO molecular orbitals were visualized with the ChemCraft 1.6 [23] program, while the condensed Fukui functions were calculated with the aid of the AOMix software [24].

Results and Discussion

The results for the equilibrium conformation of the neutral molecule of 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-[[2R,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxymethyl]oxan-2-yl]oxy-4H-chromen-4-one (or rutin, for short) calculated with the M05-2X/3-21G(d) model chemistry are presented in Figure 1 through a representation of the molecular structure showing the atomic labeling and numbering as well as the interatomic bond lengths and several selected angles. The results have

been compared with those of the quercetin molecule [25,26]. As the comparison of the computed molecular structure of quercetin with the X-ray results has been presented already [25,26], we are not repeating it here. However, it can be said that the agreement between the computed quercetin moiety of rutin and the quercetin X-ray results is very good. It should be remarked that there are two H-bonds belonging to O30 with H29, and O68 with H31. This could be an explanation of the increased water, methanol and ethanol solubility (see below).

The infrared spectrum (IR) for the rutin molecule calculated with the M05-2X/3-21G(d) model chemistry is displayed in Figure 2. The vibrational band assignments have been done using the ChemCraft for Windows molecular visualization program. By comparison with the experimental IR spectrum [27], an average scaling factor of 0.995 could be estimated. In Table 1, we present a comparison of the experimental, computed and scaled frequencies for the rutin molecule as an assessment of the M05-2X functional for calculating vibrational frequencies. However, it must be noted that a strong peak at 2747 cm^{-1} related to an internal H-bond has been omitted in order not to obscure the rest of the spectrum and for the sake of clarity. Thus, it is expected that the model chemistry used in this work can reproduce the experimental spectrum of the rutin molecule with a certain degree of accuracy.

The ultraviolet spectrum (UV-Vis) of the rutin molecule was calculated with TD-DFT using the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry. The results in Table 2 show the first ten electronic transition states of rutin, both in nanometers (nm) and electron-volts (eV), the oscillator strengths (*f*) that can give an idea of the intensity of the transition, and the orbital assignments, indicating the percentage of any H-n T L+n transition involved. The wavelength belonging to the HOMO-LUMO transition will take place at 290 nm. As the HOMO-LUMO transition takes place in the ultraviolet region, close to but out of the visible zone, it can be predicted that this molecule will be colorless or slightly colored.

The molecular dipole moment is perhaps the simplest experimental measure of charge distribution in a molecule. The accuracy of the overall distribution of electrons in a molecule is hard to quantify, since it involves all the multipoles. The polarizability *a* contributes to the understanding of the response of the system when the external field is changed, while the number of electrons *N* is kept fixed. The polarizability is calculated as the average of the polarizability tensor $\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$. From

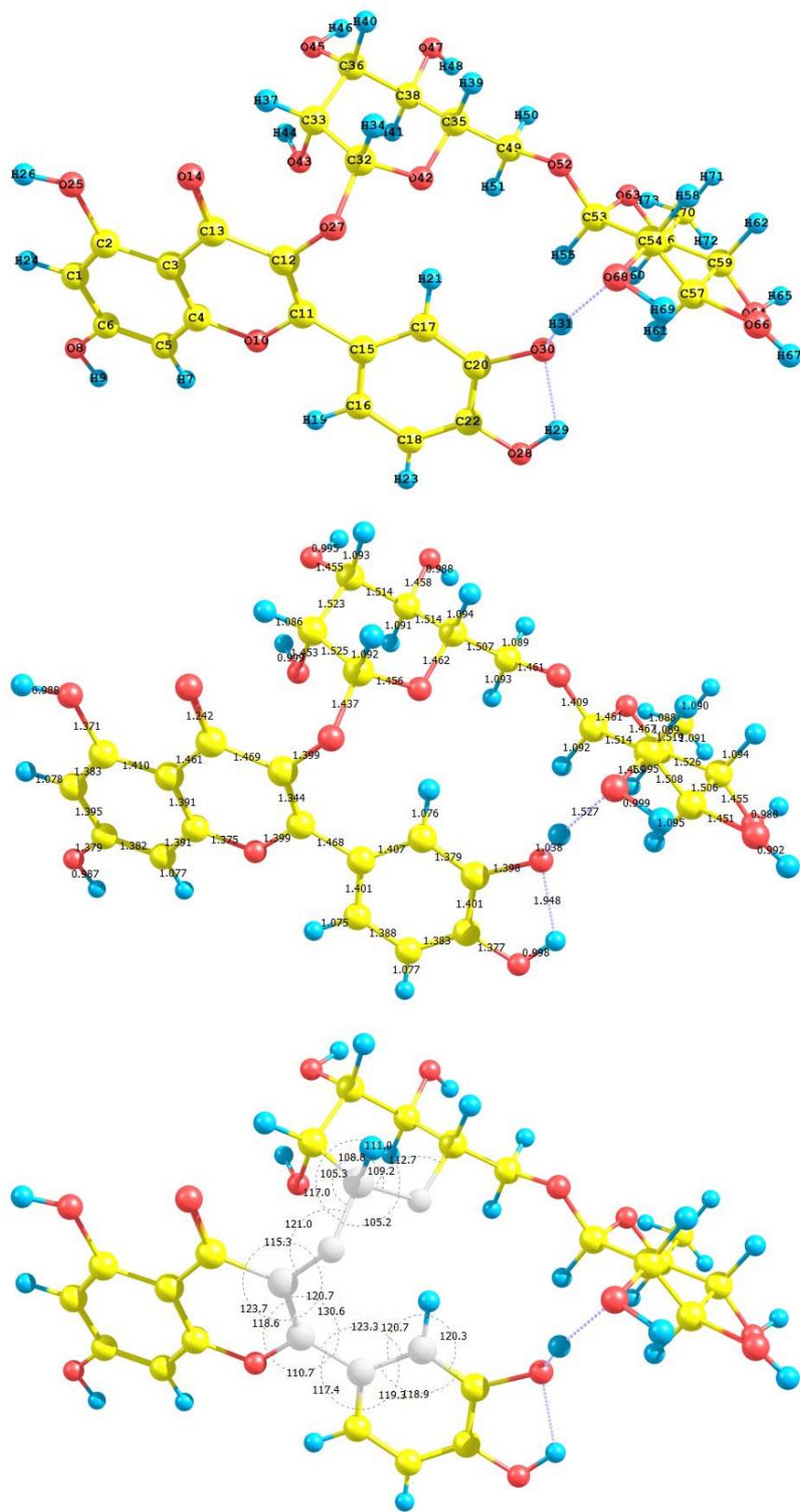


Figure 1 Atomic labeling, interatomic bond distances (Å) and selected bond angles (deg) for the rutin molecule.

Table 1: Experimental, computed and scaled frequencies (cm⁻¹) for the rutin molecule calculated at the M05-2X/3-21G(d) level of theory

Exp	Computed	Scaled	Exp	Computed	Scaled	Exp	Computed	Scaled
598	541	538	919	909	904	1234	1235	1229
634	606	603	924	925	920	1285	1288	1282
657	659	656	944	942	937	1360	1361	1354
713	707	703	977	975	967	1466	1464	1457
719	713	709	1012	1031	1026	1493	1485	1478
724	720	716	1065	1081	1076	1605	1607	1599
729	743	739	1091	1094	1089	1656	1670	1662
791	783	779	1115	1127	1131	2920	2748	2734
805	824	820	1121	1140	1134	2959	3079	3064
834	830	826	1133	1158	1152	2984	3157	3141
878	869	865	1152	1176	1170	3418	3434	3417
914	909	904	1202	1192	1186			

the present calculations, the total energy, the total dipole moment and the isotropic polarizability of the ground state with the 6-31+G(d,p) model chemistry are -2250.341 au, 7.6877 Debye and 177.57 Bohr³ for the rutin molecule. These results for the dipole moment and the isotropic polarizability could be of interest as an indication of the solubility and chemical reactivity of the studied molecule, not only for its synthesis but for the

potential application in complexation of metal cations for water cleaning and purification.

The free energy of solvation $\Delta G(\text{solv})$ of the molecule have been calculated for rutin by resorting to the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry coupled with the Integral-Equation-Formalism of the Polarized Continuum Model (IEF-PCM) for different solvents as implemented in Gaussian 03. The solubility of a molecule will depend on several kinetic and thermodynamic factors. However, it can be said that the magnitude and the sign of $\Delta G(\text{solv})$ could be a good approximation as an index of solubility. In this way, a negative sign and a large magnitude will be an indication of increased solubility. The results of these calculations for the studied molecule can be summarized as follows: Acetone = -18.36 Kcal/mol, Acetonitrile = -6.05 Kcal/mol, Aniline = 11.36 Kcal/mol, Benzene = 0.10 Kcal/mol, CCl₄ = -0.14 Kcal/mol, Chlorobenzene = -5.42 Kcal/mol, Chloroform = -9.03 Kcal/mol, Cyclohexane = -6.32 kcal/mol, Dichloroethane = -13.37 Kcal/mol, Dichloromethane = -15.59 Kcal/mol, Diethylether = -13.74 Kcal/mol, DMSO = -15.05 Kcal/mol, Ethanol = -52.88 Kcal/mol, Heptane = -7.73 Kcal/mol, Methanol = -56.35 Kcal/mol, Nitromethane = -14.48 Kcal/mol, THF = -10.58 Kcal/mol, Toluene = -2.36 Kcal/mol, and Water = -49.42 Kcal/mol. These values could be an indication that the studied molecule will be mostly soluble in ethanol, methanol, and water, and this can be related to the results obtained for the dipole moment and polarizability.

The HOMO and LUMO of rutin calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry are displayed in Figure 3. The HOMO and LUMO densities are over the flavonoid moiety, but not over the glycoside rest. This can

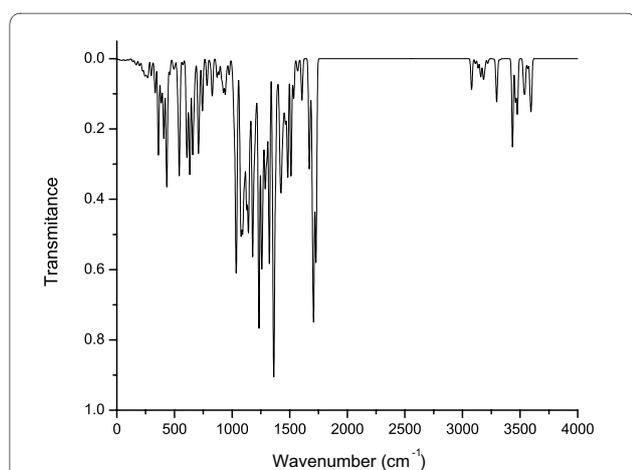


Figure 2 Infrared spectrum (IR) of the rutin molecule computed with the M05-2X/3-21G(d) model chemistry (A strong peak at 2747 cm⁻¹ related to an internal H-bond has been omitted for the sake of clarity).

Table 2: Electronic transition states of rutin (nm, eV, oscillator strengths (f), and transition assignments as calculated with TD-DFT and the M05-2X/6-31+G(d,p) level of theory

Number	nm	eV	(f)	Assignment; H = HOMO, L = LUMO
1	319.3	3.88	0.0057	S H-4 T L+0(+69%)
2	290.0	4.28	0.5920	S H-0 T L+0(+81%)
3	256.3	4.84	0.0065	S H-1 T L+0(+59%) H-0 T L+1(14%) H-2 T L+1(6%) H-3 T L+6(+5%)
4	247.4	5.01	0.0043	S H-3 T L+0(+31%) H-2 T L+0(+17%) H-1 T L+1(15%) H-0 T L+9(14%) H-0 T L+7(+9%)
5	235.3	5.27	0.0679	S H-2 T L+0(+43%) H-3 T L+0(23%) H-1 T L+0(+7%)
6	228.4	5.43	0.1671	S H-0 T L+1(+37%) H-1 T L+0(+15%) H-1 T L+1(+9%) H-2 T L+0(8%) H-3 T L+0(+8%)
7	219.7	5.64	0.0289	S H-0 T L+1(+26%) H-2 T L+1(17%) H-5 T L+0(+13%) H-1 T L+1(7%) H-3 T L+6(+5%)
8	213.3	5.81	0.0236	S H-0 T L+5(+42%) H-0 T L+2(9%) H-0 T L+6(+6%) H-0 T L+7(+5%)
9	212.7	5.83	0.5713	S H-3 T L+0(+20%) H-0 T L+7(14%) H-0 T L+9(+13%) H-2 T L+0(+9%) H-1 T L+1(+8%)
10	206.3	6.01	0.0618	S H-0 T L+6(+32%) H-1 T L+6(+12%) H-2 T L+0(9%) H-3 T L+1(+7%) H-2 T L+1(7%) H-0 T L+5(7%)

give us an idea of the reactivity of the molecule and means that only the flavonoid moiety will be reactive, for example, in complexation with metal cations.

Within the conceptual framework of DFT [10], the chemical potential μ , which measures the escaping tendency of an electron from equilibrium is defined as:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (1)$$

where χ is the electronegativity.

The global hardness η can be seen as the resistance to charge transfer:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (2)$$

Using a finite difference approximation and Koopmans' theorem [13-16], the above expressions can be written as:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (3)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (4)$$

where ϵ_H and ϵ_L are the energies of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals, HOMO and LUMO, respectively.

The electrophilicity index ω represents the stabilization energy of the system when it gets saturated by electrons coming from the surrounding:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \approx \frac{(I+A)^2}{2(I+A)} \approx \frac{(\epsilon_L + \epsilon_H)^2}{2(\epsilon_L + \epsilon_H)} \quad (5)$$

The validity of the Koopmans' theorem within the DFT approximation is controversial. However, it has been shown [28] that although the KS orbitals may differ in shape and energy from the HF orbitals, the combination

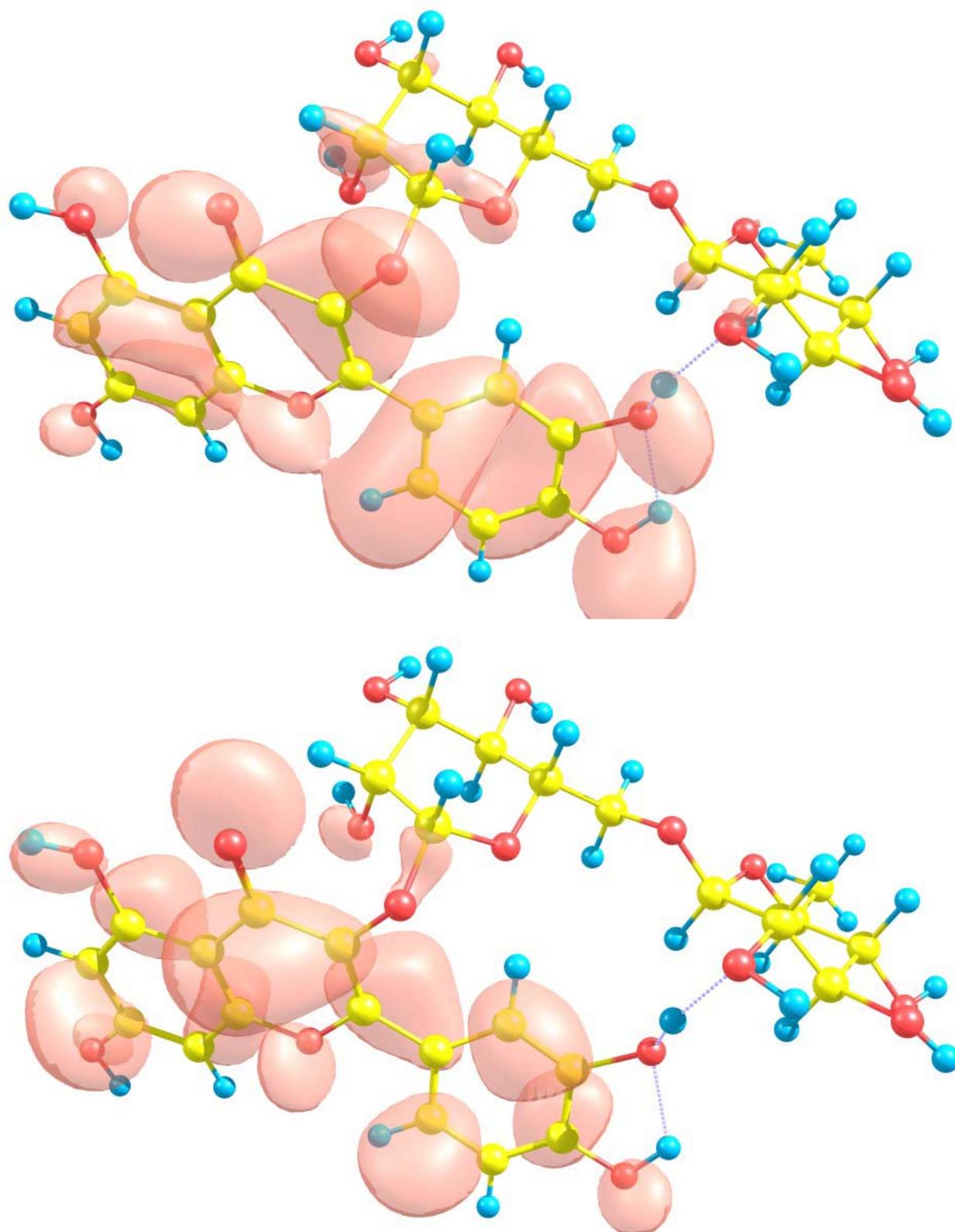


Figure 3 HOMO and LUMO of the rutin molecule calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry.

of them produces Conceptual DFT reactivity descriptors that correlate quite well with the reactivity descriptors obtained through Hartree-Fock calculations. Thus, it is worth to calculate the electronegativity, global hardness and global electrophilicity for the rutin molecule using both approximations in order to verify the quality of the procedures.

The results for the vertical I and A of the rutin molecule obtained through energy differences between the ionized and the neutral state, calculated at the geometry of the neutral molecule are I = 7.284 eV and A = 0.067 eV. The HOMO and LUMO energies are -6.836 eV and -0.522 eV, respectively. It can be seen that there is a good qualitative agreement between both results for I, but not for A. The calculated values of the electronegativity, global hardness and global electrophilicity using the I and A are $\chi = 3.676$ eV, $\omega = 3.608$ eV, and $\omega = 1.873$ eV. Using the HOMO and LUMO energies, within the Koopmans' theorem, the corresponding values are $\chi = 3.679$ eV, $\eta = 3.158$ eV, and $\omega = 2.143$ eV. Again, there is a good qualitative agreement for the reactivity parameters calculated through both procedures. It can be concluded that for the particular case of the rutin molecule, the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry is able to predict the Conceptual DFT reactivity indices calculated through HOMO and LUMO energies as well as from the I and A obtained through energy differences with qualitative similar good accuracy.

The condensed Fukui functions can also be employed to determine the reactivity of each atom in the molecule. The corresponding condensed functions are given by $f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$ (for nucleophilic attack), $f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$ (for electrophilic attack), and $f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)] / 2$ (for radical attack), where q_k is the gross charge of atom k in the molecule.

It is possible to evaluate condensed Fukui functions from single-points calculations directly, without resorting to additional calculations involving the systems with $N-1$ and $N+1$ electrons:

$$f_k^+ = \sum_{a \in k} [c_{ai}^2 + c_{ai} \sum_{b \neq a} c_{bi} S_{ab}] \quad (\text{where } i = \text{LUMO})$$

and

$$f_k^- = \sum_{a \in k} [c_{ai}^2 + c_{ai} \sum_{b \neq a} c_{bi} S_{ab}] \quad (\text{where } i = \text{HOMO})$$

with c_{ai} being the LCAO coefficients and S_{ab} the overlap matrix. The condensed Fukui functions are normalized, thus $\sum_k f_k = 1$ and $f_k^0 = [f_k^+ + f_k^-] / 2$.

The results from the calculation of the condensed Fukui functions for nucleophilic, electrophilic and radical attack have been obtained by resorting to the AOMix molecular analysis program [24]. The sites for electrophilic attack will be those atoms bearing a negative charge and where the Fukui function f_k^- is a maximum. These values confirm that the sites for the electrophilic attack are the C12 and C22 atoms. The site for potential nucleophilic attack would depend on the values of f_k^+ on the atoms with a positive charge density. The results indicate that the site for nucleophilic attack will be the C11 and C13 atoms. Finally, the site for radical attack, governed by the values of f_k^0 will be the C12 atom. The glycoside rings are not very reactive in this context.

Conclusions

In this work, the M05-2X/3-21G(d) and M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistries have been applied to the study of a molecule which is potentially useful for water cleaning and purification. The molecular structure for the rutin molecule has been determined by using the M05-2X/3-21G(d) model chemistry. A comparison has been made with the results from the experimental X-ray crystallography for the flavonoid quercetin. The agreement is generally good. Two internal H-bonds have been described that could be an explanation for the increased solubility of rutin in water, ethanol and methanol.

The shape of the frontier orbitals of this molecule were displayed as well as some electronic parameters like the total energy, the dipole moment and the polarizability and the infrared (IR) and ultraviolet (UV-Vis) spectra for the rutin molecule have been predicted according to the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry, and an assignment of the principal peaks has been achieved.

The free energy of solvation $\Delta G(\text{solv})$ of the rutin molecule has been calculated by resorting to the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry coupled with the Integral-Equation-Formalism of the Polarized Continuum Model (IEF-PCM) for different solvents and the results gave an indication of water, ethanol and methanol as the solvents in which this molecule could be potentially soluble.

The ionization potential I and the electron affinity A have been calculated through energy differences between the ionic and the neutral states, all at the geometry of the neutral molecule, and they have been compared well with the results obtained from the HOMO and LUMO energies obtained through the Koopmans' theorem procedure. The results indicate a qualitative good agreement, which can be considered an indication of the goodness of the proposed model chemistry.

The M05-2X density functional in combination with several basis sets appears to be a useful tool for the study of the molecular structure and electronic properties of flavonoids and the possible nanostructures derived from them, and further applications to several molecular systems of this kind are being pursued in our laboratory.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Authors' contributions

SAPG carried out the DFT calculations and wrote some portions of the paper. NFH analysed the IR and UV-Vis spectra. APH and DGM conceived of the study, analysed all the data, discussed the results and wrote the manuscript. MPM discussed the results and revised the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Acknowledgements

This work has been partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, Mexico) and by Fondo Mixto del Estado de Baja California (FOMIX-BC) through Project 69363. SAPG gratefully acknowledges a fellowship from CONACYT. NFH, APH and DGM are researchers of CONACYT and CIMAV.

Author Details

¹Departamento de Simulación Computacional y Modelado Molecular, CIMAV, SC, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109, México, ²Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chihuahua, Nuevo Campus Universitario, Chihuahua, Chih. 31125, México and ³Junta Municipal de Aguas y Saneamiento de Chihuahua, Perif. Ortiz Mena y Av. Politécnico S/N, Colonia Quintas del Sol, Chihuahua, Chih. 31350, México

Received: 18 March 2010 Accepted: 22 June 2010

Published: 22 June 2010

References

1. Pietta PG: **Flavonoids as antioxidants.** *J Nat Prod* 2000, **63**:1025-1042.
2. Wolfe K, Wu X, Liu RH: **Antioxidant activity of apple peels.** *J Agric Food Chem* 2003, **51**:609-614.
3. Scalbert A, Williamson G: **Dietary intake and bioavailability of polyphenols.** *J Nutr* 2000, **130**:2073S-2085S.
4. Erkoç S, Erkoç F, Keskin N: **Theoretical investigation of quercetin and its radical isomers.** *J Mol Struct - THEOCHEM* 2003, **631**:141-146.
5. Russo N, Toscano M, Uccella N: **Semiempirical molecular modeling into quercetin reactive site: Structural, conformational, and electronic features.** *J Agric Food Chem* 2000, **48**:3232-3237.
6. Payán-Gómez SA, Flores-Holguín N, Pérez-Hernández A, Pinón-Miramontes M, Glossman-Mitnik D: **Computational molecular characterization of the flavonoid morin and its Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes.** *J Mol Mod* in press.
7. Lekka CE, Ren J, Meng S, Kaxiras E: **Structural, electronic and optical properties of representative Cu-flavonoid complexes.** *J Phys Chem B* 2009, **113**:6478-6483.
8. Malesev D, Kuntic V: **Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions.** *J Serb Chem Soc* 2007, **72**:921-939.
9. Zhao Y, Truhlar DG: **Density functionals with broad applicability in chemistry.** *Acc Chem Res* 2008, **41**:157-167.

10. Parr RG, Yang W: *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* New York: Oxford University Press; 1989.
11. Geerlings P, DeProft F, Langenaeker W: **Conceptual density functional theory.** *Chem Rev* 2003, **103**:1793-1873.
12. Zandler ME, D'Souza F: **The remarkable ability of B3LYP/3-21G(*) calculations to describe geometry, spectral and electrochemical properties of molecular and supramolecular porphyrin-fullerene conjugates.** *Comptes Rendus Chimie* 2006, **9**:960-981.
13. Lewars E: *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics* Norwell, MA: Kluwer Academic Publishers; 2003.
14. Young D: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* New York: John Wiley & Sons; 2001.
15. Jensen F: *Introduction to Computational Chemistry* Chichester: John Wiley & Sons; 2007.
16. Cramer CJ: *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models* Chichester: John Wiley & Sons; 2002.
17. Tomasi J, Mennucci B, Cancès E: **The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level.** *J Mol Struct - THEOCHEM* 1999, **464**:211-226.
18. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA: *Gaussian 03, Revision E.01* Gaussian, Inc., Wallingford, CT; 2004.
19. Stratmann RE, Scuseria GE, Frisch MJ: **An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules.** *J Chem Phys* 1998, **109**:8218-8224.
20. Bauernschmitt R, Ahlrichs R: **Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time-dependent density functional theory.** *Chem Phys Lett* 1996, **256**:454-464.
21. Casida ME, Jamorski C, Casida KC, Salahub DR: **Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold.** *J Chem Phys* 1998, **108**:4439-4449.
22. Gorelsky SI: **Swizard program.** [<http://www.sg-chem.net/>].
23. ChemCraft 1.6 [<http://www.chemcraftprog.com>]
24. Gorelsky SI: **AOMix program.** [<http://www.sg-chem.net/>].
25. Mendoza-Wilson AM, Glossman-Mitnik D: **CHIH-DFT determination of the molecular structure, infrared and ultraviolet spectra of the flavonoid quercetin.** *J Mol Struct - THEOCHEM* 2004, **681**:71-76.
26. Mendoza-Wilson AM, Glossman-Mitnik D: **CHIH-DFT study of the electronic properties and chemical reactivity of quercetin.** *J Mol Struct - THEOCHEM* 2005, **716**:67-72.
27. Fossen T, Andersen OM: **Spectroscopic techniques applied to flavonoids.** In *Flavonoids - Chemistry, Biochemistry and Applications Volume 1*. 1st edition. Edited by: Andersen OM, Markham KR, Boca Ratón, FL: Taylor and Francis, LLC; 2006:37-142.
28. Zevallos J, Toro-Labbé A: **A theoretical analysis of the Kohn-Sham and Hartree-Fock orbitals and their use in the determination of electronic properties.** *J Chil Chem Soc* 2003, **48**:39-47.

doi: 10.1186/1752-153X-4-12

Cite this article as: Payán-Gómez et al., Computational molecular characterization of the flavonoid rutin *Chemistry Central Journal* 2010, **4**:12

Computational molecular characterization of the flavonoid Morin and its Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes

Sergio A. Payán-Gómez · Norma Flores-Holguín ·
Antonino Pérez-Hernández ·
Manuel Piñón-Miramontes · Daniel Glossman-Mitnik

Received: 29 March 2010 / Accepted: 18 June 2010 / Published online: 14 July 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract In this work, we make use of a model chemistry within density functional theory (DFT) recently presented, which is called M05-2X, to calculate the molecular structure of the flavonoid Morin and its Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes, as well to predict their IR and UV-Vis spectra, the dipole moment and polarizability, the free energy of solvation in different solvents as an indication of solubility, the HOMO and LUMO orbitals, and the chemical reactivity parameters that arise from Conceptual DFT. The calculated values are compared with the available experimental data for these molecules.

Keywords Conceptual DFT · $\Delta G(\text{solv})$ ·
Molecular structure · Morin · Polarizability

Introduction

There is no doubt that among the large number of natural products of plant origin, debatably called secondary metabolites because their importance to the ecophysiology of the organisms that accumulate them was not initially recognized,

flavonoids play a central role. These compounds and their derived pigments have contributed to shaping our knowledge of modern genetics, providing colorful tools to investigate a number of central plant problems, including the biology of transposons, the regulation of gene expression, gene silencing, and the organization of metabolic pathways. The legacy left by several outstanding chemists who have devoted their lives to the understanding of the chemistry of flavonoids is being carried on by a growing number of scientists who take interdisciplinary approaches to continue to advance our knowledge of the pathway and develop new means to manipulate the synthesis of these compounds, which have significant potential in providing solutions to plant and animal illnesses alike [1–6].

Theoretical investigations of the physical and chemical properties of flavonoids are very important in order to disclose the relationship between the structure, properties and performance, and to help in the design and synthesis of new derivatives with improved properties. We have experimentally found that some natural flavonoids have a strong ability for complexing metal ions, in particular, those related to heavy metals. Thus, natural flavonoids could be useful in water treatment, cleaning and purification [7–10].

The objective of this paper is to report the results of the calculation of the molecular structure and properties of the flavonoid Morin and their Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes using a recently developed density functional [11]. Besides the IR and UV-Vis spectra, the dipole moment and polarizability, the free energy of solvation in different solvents as an indication of solubility, the HOMO and LUMO orbitals, and the chemical reactivity parameters that arise from Conceptual DFT [12, 13] are reported. The calculated values are compared with the available experimental data for these molecules as a means of validation of the chemistry model used.

S. A. Payán-Gómez · N. Flores-Holguín · A. Pérez-Hernández ·
D. Glossman-Mitnik (✉)
CIMAV, SC - Miguel de Cervantes 120 - Comp. Ind. Chihuahua,
Chihuahua, Chih 31109, México
e-mail: daniel.glossman@cimav.edu.mx

S. A. Payán-Gómez
Facultad de Ingeniería - UACH, Nuevo Campus Universitario,
Chihuahua, Chih 31125, México

M. Piñón-Miramontes
Junta Municipal de Aguas y Saneamiento de Chihuahua,
Perif. Ortiz Mena y Av. Politécnico S/N - Colonia Quintas del
Sol - Chihuahua, Chih 31350, México

Theory and computational details

For all the calculations, we have chosen the hybrid meta-GGA M05-2X functional [11], which consistently provides satisfactory results for several structural and thermodynamic properties. The 6-31+G(d,p) basis set was used for the geometry optimizations and evaluations of harmonic frequencies both in the gas phase and in aqueous solution of the flavonoid, while the LANL2DZ basis set was considered in the case of the metallic complexes. The equilibrium geometries of the studied molecules were determined by means of the gradient technique. The force constants and vibrational frequencies were determined from calculation using the FREQ keyword on the stationary points obtained after the optimization to check if there were true minima. The electronic properties were calculated with the 6-31+G(d,p) and the LANL2DZ basis sets for the bare flavonoid and for the metallic complexes, respectively. A suitable description of these basis sets is provided in some of the

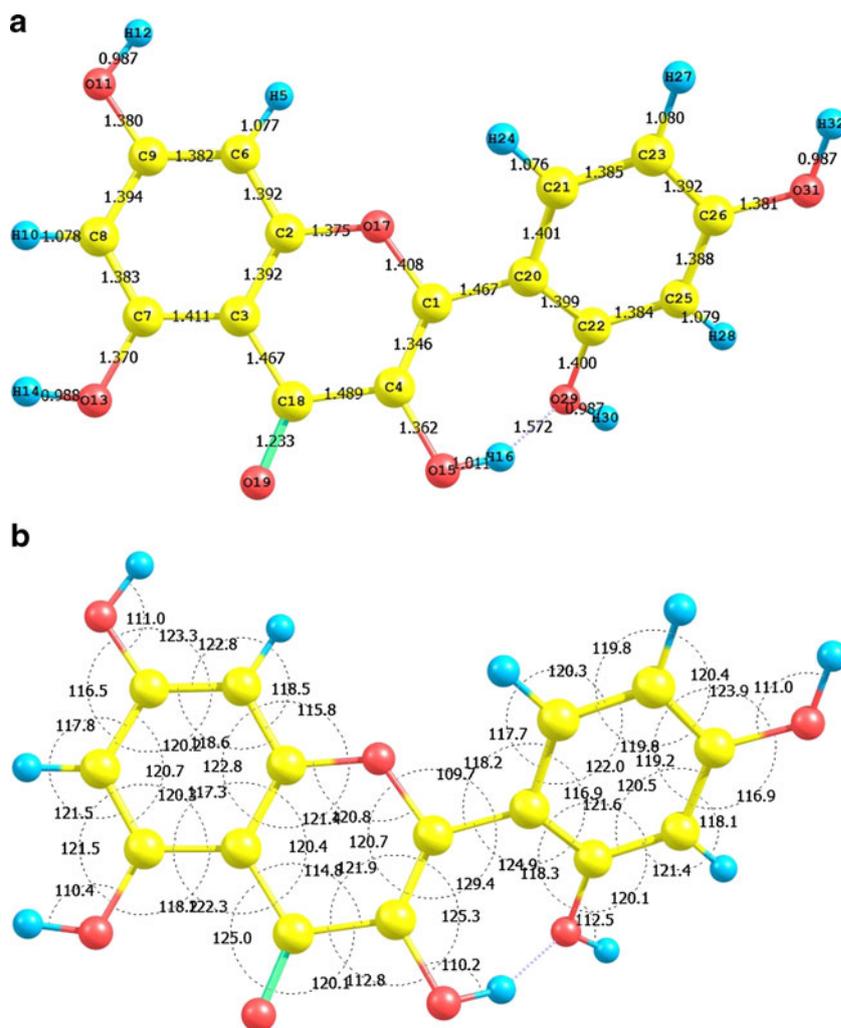
most important Computational Chemistry recent books [14–17]. Solvation energies were computed by the integral equation formalism - polarizable continuum model (IEF-PCM) [18], including the UAHF model. All the calculations have been performed with the Gaussian 03W series of programs [19].

The calculation of the ultraviolet (UV-Vis) spectra of the flavonoid and their metallic complexes has been performed by solving the time dependent Kohn-Sham equations according to the method implemented in Gaussian 03W [14, 20–22]. The equations have been solved for six excited states.

The infrared (IR) and ultraviolet (UV-Vis) spectra were calculated and visualized using the Swizard program [23]. In all cases the displayed spectra show the calculated frequencies and absorption wavelengths.

The HOMO and LUMO molecular orbitals were visualized with ChemCraft 1.6 [24] program, while the condensed Fukui function were calculated with the aid of the AOMix software [25].

Fig. 1 Interatomic bond distances (Å) and bond angles (deg) for the morin flavonoid



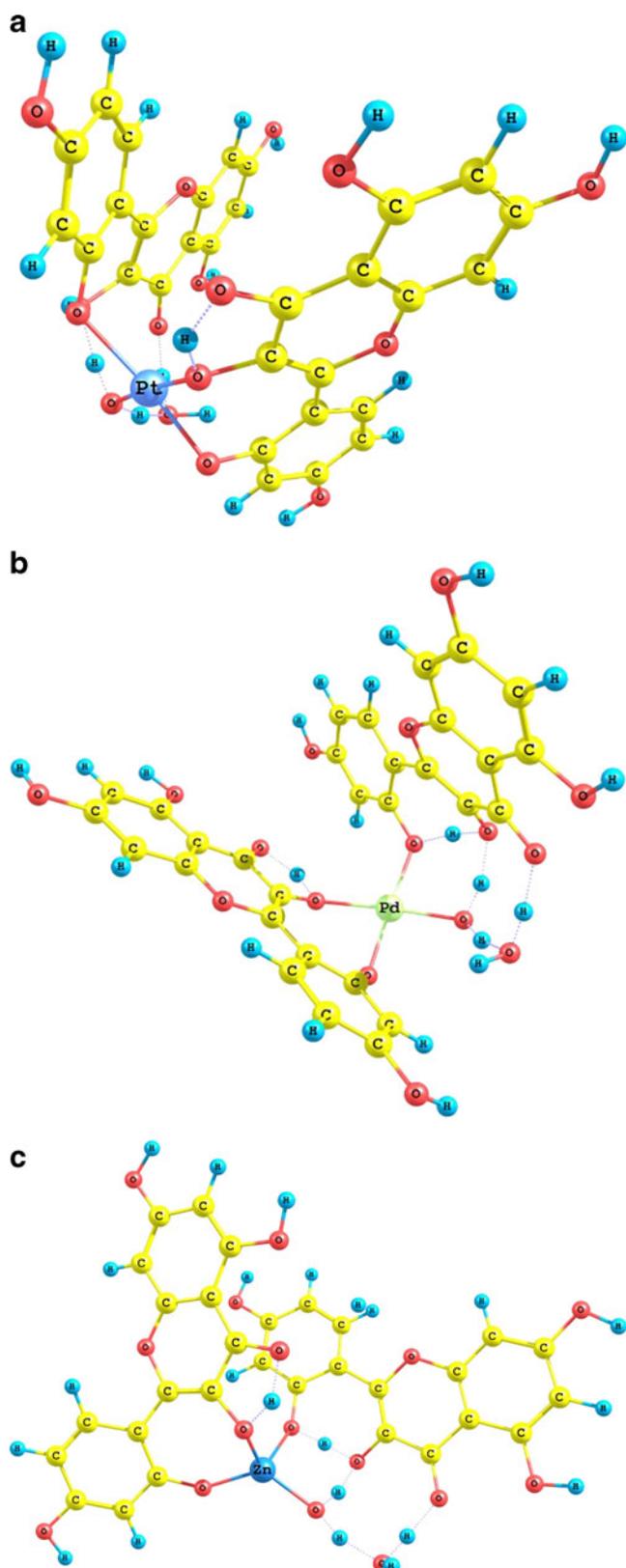


Fig. 2 Molecular structure of the Pt(II), Pd(II) and Zn(II) morin complexes calculated with the M05-2X/LANL2DZ model chemistry

Results and discussion

The results for the equilibrium conformation of the neutral molecule of the morin flavonoid calculated with the M05-2X/6-31+G(d=) model chemistry are presented in Fig. 1 through a representation of the molecular structure showing the atomic labeling and numbering as well as the interatomic bond lengths and angles. It is interesting to note that there is H bonding between O29 and H16, with a length of 1.572 Å. The molecular structures of the Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes of the morin flavonoid calculated with the M05-2X/LANL2DZ are presented in Fig. 2.

The most intense calculated frequencies in the infrared spectrum (IR) for the morin molecule calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry are: 304.1 cm^{-1} =O11-H12 rocking, 370.1 cm^{-1} =O31-H32 rocking, 419.9 cm^{-1} =O29-H30 rocking, 473.8 cm^{-1} =O13-H14 rocking, 961.1 cm^{-1} =C25-H28 stretching, 1095.1 cm^{-1} =C2-O17 stretching, 1165.3 cm^{-1} =C-H rocking, 1186.7 cm^{-1} =C25-H28, O29-H30 rocking, 1188.3 cm^{-1} =O13-H14, C8-H10, O11-H12 rocking, 1231.6, 1242.9, 1267.6, 1318.9 cm^{-1} =C-H rocking, 1520.9 O15-H16-O29 waving, 1679.6 cm^{-1} =C6-C9, C3-C7 stretching, 1714.8 cm^{-1} =C21-C23, C22-C25 stretching, 1170.4 cm^{-1} =C18-O19 stretching, 3114.5 cm^{-1} =O15-H16 rocking, and 3643.2 cm^{-1} =O29-H30 rocking.

The most intense calculated frequencies in the infrared spectra for the morin-Pt(II), morin-Pd(II) and morin-Zn(II) complexes calculated with the M05-2X/LANL2DZ model chemistry are related to internal H-bonds, and the transitions can be assigned as follows: 2068.9 cm^{-1} =O9-H69-O37 as st, 2359.2 cm^{-1} =O8-H68-O5 as st, 2467.2 cm^{-1} =O9-H69-O37 rocking, 2666.8 cm^{-1} =O6-H67-O2 as st, 3035.8 cm^{-1} =O2-H3-O8 as st, and 3301.6 cm^{-1} =O41-H7-O6 as st, for the Pt(II) complex, 2095.5 cm^{-1} =O8-H36-O36 as st, 2357.1 cm^{-1} =O7-H67-O4 as st, 2471.3 cm^{-1} =O8-H36-O36 rocking, 2692.6 cm^{-1} =O5-H66-O1 as st, 3068.2 cm^{-1} =O1-H2-O7 as st, and 3309.5 cm^{-1} =O5-H6-O40 as st, for the Pd(II) complex, and 2096.8 cm^{-1} =O8-H68-O36 as st, 2181.8 cm^{-1} =O1-H66-O5 and O4-H67-O7 rocking, 2431.1 cm^{-1} =O4-H67-O7 as st, 2880.7 cm^{-1} =O1-H66-O5 as st, 3198.9 cm^{-1} =O1-H2-O7 as st, and 3375.5 cm^{-1} =O5-H6-O40 as st, for the Zn(II) complex.

The ultraviolet spectra (UV-Vis) of the morin flavonoid molecule and the Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) and the M05-2X/LANL2DZ model chemistries are presented by showing the principal transitions in Tables 1, 2, 3 and 4. The wavelength belonging to the HOMO-LUMO transition will take place at 286.2 nm for the morin flavonoid, while it will take place at 389.1, 382.3 and 406.7 nm for the Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes, respectively.

The molecular dipole moment is perhaps the simplest experimental measure of charge distribution in a molecule.

Table 1 Electronic transition states of morin (nm, eV, oscillator strengths (f), and transition assignments as calculated with TD-DFT and the M05-2X/6-31+G(d,p) level of theory

Number	nm	eV	(f)	Assignment; H = HOMO, L = LUMO
1	345.9	3.58	0.0028	S H-3 → L+0(+62%) H-3 → L+2(+5%)
2	286.2	4.33	0.4672	S H-0 → L+0(+83%)
3	251.7	4.93	0.0069	S H-0 → L+1(+51%) H-2 → L+0(+13%) S H-1 → L+0(+9%) H-4 → L+0(6%)
4	247.4	5.01	0.0278	S H-0 → L+2(+31%) H-2 → L+0(+19%) S H-0 → L+1(14%) H-4 → L+0(+8%)
5	234.6	5.29	0.0874	S H-1 → L+0(+53%) H-2 → L+0(24%)
6	224.6	5.52	0.3487	S H-0 → L+2(+40%) H-2 → L+0(24%) S H-0 → L+1(+9%) H-1 → L+0(8%)

The accuracy of the overall distribution of electrons in a molecule is hard to quantify, since it involves all the multipoles. The polarizability α contributes to the understanding of the response of the system when the external field is changed, while the number of electrons N is kept fixed. The polarizability is calculated as the average of the polarizability tensor $\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$. The results for the total energy (in a.u.), the dipole moment (in Debye) and the total polarizability (in Bohr³) calculated with M05-2X/6-31+G(d,p) and the M05-2X/LANL2DZ model chemistries and for the morin flavonoid and the Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes are presented in Table 5.

The pKa of hydrogen atoms attached to oxygen atoms is calculated using the MOPAC 2009 program [26]. In this program, the pKa is calculated using the O-H distance calculated using PM6 [27], and a charge calculated using a method specifically designed to reproduce the charge for pKa. The results for the pKa of different hydrogen atoms in the morin molecule are: H12=7.207, H14=7.084, H16=11.619, H30=5.696, and H32=7.876. It should be recalled that the H16 is that involved in the internal H bonding mentioned earlier.

The free energy of solvation $\Delta G(\text{solv})$ of the molecule have been calculated for morin by resorting to the M052-2X/6-31+G(d,p) model chemistry coupled with the integral-equation-formalism of the polarized continuum model (IEF-PCM) for different solvents as implemented in Gaussian 03. The

solubility of a molecule will depend on several kinetic and thermodynamic factors. However, it can be said that the magnitude and the sign of $\Delta G(\text{solv})$ could be a good approximation as an index of solubility. In this way, a negative sign and a large magnitude will be an indication of increased solubility. The results of these calculations for the studied molecule can be summarized as follows: Acetone = -20.07 Kcal/mol, Acetonitrile = -13.76 Kcal/mol, Aniline = -9.86 Kcal/mol, Benzene = -6.73 Kcal/mol, CCl₄ = -8.29 Kcal/mol, Chlorobenzene = -6.02 Kcal/mol, Chloroform = -12.97 Kcal/mol, Cyclohexane = -18.67 kcal/mol, Dichloroethane = -17.77 Kcal/mol, Diethylether = -15.99 Kcal/mol, DMSO = -19.50 Kcal/mol, Ethanol = -38.77 Kcal/mol, Isoquinoline = 725.89 Kcal/mol, Methanol = -39.77 Kcal/mol, Nitromethane = -12.28 Kcal/mol, Quinoline = 726.41 Kcal/mol, THF = -15.41 Kcal/mol, Toluene = -16.96 Kcal/mol, and Water = -36.41 Kcal/mol. These values could be an indication that the studied molecule will be mostly soluble in ethanol, methanol and water, and this can be related to the results obtained for the dipole moment and polarizability. Indeed, the calculated results indicate that morin flavonoid will be more soluble in polar solvents and insoluble in quinoline and isoquinoline. The large solubility in water implies that this molecule could be useful in water cleaning because it easily forms complexes with heavy metal atoms.

The HOMO and LUMO of the flavonoid morin calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry are displayed in Fig. 3. The reactive sites can be identified through an

Table 2 Electronic transition states of the Pt(II)-morin complex (nm, eV, oscillator strengths (f), and transition assignments as calculated with TD-DFT and the M05-2X/LANL2DZ level of theory

Number	nm	eV	(f)	Assignment; H = HOMO, L = LUMO
1	396.7	3.13	0.0045	S H-3 → L+6(9%) H-5 → L+6(+8%)
2	389.1	3.19	0.2157	S H-0 → L+0(+65%)
3	370.9	3.34	0.0138	S H-4 → L+6(+18%) H-5 → L+6(+8%) S H-4 → L+11(6%)
4	366.0	3.39	0.0789	S H-0 → L+0(+13%) H-3 → L+6(+10%) S H-2 → L+6(+5%)
5	355.7	3.49	0.0049	S H-7 → L+6(17%) H-7 → L+11(+7%) S H-5 → L+6(6%)
6	334.4	3.71	0.3984	S H-1 → L+1(+72%) H-0 → L+1(6%)

Table 3 Electronic transition states of the Pd(II)-morin complex (nm, eV, oscillator strengths (f), and transition assignments as calculated with TD-DFT and the M05-2X/LANL2DZ level of theory

Number	nm	eV	(f)	Assignment; H = HOMO, L = LUMO
1	486.4	2.55	0.0016	S H-5 → L+4(+21%) H-5 → L+3(+16%)
2	465.4	2.66	0.0038	S H-12 → L+4(7%) H-2 → L+4(+6%) S H-12 → L+3(6%)
3	450.1	2.75	0.0011	S H-7 → L+4(14%) H-7 → L+3(11%) S H-8 → L+4(9%) H-8 → L+3(7%)
4	428.8	2.89	0.0029	S H-11 → L+4(+11%) H-9 → L+4(+9%) S H-11 → L+3(+9%) H-9 → L+3(+7%)
5	382.3	3.24	0.2988	S H-0 → L+0(+81%)
6	334.7	3.70	0.3842	S H-1 → L+1(+74%) H-0 → L+1(6%)

analysis of the total and orbital densities. The representation of the calculated HOMO and LUMO densities in Fig. 3 show that the electrophilic attack would occur preferentially at O15 and the nucleophilic attack at C1 and C4 atoms.

Within the conceptual framework of DFT [12], the chemical potential μ , which measures the escaping tendency of electron from equilibrium is defined as:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi, \quad (1)$$

where χ is the electronegativity.

The global hardness η can be seen as the resistance to charge transfer:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)}. \quad (2)$$

Using a finite difference approximation and Koopmans' theorem [14–17], the above expressions can be written as:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (3)$$

$$\eta \approx -\frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (4)$$

where ϵ_H and ϵ_L are the energies of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals, HOMO and LUMO, respectively.

The electrophilicity index ω represents the stabilization energy of the systems when it gets saturated by electrons coming from the surrounding:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \approx \frac{(I + A)^2}{2(I + A)} \approx \frac{(\epsilon_L + \epsilon_H)^2}{2(\epsilon_L - \epsilon_H)} \quad (5)$$

The validity of the Koopmans' theorem within the DFT approximation is controversial. However, it has been shown [28] that although the KS orbitals may differ in shape and energy from the HF orbitals, the combination of them produces conceptual DFT reactivity descriptors that correlate quite well with the reactivity descriptors obtained through Hartree-Fock calculations. Thus, it is worth calculating the electronegativity, global hardness and global electrophilicity for the flavonoid morin and the Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes using both approximations in order to verify the quality of the procedures.

The results for the vertical I and A of the morin, Pt(II)-morin, Pd(II)-morin, and Zn(II)-morin molecules obtained through energy differences between the ionized and the neutral state, calculated at the geometry of the neutral molecule, the HOMO and LUMO energies, and the calculated values of the electronegativity, global hardness and global electrophilicity using the IP and A, and using the HOMO and LUMO energies, within the Koopmans' theorem, are displayed in Table 6.

Table 4 Electronic transition states of the Zn(II)-morin complex (nm, eV, oscillator strengths (f), and transition assignments as calculated with TD-DFT and the M05-2X/LANL2DZ level of theory

Number	nm	eV	(f)	Assignment; H = HOMO, L = LUMO
1	406.7	3.05	0.3844	S H-0 → L+0(+84%)
2	331.9	3.74	0.4990	S H-1 → L+1(+77%) H-1 → L+0(6%)
3	313.2	3.96	0.1421	S H-2 → L+0(+73%)
4	309.9	4.00	0.0074	S H-0 → L+1(+87%)
5	308.5	4.02	0.0010	S H-12 → L+1(+60%) H-14 → L+1(+7%) S H-0 → L+1(6%)
6	298.5	4.15	0.0042	S H-1 → L+0(+85%) H-1 → L+1(+6%) S H-2 → L+0(+5%)

Table 5 Total energy E, dipole moment μ , polarizability α , calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) and the M05-2X/LANL2DZ levels of theory

Molecule	E (a.u.)	μ (Debye)	α (Bohr ³)
Morin	-1104.101	7.99	98.70
Pt(II)-morin	-2478.206	16.65	156.08
Pd(II)-morin	-2485.798	17.28	158.12
Zn(II)-morin	-2505.403	15.28	193.91

The agreement between the results of both groups of conceptual DFT reactivity descriptors is qualitatively correct for the four molecules, having very good results for the bare morin molecule. The ionization potentials I are better described using the Koopmans' theorem approximation than the electron affinities A, and this can be ascribed as the main source of discrepancies.

The condensed Fukui functions can also be employed to determine the reactivity of each atom in the molecule. The corresponding condensed functions are given by $f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$ (for nucleophilic attack), $f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$ (for electrophilic attack), and $f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)]/2$ (for radical attack), where q_k is the gross charge of atom k in the molecule.

It is possible to evaluate condensed Fukui functions from single-points calculations directly, without resorting to additional calculations involving the systems with N-1 and N+1 electrons:

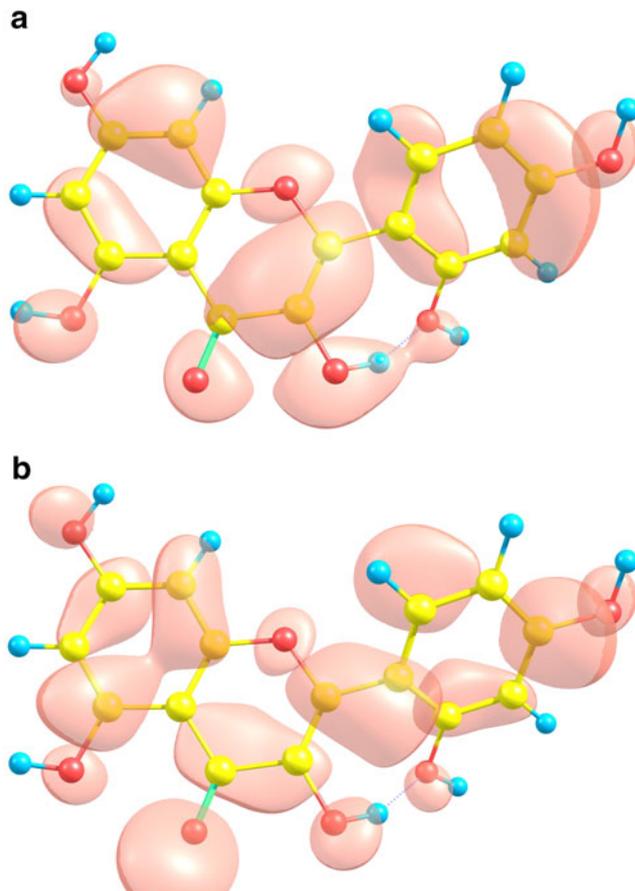
$$f_k^+ = \sum_{a \in k} \left[c_{ai}^2 + c_{ai} \sum_{b \neq a} c_{bi} S_{ab} \right] \quad (\text{where } i = \text{LUMO})$$

and

$$f_k^- = \sum_{a \in k} \left[c_{ai}^2 + c_{ai} \sum_{b \neq a} c_{bi} S_{ab} \right] \quad (\text{where } i = \text{HOMO})$$

Table 6 Ionization potential I, electron affinity A, HOMO energy, LUMO energy, electronegativity, global hardness and global electrophilicity of morin, Pt(II)-morin, Pd(II)-morin, and Zn(II)-morin calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) and M05-2X/LANL2DZ levels of theory, and Eqs. 3, 4 and 5. The first group of conceptual DFT reactivity descriptors corresponds to calculations based on energy differences, while the second group belongs to results based on HOMO and LUMO energies

Molecule	Morin	Pt(II)-morin	Pd(II)-morin	Zn(II)-morin
I (eV)	7.274	7.670	7.672	7.307
A (eV)	0.109	1.616	1.613	1.452
ϵ HOMO (eV)	-7.166	-7.238	-7.241	-6.789
ϵ LUMO (eV)	-0.684	-2.103	-2.100	-1.896
χ (eV)	3.917	4.643	4.643	4.380
η (eV)	3.808	3.027	3.030	2.928
ω (eV)	2.015	3.561	3.557	3.276
χ (eV)	3.925	4.671	4.671	4.343
η (eV)	3.241	2.568	2.571	2.447
ω (eV)	2.377	4.248	4.243	3.854

**Fig. 3** HOMO and LUMO of the morin flavonoid calculated with the M05-2X/6-31+G(d,p) model chemistry

with c_{ai} being the LCAO coefficients and S_{ab} the overlap matrix. The condensed Fukui functions are normalized, thus $\sum_k f_k = 1$ and $f_k^0 = [f_k^+ + f_k^-]/2$.

The sites for electrophilic attack will be those atoms bearing a negative charge and where the Fukui function f_k^- is a maximum, while the sites for potential nucleophilic attack would depend on the values of f_k^+ on the atoms with a positive charge density.

The results from the calculation of the condensed Fukui functions for nucleophilic, electrophilic and radical attack have been obtained by resorting to the AOMix molecular analysis program [25] and are the C1, O15 and C1, respectively.

Conclusions

In this work, the molecular structure and properties of the flavonoid morin and its Pt(II), Pd(II) and Zn(II) complexes have been calculated using DFT through the M05-2X density functional and the 6-31+G(d,p) and LANL2DZ basis sets. Based on these structures, the IR spectra have been calculated, displayed, and the principal transitions have been explained. The UV-Vis of each molecule has been calculated with the same density functional and a 6-31+G(d,p) basis set. All calculations have been performed in the presence of water as a solvent. Every spectrum has been described by detailing six excited states, and the HOMO-LUMO transitions have been identified.

Some electronic properties like the total energy E , the dipole moment μ and the isotropic polarizability α have also been calculated, with the pKa of the most acidic hydrogen in each having been determined through a procedure implement in MOPAC 2009. This could be of importance to understand the ability of this flavonoid to complex heavy metals for the cleaning of water.

A comparison between the ionization potential I and electron affinity A of the four systems calculated through two different procedures has been assessed in order to validate them. It could be concluded that, at least for the systems under study, the conceptual DFT reactivity parameters calculated directly from the HOMO and LUMO of the ground state of the morin flavonoid and the metallic complexes constitute a valid alternative to the values derived from the vertical I and A .

The HOMO and LUMO of each carotenoid have been used as a means of determining the reactivity of them, and the nucleophilic, electrophilic and radical active sites have been identified with the aid of the calculation of condensed Fukui functions.

Acknowledgements This work has been partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, Mexico) and by Fondo Mixto del Estado de Baja California (FOMIX-BC) through Project 69363. S.P.G. gratefully acknowledges a fellowship from CONACYT. N. F.H, A.P.H. and D.G.M. are researchers of CONACYT and CIMAV.

References

- Grotewold E (2006) *The Science of Flavonoids*. Springer, New York
- (2006) *Flavonoids - Chemistry, Biochemistry and Applications*. In: Andersen OM, Markham KR (eds) CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton
- (2009) *Bioactive Heterocycles VII - Flavonoids and Anthocyanins in Plants, and Latest Bioactive Heterocycles II*. In: Motohashi N (ed) Springer, Berlin Heidelberg
- Taps AR, Sakarkar DM, Kakde RB (2008) *Trop J Pharmaceut Res* 7(3):1089–1099
- Delgado-Vargas F, Paredes-López O (2003) *Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses*. CRC, Boca Raton
- (2009) *Handbook of Natural Colorants*. In: Betchold T, Mussak R (eds) John Wiley & Sons, Chichester
- Malesev D, Kuntic V (2007) *J Serb Chem Soc* 72(10):921939
- Lekka CE, Ren J, Meng S, Kaxiras E (2009) *J Phys Chem B* 113:64786483
- Leopoldini M, Russo N, Chiodo S, Toscano M (2006) *J Agric Food Chem* 54(17):63436351
- Mira L, Tereza Fernández M, Santos M, Rocha R, Helena Florencio M, Jennings KR (2002) *Free Radical Research* 36(11):1199–1208
- Zhao Y, Truhlar DG (2008) *Acc Chem Res* 41, 157-167, and references therein
- Parr RG, Yang W (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York
- Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W (2003) *Chem Rev* 103:1793–1873
- Lewars E (2003) *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer, Norwell
- Young D (2001) *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Wiley, New York
- Jensen F (2007) *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chichester
- Cramer CJ (2002) *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*. Wiley, Chichester
- Tomasi J, Mennucci B, Cancès E (1999) *J Mol Struct Theorchem* 464:211
- Gaussian 03, Revision E.01, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) Gaussian, Inc., Wallingford, CT
- Stratmann RE, Scuseria GE, Frisch MJ (1998) *J Chem Phys* 109:8218
- Bauernschmitt R, Ahlrichs R (1996) *Chem Phys Lett* 256:454
- Casida ME, Jamorski C, Casida KC, Salahub DR (1998) *J Chem Phys* 108:4439
- Gorelsky SI. SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>
- Chemcraft 1.6, <http://www.chemcraftprog.com>
- Gorelsky SI. AOMix program, <http://www.sg-chem.net/>
- MOPAC 2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://www.OpenMOPAC.net> (2008)
- Stewart JPP (2007) *J Mol Model* 13:1173–1213
- Toro-Labbé A, Zevallos J (2003) *J Chil Chem Soc* 48:39