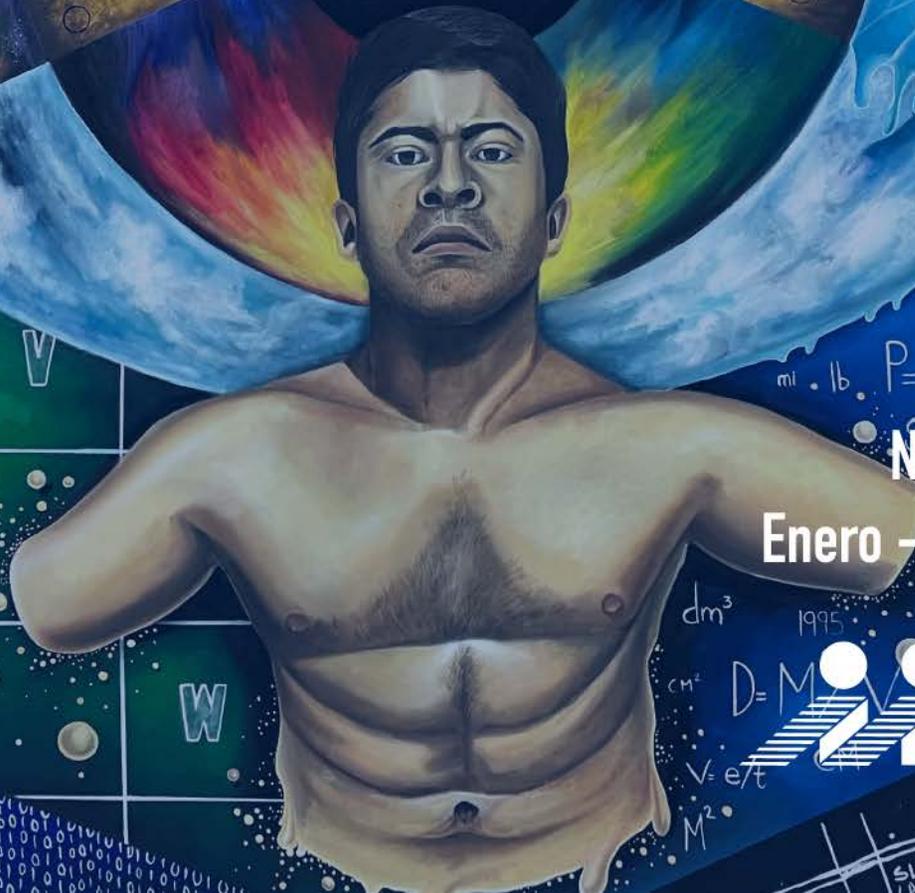


Materiales Avanzados

ISSN: en trámite

Salud y materiales

Vol.2



Conductividad 13.52
Propiedad Valor 7.19
Modulo de Poisson a 23°C: 0.22
Cal/cm.s. 1.52
C⁻¹ 319 Densidad
Na₂CO₃ Etanchéité g/cm³
SiO₂ Tension Superficial: 42200
CaCO₃ 1500°C
872-10⁻⁴

Sc Ti V
Y Z_R
H_F W

$h = \frac{VF}{2} + t$
 Kg o_2 $VF = \sqrt{2gh}$
 $VF = g \cdot t$ $h = \frac{1}{2} g t^2$ qt
 $P = F/S$ yd $P = W/t$
 dm^3 1995 $T = F \cdot D$
 cm^2 $D = M \cdot V$ gal $Caida = \sqrt{g}$ S
 $V = e/t$ M^2

Nº 4 • Año 3

Enero - junio 2024

Instituto de Investigaciones en Materiales



SLM LAZOS

Universidad Nacional Autónoma de México

Rector

Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

Patricia Dávila Aranda

Coordinador de la Investigación Científica

William Lee Alardín

Instituto de Investigaciones en Materiales

Director

José Israel Betancourt Reyes

Secretario Académico

Jaime Enrique Lima Muñoz

Editora responsable

Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez

Coordinador editorial y de divulgación

Astron Rigel Martínez Rosas

Comité editorial:

Armando Reyes Montero

Chumin Wang Chen

Elí Sánchez González

Joaquín de la Torre Medina

Maricela Zapata Arroyo

Michel Rivero Corona

Producción:

Editorial IIM

Editor científico: Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez

Comunicación Pública de la Ciencia: Julieta Reyes Arango

Editor digital: Omar Alejandro Pompa García

Diseño editorial: Celic Martínez Cañedo



Instituto de
Investigaciones
en Materiales

La reproducción del material aquí mostrado se permite siempre y cuando: se cite esta revista, se reconozca a los autores y no sea utilizado con fines comerciales.

Presentación

¡Continuemos con el tema de salud y materiales! Este número incluye un vasto artículo que explora las propiedades farmacéuticas de las ciclodextrinas, haciendo un repaso de conceptos, propiedades químicas y un recuento histórico que llega hasta sus aplicaciones más recientes en una de las vacunas de SARS-CoV-2. De igual manera, un artículo de hidrogeles en la ingeniería de tejidos va desde los andamios celulares hasta lo que algún día podría llegar a la impresión 3D de órganos completos. ¿Cuál es el verdadero desempeño bactericida del aceite esencial carvacrol (cargado sobre nanopartículas de quitosano)? ¿Y de algunos nanomateriales de plata y óxido de zinc sintetizados en Tabasco? Hay dos artículos al respecto que caracterizan estos materiales y ponen a prueba su capacidad antimicrobiana con ensayos microbiológicos. En este tenor, también se explora un gel termorreversible para el tratamiento de la tricomoniasis.

Nuestra revista es una plataforma para difundir la investigación básica y aplicada de los materiales, y este número cuenta con artículos de semiconductores orgánicos a base de derivados de pirrol, heteroestructuras que funcionan como sensores de gases, arcillas modificadas que sirven de catalizadores, oxidación catalítica de hollín con cerámicos basados en ceria, el uso de difracción de electrones retrodispersados en el análisis de aleaciones de magnesio, una revisión de los materiales reticulares porosos y otra sobre los catalizadores heterogéneos y sus sitios activos.

Con especial atención en nuestro país se tiene el caso exitoso de transferencia tecnológica de un material híbrido usado para

ulceraciones de pie diabético, una propuesta de ladrillos cerámicos sustentables, el uso de residuos agroindustriales de aguacate para la remoción de contaminantes en el agua (Michoacán), un análisis costo/beneficio de los paneles solares, cómo se relacionan estas últimas con los niveles de dióxido de carbono en México, biolixiviación de pulpas de mineral extraído en Coahuila y el reciclaje de baterías de ion-litio en un contexto local.

También tenemos un poco de historia de la ciencia con el artículo de Los calculadores, que nos remonta a la Edad Media y al Renacimiento. La importancia de las dinámicas de integración en grupos de trabajo y en el aula se exploran en nuestro material de apoyo a la docencia y se describe un taller científico de divulgación de las matemáticas y los materiales que puede replicarse en casa y en la escuela, y que versa sobre la conjetura de Kepler y los cuasicristales. Con este nutrido y variado contenido damos continuidad al número anterior y abrimos la puerta para el próximo número, que versará sobre la dinámica de los fluidos. Gracias por su preferencia.

Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez
Editora responsable

Editorial

MATERIALES AVANZADOS, Año 3, No. 4, enero-junio 2024, es una publicación semestral editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, a través del Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, Tel. (55)56224500 y (55)56224581, URL: <https://revista.iim.unam.mx/>, correo electrónico: revista@materiales.unam.mx. Editora responsable: Dra. Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez, correo electrónico: vinculacion@materiales.unam.mx. Reserva de Derechos al uso Exclusivo 04-2023-062711234500-102, ISSN: en trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Dra. Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez, Secretaría de Vinculación del Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P.04510, Ciudad de México fecha de la última modificación, 1 de enero de 2024.

El contenido de los artículos es responsabilidad de los autores y no refleja el punto de vista de los árbitros, del Editor o de la UNAM. Se autoriza la reproducción total o parcial de los textos aquí publicados siempre y cuando se cite la fuente completa y la dirección electrónica de la publicación.

Índice

- 10** Explorando las aplicaciones farmacéuticas de las ciclodextrinas: pasado, presente y perspectivas
Hector Luis Valdés Negrín, Sebastián Enrique Orozco Torres, Yareli Rojas Aguirre
- 21** México, los niveles de dióxido de carbono y la energía fotovoltaica
H. Moreno-García
- 25** Síntesis de derivados de pirrol, una forma de obtener nuevos materiales semiconductores orgánicos
Marco A. Almaraz-Girón, Carla Aguilar-Lugo, Giovanna Angélica Vázquez-Hernández, Sergei Fomine, Roberto Salcedo, Larissa Alexandrova y Lioudmila Fomina
- 30** Actividad antibacteriana de nanopartículas de quitosano modificado, hidrofobizado con ácido octanoico, cargadas con carvacrol
Mariangel Luna, Osvaldo Beltran, David A. Encinas-Basurto, Pablo Mendez-Pfeiffer, Manuel G. Ballesteros-Monrreal, Dora Valencia, Antonio Topete, Marco A. López-Mata, Miguel A. Valdez, Josué Juárez
- 43** Heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición acopladas con grafeno como medio de detección de moléculas gaseosas
Miguel Ángel Hernández Vázquez, Daniel Olguin Melo, Emmanuel Vallejo Castañeda

- 47** El tratamiento de *Trichomonas vaginalis* con los compuestos A4 y D4, y la posibilidad de un hidrogel termorreversible con nanopartículas poliméricas para su liberación
Marisol Castillo Leyva, Claudia G. Benítez Cardoza, Adriana Ganem Rondero
- 53** Paneles solares, un beneficio económico y ambiental
Angel G. Rodríguez
- 57** Análisis por el método de calorimetría diferencial de barrido no isotérmico de la polimerización de alcohol furfurílico catalizada con una arcilla modificada Magnita-H⁺
María de los Ángeles Vargas Hernández
- 64** Hidrogeles en ingeniería de tejidos
Israel Alfonso Núñez Tapia, Ricardo Mercurio Jiménez Jiménez, María Cristina Piña Barba
- 71** Caracterización de nanomateriales de Ag, ZnO, y Ag/ZnO y su evaluación de propiedades antimicrobianas en *S. typhimurium*, *B. cereus*, *S. aureus* y *E. coli*
J. Aguilar Reyes, D.S. García-Zaleta, N.C. Aguilar Sánchez, J.R. Velázquez Martínez, M.G. Hernández Cruz, Z. Martínez Corona
- 79** Materiales a partir de residuos agroindustriales de aguacate para la remoción de contaminantes en agua
Sayra Orozco, Jaime Espino, Michel Rivero

- 84** Reciclaje de baterías de Ion-Li, una necesidad presente y futura
Karina Suárez Alcántara
- 93** Los Calculadores
José Luis Álvarez García
- 103** El fascinante mundo de los catalizadores heterogéneos: Descubriendo los sitios activos, el lugar donde suceden las reacciones
Daniel G. Araiza y Rodolfo Zanella
- 110** Óxidos cerámicos basados en ceria (CeO_2): materiales catalíticos con aplicación en la oxidación de hollín
W.N. Téllez-Salazar, L. G. Cuéllar-Herrera, J. A. Raya-Colín, C. Carrera-Figueiras, J. Ortiz-Landeros
- 120** Aplicaciones de la técnica EBSD en el análisis de la textura cristalográfica y recristalización del magnesio y sus aleaciones
José Antonio Estrada Martínez, David Hernández Silva
- 132** El camino histórico hacia los materiales reticulares porosos
Viniegra Margarita, Martín Nancy, Peralta Ricardo A.
- 139** Ladrillos cerámicos sustentables y avanzados para la construcción del futuro
Edgar Moreno Bernal, Marina Vlasova

148 Materiales híbridos en ulceraciones de pie diabético: Nanoderma

Miguel Angel Hernández Espinosa, Gabriela I. Hernández-Salgado, Roberto Ignacio Portillo, Ma de los Ángeles Velasco, Juana Deisy Santamaria, Karin Montserrat

154 Estudio del comportamiento reológico de pulpas de mineral con diferentes tamaños de partícula y su efecto en la hidrodinámica de un biorreactor con agitación continua (CSTR) en un proceso de biolixiviación

Luis Medina Torres, Luis Antonio Ramírez-Torres, Diola Marina Nuñez-Ramírez, O. Manero

162 Los cuasicristales y la conjetura de Kepler en el aula, taller manual a distancia

Astron Martínez

171 Apoyo a la docencia: Importancia de las dinámicas de integración y del “juego” en los grupos de pares y en el aula docente

José Alberto Calleja Jiménez

177 Infografía: Fentanilo

L.J. López Méndez



Artículos



Explorando las aplicaciones farmacéuticas de las ciclodextrinas: pasado, presente y perspectivas

Hector Luis Valdés Negrín, Sebastián Enrique Orozco Torres, Yareli Rojas Aguirre*
Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México
yareli.rojas@materiales.unam.mx

Resumen

Las ciclodextrinas presentan numerosas aplicaciones en la industria farmacéutica. Teniendo en cuenta sus propiedades estructurales, estos oligosacáridos cíclicos son reconocidos por su potencial para formar complejos de inclusión con moléculas huésped de limitada solubilidad acuosa. Consecuentemente, dicha propiedad determina su capacidad de aumentar la solubilidad acuosa, la estabilidad y la biodisponibilidad de los compuestos bioactivos que se insertan en su cavidad hidrofóbica. El uso en casi todas las formas farmacéuticas para administrarse por cualquier vía es expresión del creciente desarrollo tecnológico que han experimentado dichas macromoléculas.

Las ciclodextrinas son muy versátiles químicamente y se pueden modificar selectivamente para dar lugar a derivados con propiedades y aplicaciones distintas. Varios de estos derivados han permitido el desarrollo de nanoplataformas avanzadas de libera-

ción de fármacos anticancerígenos que se encuentran actualmente en diferentes fases de evaluación clínica. Las ciclodextrinas han sido (y siguen siendo) empleadas en el desarrollo de formulaciones farmacéuticas más eficaces, innovadoras, seguras y convenientes para el tratamiento de distintas enfermedades.

Palabras clave

Ciclodextrinas, solubilidad, complejos de inclusión, forma farmacéutica, formulación

Ciclodextrinas

Las ciclodextrinas (CDs) son una familia de oligosacáridos cíclicos de α -glucopiranososa unidos por enlaces covalentes α 1-4 glicosídicos (Figura 1). Su nomenclatura involucra letras griegas para indicar el número de unidades de glucopiranososa que las forman (Dodziuk, 2006). Presentan una estructura cónica truncada definida por una superficie exterior hidrofílica y por una cavidad con un microambiente hidrofóbico, lo que

le permite contener selectivamente gran cantidad de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos neutros, catiónicos, aniónicos o incluso radicales, mediante interacciones supramoleculares de tipo huésped-anfitrión (Jansook, 2018). Es por ello que se consideran “contenedores moleculares polivalentes” capaces de formar complejos de inclusión (CIs) con moléculas de distinta

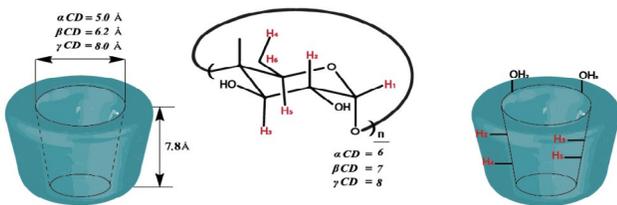


Figura 1. Representación esquemática de las CDs

naturaleza (Rincón-López et al., 2021).

La literatura ha descrito CDs hasta con 17 unidades de glucopiranososa, pero las mismas carecen de importancia práctica, ya que los homólogos superiores son difíciles de separar y sus propiedades como anfitrión de moléculas orgánicas son desfavorables (Davies et al., 2004).

Las CDs son capaces de interactuar con una gran variedad de especies moleculares. La formación de un CI de tipo “huésped-anfitrión” está dado por el equilibrio químico de asociación-disociación entre la molécula huésped y la CD (Figura 2). La molécula huésped se inserta en la cavidad de la molécula anfitriona como consecuencia de sus propiedades hidrofóbicas (Rincón-López et al., 2021). El fenómeno de inclusión molecular está determinado por ciertos requisitos de complementariedad entre ambas moléculas tales como: la compatibilidad geométrica, la polaridad, las cargas o dipolos, el medio en el que ocurre la inclusión, entre

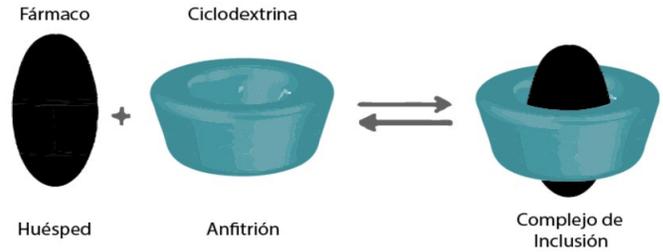


Figura 2. Formación de complejos de inclusión mediante interacciones supramoleculares de tipo huésped-anfitrión

otros factores (Szejtli, 1988).

Las CDs son compuestos químicamente versátiles. A partir de ellas pueden obtenerse derivados mono o polisustituidos mediante la sustitución de sus grupos hidroxilos por otros grupos funcionales orgánicos. Estos derivados pueden aumentar las capacidades de complejación en comparación con las CDs no sustituidas (Dodziuk, 2006).

Las CDs y sus derivados han sido de particular importancia en el desarrollo de tecnologías farmacéuticas y de sistemas de liberación de fármacos. No obstante, la aplicación más reconocida que provee el uso de dichos compuestos es el aumento de la solubilidad acuosa de fármacos poco solubles mediante la formación de CIs CDs/fármacos de tipo huésped-anfitrión. En menor medida, la complejación también puede proteger a los fármacos de condiciones de estrés térmicos derivados de elevadas temperaturas, así como de la luz, la hidrólisis y la oxidación, mejorando la estabilidad fisicoquímica de las formulaciones resultantes. En otros casos, las CDs permiten manipular compuestos volátiles, atenuar las propiedades organolépticas desagradables, o disminuir el efecto irritante de alguna formulación. Todo ello determina la amplia utilización de estos macrociclos en las ciencias farmacéuticas. (Brewster, 2007, Rincón-López et al., 2021)

Ciclodextrinas en las ciencias farmacéuticas

En el campo farmacéutico, las CDs son materiales excepcionales que han destacado por su funcionalidad como contenedores moleculares de fármacos hidrofóbicos, como consecuencia de su aprobación por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA). Esto, a su vez, ha detonado en gran medida las diversas aplicaciones en la industria farmacéutica. Debido a las modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de las moléculas huésped, las CDs han determinado el desarrollo de formas de dosificación para su administración por prácticamente cualquier vía; lo cual ha dado lugar a la existencia en el mercado de múltiples formulaciones a base de CDs con diversos usos terapéuticos. Dada esta relevancia, a continuación se describe brevemente la evolución de la CDs en farmacia.

La evolución de las CDs en el campo de la farmacia tiene sus orígenes cuando Villiers logró aislarlas por primera vez, en la última década del siglo XIX. Schardinger las identificó como oligosacáridos cíclicos, a principio del siglo XX; sin embargo, no fue hasta 1911 y 1935 que el químico alemán Pringsheim demostró su capacidad para formar complejos de inclusión con compuestos de solubilidad acuosa limitada (Rincón-López et al., 2021). A partir de estos descubrimientos pioneros se sentaron las bases para la posterior evolución tecnológica de las CDs en el campo farmacéutico.

- Investigaciones en años posteriores (1953-1976, 1979) justificaron las ventajas de los CIs y sus múltiples aplicaciones al aumentar la estabilidad y el enmascaramiento del sabor de compuestos biológicamente activos (Rincón-López et al., 2021).
- En 1983, Teijin Limited registra la primera patente que involucra a las CDs como adyuvantes para la estabilización de una formulación sólida que contenía vitamina D3 (Makino, 1988).
- En 1985 se reportaron compuestos alquilados de CDs, entre ellos, la hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP β CD), uno de los derivados de CDs comercialmente más importantes y usados en la actualidad. Tiene gran capacidad de complejación, es soluble en agua y biocompatible, por ello, su uso ha sido aprobado en el desarrollo de formas farmacéuticas para aplicarse por cualquier vía de administración (Muller, 1985).
- En 1994 se describieron las ventajas de la funcionalización de CDs con sustituyentes sulfoalquilos. Estos derivados mejoraron las propiedades fisicoquímicas de las CDs no sustituidas, aumentaron su capacidad de complejación y disminuyeron sus niveles de toxicidad. Destaca el derivado sulfobutil éter- β -ciclodextrina (SBE β CD), que al igual que con HP β CD, los CIs formados con SBE β CD también se han utilizado para vías de administración parenteral, oral, nasal y rectal (Elger, 1989, Stella, 1994).
- Ya para el año 2000 se describieron formulaciones sólidas de liberación controlada utilizando CDs poliméricas, las cuales modificaban la tasa de absorción de agentes terapéuticos y, por tanto, la biodisponibilidad de dichos fármacos (Stella, 2000).

En la actualidad se encuentran en desarrollo tecnologías novedosas a base de CDs funcionalizadas con polímeros para dar lugar a nanoplataformas de liberación de fármacos. Tal es el caso de CRLX101, que consiste en nanopartículas poliméricas compuestas por

un copolímero lineal de β CD y PEG conjugado covalentemente con camptotecina, que se describirá a detalle en la Sección de Sistemas de Liberación Avanzados. Otro ejemplo es β CDPEG5, un derivado sintetizado dentro de nuestro grupo de investigación que consiste en β CD conjugada selectivamente con PEG5000 capaz de autoensamblarse de manera inteligente ante cambios de temperatura, pH y fuerza iónica del medio (Rincón-López, 2022).

La Figura 3 muestra la evolución tecnológica de las CDs en el tiempo. El número creciente de las formulaciones que involucran las CDs es un criterio que avala su utilidad en el campo farmacéutico y sus aplicaciones futuras son altamente prometedoras.

En nuestro grupo de investigación se llevó a cabo un análisis de la evolución tecnológica de las patentes farmacéuticas basadas en CDs. El estudio concluyó que su progreso tecnológico se ha determinado, en mayor medida, por su capacidad para aumentar la solubilidad y la estabilidad de fármacos. No obstante, la posibilidad que ofrecen para

enmascarar sabores las convierte en alternativas emergentes con una gran área de oportunidad para la generación de conocimiento (Rincón-López et al., 2021). Ejemplo de ello es la formulación de β CD/ibuprofeno donde, la presencia del macrociclo atenúa considerablemente el sabor que identifica a la molécula huésped, además de aumentar su biodisponibilidad (Hunter, 1991). Otra investigación que justifica la propiedad de enmascaramiento del sabor de las CDs es la formulación con nicotina para dejar de fumar, administrada en la mucosa bucal, donde, entre otros ingredientes se añade un aceite esencial para mejorar el sabor del sólido (Santus, 1994).

Con respecto a la evolución en publicaciones científicas, al buscar en la base de datos Scopus: “solubility, cyclodextrin, drug”, “stability, cyclodextrin, drug” y “taste masking, cyclodextrin” se observa que, la supremacía de las CDs viene dada fundamentalmente por los aumentos en la solubilidad acuosa de los fármacos mediante la formación de los CIs. La segunda búsqueda “stability cyclodextrin drug” reveló una marcada influencia en el

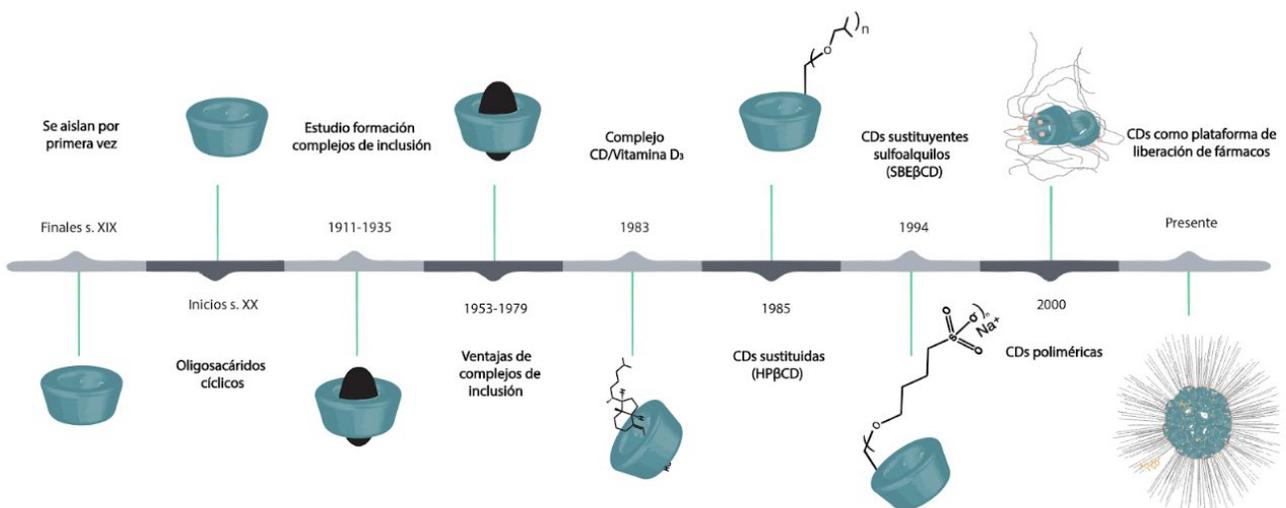


Figura 3. Evolución tecnológica de las CDs en farmacia

efecto de las CDs sobre la estabilidad química y física de las moléculas huésped. Las ventajas de las CDs como agentes enmascarantes del sabor es considerablemente menor en comparación con las aplicaciones de solubilidad y estabilidad. Sin embargo, su investigación representa un área de oportunidad para la generación del conocimiento, por lo que su aplicación es todavía emergente y resulta ser prometedora (Figura 4).

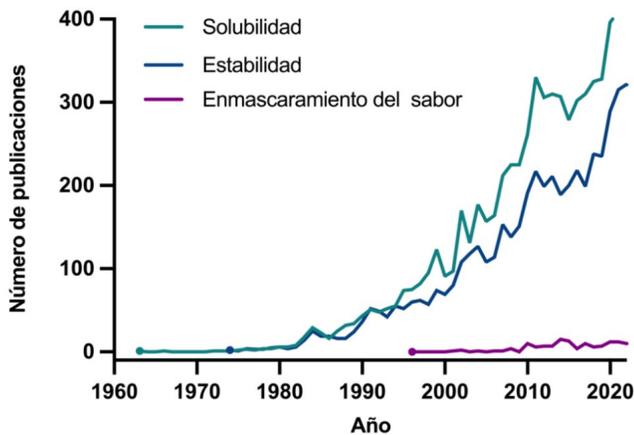


Figura 4. Número de publicaciones de CDs en el tiempo, relacionadas con solubilidad, estabilidad y enmascaramiento del sabor

Se observa la misma tendencia en cuanto a la investigación y publicación de artículos científicos y al patentamiento. En ambos casos, a partir del año 2000 hay un crecimiento significativo y esto se debe al surgimiento de los derivados ya mencionados de β CD, es decir, HP β CD y SBE β CD, que además de tener gran capacidad de complejación y aumentar la solubilidad de los fármacos, se pueden utilizar por diversas vías de administración. Por lo tanto, se puede decir que tanto la investigación, como el desarrollo tecnológico de las CDs evolucionan en paralelo.

Formas farmacéuticas

Como se mencionó anteriormente, el uso de las CDs nativas (es decir, sin sustituyentes) y de algunos de sus derivados, como

HP β CD, SBE β CD, β -ciclodextrina metilada aleatoriamente (RM β CD) e hidroxipropil- γ -ciclodextrina (HP γ CD), ha resultado ventajoso en la mejora de las propiedades fisicoquímicas de los fármacos, fundamentalmente su solubilidad. En otros casos, se utilizan para modificar la estabilidad fisicoquímica del sistema (Rincón-López et al., 2021). En la actualidad hay más de 40 formulaciones comerciales desarrolladas a base de CDs que se encuentran disponibles por diversas vías de administración (Tabla 1).

El desarrollo de formas farmacéuticas a base de CDs sigue en aumento. A continuación, se describen brevemente las formulaciones aprobadas recientemente.

Voriconazol es un fármaco triazólico de amplio espectro aprobado en 2017 y comercializado en forma de comprimidos (50 mg o 200 mg), en suspensión oral (40 mg/mL) y en polvo soluble para administración intravenosa. Está compuesto por voriconazol/HP β CD y se usa para prevenir y tratar infecciones fúngicas invasivas en humanos que se han sometido a trasplantes hematopoyéticos de células madre (FDA. Drug Approval Package: Voriconazole for Injection, 2021).

Zulresso es una formulación inyectable para administración intravenosa, formada por brenaxolona/SBE β CD. Se aprobó en 2019 por la FDA de Estados Unidos para el tratamiento de casos moderados a severos de la depresión posparto en mujeres adultas (FDA. Drug Approval Package: Zulresso, 2021).

Baqsimi es una formulación nasal en forma de polvo aprobada en 2019 compuesta por glucagon/ β CD usada para tratar episodios de hipoglucemia grave en pacientes con diabetes, debido a que el glucagon

Tabla 1. Formulaciones comerciales a base de CDs

Nombre comercial	Molécula huésped / principio activo	Tipo de CD
<i>Abilify</i>	Aripripazol	SBE β CD
<i>Acerap</i>	Aceclofenaco	β CD
<i>Betahist</i>	Betahistina	β CD
<i>Brexin</i>	Piroxicam	β CD
<i>Caverject dual</i>	Alprostadil	α CD
<i>Clorocil</i>	Clorafenicol	RM β CD
<i>Aerodiol</i>	17 β -Estradiol	α CD
<i>Cold Remedy Shooting</i>	Clorfeniramina	β CD
<i>Cicladol</i>	Piroxicam	β CD
<i>Entronol-TZ</i>	Norfloxacin	β CD
<i>Fluner</i>	Flunarizina	β CD
<i>Glymesason</i>	Dexametasona	β CD
<i>Indocid</i>	Indometacina	HP β CD
<i>Lonmiel</i>	Benexato	β CD
<i>Lubion</i>	Progesterona	HP β CD
<i>Meiact</i>	Cefalosporina	β CD
<i>MitoExtra</i>	Mitomicina	HP β CD
<i>Mobitil</i>	Meloxicam	β CD
<i>Nicorette</i>	Nicotina	β CD
<i>Nimedex</i>	Nimesulida	β CD
<i>Nitropen</i>	Nitroglicerina	β CD
<i>Ombeta</i>	Omeprazol	β CD
<i>Opalmon</i>	Limaprost	γ CD
<i>Pansporin T</i> <i>Pazeo</i>	Cefotiam Olopatadina	α CD HP γ CD
<i>Prepulsid</i>	Cisapride	β CD
<i>Prostarmon E</i>	PGE2	β CD
<i>Prostvasin</i>	PGE1/Aprostadil	α CD
<i>Rhinathiol</i>	Dextrometorfano	β CD
<i>Rofizgel</i>	Rofecoxib	β CD
<i>Sporanox</i>	Itraconazol	HP β CD
<i>STADA</i>	Difenidramina	β CD
<i>Surgamyl</i>	Ácido tiaprofénico	β CD
<i>Transilium</i>	Clordiazepóxido	β CD

<i>Vitamina D3</i>	Colecalciferol	β CD
<i>Voltaren</i>	Diclofenaco	HP γ CD
<i>Yaz</i>	Etinilestradiol	β CD
<i>Zeldox</i>	Ziprazidona	SBE β CD
<i>Zyrtec</i>	Cetirizina	β CD
Formulaciones recientes a base de CDs (2017-2021)		
<i>Voriconazol</i>	Voriconazol	HP β CD
<i>Zulresso</i>	Brexanolona	SBE β CD
<i>Baqsimi</i>	Glucagon	β CD
<i>Veklury</i>	Remdesivir	SBE β CD
<i>Vacuna Ad26.COVID-19</i>	Ad26	HP β CD

aumenta los niveles de azúcar en sangre (FDA-Approved Drugs: Baqsimi, 2021). Esta es la primera formulación nasal que contiene β CD, la cual se utiliza para aumentar la estabilidad y biodisponibilidad de la hormona peptídica glucagon.

Veklury consiste en el antiviral remdesivir, el cual se encuentra formando un CI con SBE β CD. Esta formulación fue el primer tratamiento autorizado para uso de emergencia en 2020 para tratar coronavirus de tipo 2, causante del síndrome respiratorio agudo severo (SARS-CoV-2) en pacientes con neumonía grave (FDA Broadens Emergency Use Authorization for Veklury, 2021).

La vacuna Ad26.COVID-19 se desarrolló por Janssen Pharmaceuticals, de Johnson & Johnson y se aprobó por la FDA en 2021 para uso de emergencia contra la infección por el virus SARS-CoV-2. Esta es una vacuna de vector viral que contiene el adenovirus humano (Ad26) para transportar el gen modificado que, a su vez, codifica la proteína de espiga (S) del virus SARS-CoV-2 (FDA. Janssen COVID-19 Vaccine, 2021). Esta formulación, a base de Ad26/HP β CD, libera el gen modificado y produce la proteína S del

virus. Una vez liberado el Ad26, el sistema inmunológico desencadena la producción de anticuerpos específicos contra la proteína S y al mismo tiempo activa células inmunitarias, principalmente los linfocitos T para que reconozcan y eliminen a las células infectadas por el virus.

Vías de administración

Las CDs han demostrado un gran potencial para superar las limitaciones que implica la administración por vía oral, en particular aquellas relacionadas con una baja solubilidad y permeabilidad. De ahí su relevancia en la formulación de sólidos bucales u orales y el éxito de las CDs en esta vía de administración (Rincón-López et al., 2021).

Uno de los aspectos más sobresalientes en vías de administración ha sido el papel de las CDs en el desarrollo de formulaciones oculares. Las CDs mejoran la solubilidad del fármaco, sin interferir en su capacidad de permear las barreras lipofílicas, estabilizan la formulación y disminuyen la irritación de la superficie ocular. Además, dichos macrociclos no atraviesan el epitelio corneal; sin embargo, si forman un CI con los fármacos lipofílicos y pueden mantenerlos en la so

lución acuosa y permitir una mayor biodisponibilidad en la superficie de la barrera corneal (Loftsson et al., 2010). Además, se han desarrollado formulaciones a base de CDs para tratar enfermedades como la retinopatía diabética, que se trata regularmente por medio de inyecciones intravitreas.

El resto de las tecnologías farmacéuticas basadas en CDs que refieren otras vías de administración, como nasal, intranasal y pulmonar, rectal, transdérmica y tópica están surgiendo y, consecuentemente, representan importantes áreas de oportunidad por los prometedores resultados que se esperan (Rincón-López et al., 2021; Kurkov et al., 2013).

Las formulaciones a base de CDs para la administración por vía nasal potencian la permeabilidad de la mucosa nasal y la solubilidad de los fármacos que las contienen, debido a que los mismos deben disolverse en un volumen muy pequeño de agua. Igualmente, se han desarrollado formulaciones con β CD para su administración intranasal, donde la β CD actúa como agente para aumentar la solubilidad acuosa del fármaco, y en combinación con agentes mucoadhesivos para promover la absorción del principio activo en la superficie mucosa nasal (Mantripragada, 2019).

Por otra parte, debido al área superficial pulmonar y su alto suministro de sangre, la vía pulmonar es una ruta alterna para la liberación sistémica de fármacos. La eficacia de la vía pulmonar depende de las propiedades de aerosolización de la forma farmacéutica, así como de la permeabilidad del fármaco a través del pulmón y su solubilidad en pequeños volúmenes acuosos. La formulación de CDs/fármaco en forma de polvos secos ha permitido el desarrollo

de formulaciones para administración pulmonar debido a su favorable aerosolización y a su óptima disolución en los fluidos pulmonares (Rincón-López et al., 2021).

La administración tópica se refiere a formulaciones que penetran mínimamente la epidermis, creando, por tanto, un efecto local. La CD se utiliza para mejorar la solubilidad y la disponibilidad del compuesto activo en la formulación tópica. Un ejemplo que resulta interesante es una formulación a base de M β CD con actividad antifúngica y antipsoriática para el tratamiento de enfermedades en las uñas (Otero et al., 2013).

Para la administración transdérmica se requiere una formulación capaz de penetrar tejidos de mayor profundidad para ejercer su efecto en ellos o en circulación sistémica, lo cual es posible empleando promotores de la permeabilidad que le permitan al fármaco cruzar el estrato córneo (primera capa de la epidermis). A diferencia de los promotores de permeabilidad, las CDs no inducen un cambio fisicoquímico en el estrato córneo, la función que tienen es la de aumentar la disponibilidad del fármaco en su superficie.

La administración rectal es una alternativa ventajosa a la vía oral para los niños y para los pacientes con dificultad para tragar o con náuseas y vómitos intensos. Las CDs y sus derivados también se han empleado para optimizar la administración rectal del fármaco (Rincón-López et al., 2021). Estas pueden aumentar la estabilidad del fármaco en los supositorios, disminuir la irritación rectal causado por el mismo e, igualmente, puede modificar la velocidad a la que se libera el fármaco del sistema de liberación.

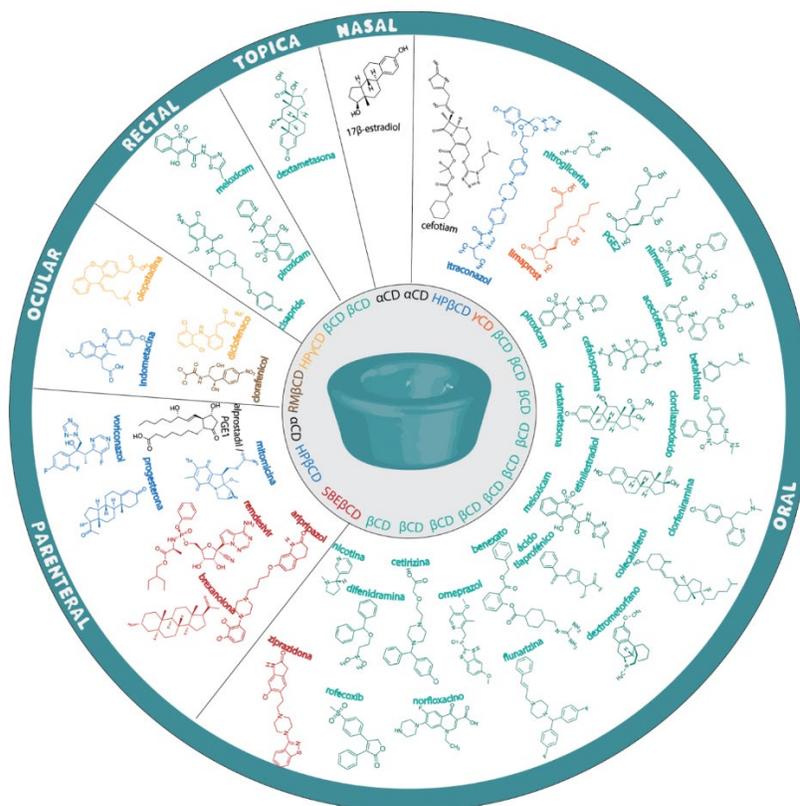
En uno de los trabajos reportados por nuestro grupo de investigación se discute a detalle la relevancia de las CDs para cada vía de administración. La Figura 5 muestra algunas de las formulaciones a base de CDs que involucran una gran variedad fármacos, así como las vías de administración por las cuales se aplican. Destaca el caso de la β CD, que se ha utilizado en gran extensión para su administración por la vía oral, e igualmente para la vía rectal y la tópica.

La Figura 5 expone las innumerables aplicaciones que se derivan del uso de dichas moléculas cíclicas. Además, señala de manera evidente que son contenedores moleculares polivalentes de moléculas de diversa naturaleza estructural.

Sistemas de liberación avanzados

La funcionalización selectiva o aleatoria de los grupos hidroxilos primarios o secundarios de la β CD ha producido numerosos derivados de β CDs. Si la β CD es funcionalizada con sustituyentes alquílicos o grupos hidrofóbicos se obtienen β CDs anfifílicas (α - β CDs). La relevancia de las α - β CDs se basa, en primera instancia, en la favorable interacción con fármacos hidrofóbicos y, en segunda instancia, al hecho de que se pueden autoensamblar y formar espontáneamente nanosistemas sin requerir un surfactante (Jianxiang, 2013).

Algunos de estos nanosistemas han demostrado un desempeño sobresaliente en la liberación de fármacos, dado que pueden



(Rincón-López et al., 2021).

Figura 5. Vías de administración de formulaciones a base de CDs nativas y modificadas con fármacos de diferente naturaleza estructural

contener cargas de fármacos más altas en comparación con la β CD; ya sea a través de asociaciones no covalentes entre las cadenas alquílicas o por unión covalente a la nanoestructura. Por ejemplo, CRLX101, un copolímero lineal de β CD-PEG conjugado con camptotecina que se autoensambla en nanopartículas poliméricas, se encuentra en estudios clínicos fase 2 para el cáncer de células pequeñas de pulmón y de ovario. CRLX101 exhibió un perfil farmacocinético superior al de la camptotecina y la actividad antitumoral que presentó fue mayor a la exhibida por irinotecán en una amplia gama de modelos de xenoinjerto (Svenson et al., 2011). Existen otras tantas nanoplataformas basadas en CDs conteniendo fármacos anticancerígenos que se encuentran en diferentes etapas de evaluación clínica (Li X et al., 2023).

Al mismo tiempo, los derivados de CDs se están volviendo relevantes en el desarrollo de biomateriales adhesivos cargados de fármacos. La investigación sobre materiales bioadhesivos está impulsando el desarrollo de tecnologías innovadoras. Prueba de ello es una composición patentada denominada *nanoglue*, que está compuesta de CDs, uno o más polímeros bioadhesivos, y uno o más agentes terapéuticos, profilácticos o de diagnóstico. Tras un estímulo externo, como la irradiación UV, *nanoglue* forma un hidrogel en el tejido y sella heridas de la córnea (Rangaramanujam, 2019).

Es importante destacar que las CDs pueden dar lugar todo tipo de nanomateriales que puedan controlar la liberación de fármacos. La biocompatibilidad bien reconocida y la capacidad de inclusión de las CD y sus derivados, las hacen extremadamente atractivas para desarrollar nanopartículas terapéuticas (Jianxiang et al., 2013). Se pue-

den formar nanoentidades como nanoesferas, nanogeles, micelas y vesículas a partir de materiales basados en CD, incluidos CD anfífilos, polímeros de CD, polímeros coligantes de CD y polirotaxanos basados en CD (Zongjian et al., 2021). De esta manera, los nanoensamblados formados exhiben múltiples dominios hidrofílicos / hidrofóbicos y sitios de reconocimiento molecular, por lo que, son nanoacarreadores potenciales para moléculas bioactivas hidrofílicas e hidrofóbicas (Li X et al., 2023).

Conclusiones

Las CDs han demostrado su gran potencial para superar las limitaciones que derivan del uso de fármacos con baja solubilidad, permeabilidad e inestabilidad, así como, para mejorar las propiedades organolépticas, entre otras ventajas. Estas moléculas pueden emplearse en formulaciones para prácticamente cualquier vía de administración. Aunque el interés se ha asociado mayoritariamente al uso de las CDs para las soluciones acuosas enterales, el desarrollo de formulaciones oculares está creciendo significativamente. De igual manera, los sólidos orales, bucales y sublinguales; mientras que las formulaciones nasales y pulmonares parecen ser prometedoras. Sin duda, la mejor comprensión de las propiedades de las CDs, junto con los avances en la ciencia de los materiales, la química supramolecular y la nanotecnología, impulsarán el creciente desarrollo tecnológico de dichos oligosacáridos en los próximos años.

Referencias

1. H. Dodziuk, Molecules with holes – cyclodextrins, in: Cyclodextrins and Their Complexes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 1–30, <https://doi.org/10.1002/3527608982.ch1>
2. Rincon-Lopez J., Almanza-Arjona Y.C., Riascos A.P., Rojas-Aguirre Y. (2021). *Technological evolution of cyclodextrins in the pharmaceutical field. Journal of Drug Delivery*

- Science and Technology*, 61, art. no. 102156. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102156>
3. Rincón-López, J., Ramírez-Rodríguez, N. J., Luviano, A. S., Costas, M., López-Cervantes, J. L., García-Figueroa, A. A., ... & Rojas-Aguirre, Y. (2022). Experimental and theoretical studies of pegylated- β -cyclodextrin: A step forward to understand its tunable self-aggregation abilities. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 67, 102975. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102975>
 4. M.E. Davis, M.E. Brewster, Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future, *Nat. Rev. Drug Discov.* 3 (2004) 1023–1035, <https://doi.org/10.1038/nrd1576>.
 5. J. Szejtli, Cyclodextrin Inclusion Complexes. In: *Cyclodextrin Technology*. Cyclodextrin technology (1988): 79-185. https://doi.org/10.1007/978-94-015-7797-7_2
 6. P. Jansook, N. Ogawa, T. Loftsson, Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications, *Int. J. Pharm.* 535 (2018) 272–284, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.018>
 7. Y. Makino, Y. Suzuki, Composition for solid pharmaceutical preparations of active vitamins D3 and process for preparation thereof, Patent US 4729895 (1988).
 8. W.W. Muller, U. Brauns, Pharmaceutical Compositions Containing Drugs Which Are Instable or Sparingly Soluble in Water and Methods for Their Preparation, Patent WO 85/02767 (1985).
 9. V.J. Stella, R. Rajewski, Derivatives of cyclodextrins exhibiting enhanced aqueous solubility and the use thereof, Patent US 5376645 (1994).
 10. V.J. Stella, R.A. Rajewski, V.M. Rao, J.W. McGinity, G.L. Mosher, Sulfoalkyl ether cyclodextrin based controlled release solid pharmaceutical formulations, Patent US 6046177 (2000).
 11. G. Elger, S.T. Leslie, S.T.A. Malkowska, R.B. Miller, P.J. Neale, Controlled release pharmaceutical composition, Patent US 4834985 (1989).
 12. E. de Wit, F. Feldmann, J. Cronin, R. Jordan, A. Okumura, T. Thomas, D. Scott, T. Cihlar, H. Feldmann, Prophylactic and therapeutic remdesivir (GS-5734) treatment in the rhesus macaque model of MERS-CoV infection, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* 117 (2020) 6771–6776, <https://doi.org/10.1073/pnas.1922083117>.
 13. H. Sohi, Y. Sultana, R.K. Khar, Taste masking technologies in oral pharmaceuticals, *Recent Developments and Approaches* 30 (2004) 429–448, <https://doi.org/10.1081/DDC-120037477>
 14. E. Fenyvesi, Approved pharmaceutical products containing cyclodextrins. https://cyclolab.hu/userfiles/cdn_2013_feb.pdf, 2013. (Consultado 24 de mayo 2023).
 15. G.C. Santus, Improved Nicotine Lozenge and Therapeutic Method for Smoking Cessation, Patent WO 1995003050A2, (1994).
 16. C. Hunter, Y. David, Pharmaceutical Composition, Patent US 5019563, 1991.
 17. S.V. Kurkov, T. Loftsson, Cyclodextrins, *Int. J. Pharm.* 453 (2013) 167–180, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.055>.
 18. S. Mantripragada, C.A. Piche, J.J.F. Van Betsbrugge, Nasal Powder Formulation for Treatment of Hypoglycemia, Patent US 20190282666A1, (2019).
 19. P. Jansook, N. Ogawa, T. Loftsson, Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications, *Int. J. Pharm.* 535 (2018) 272–284, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.018>
 20. P. Jansook, P. Kulsirachote, R. Asasutjarit, T. Loftsson, Development of celecoxib eye drop solution and micro-suspension: a comparative investigation of binary and ternary cyclodextrin complexes, *Carbohydr. Polym.* 225 (2019) 115209, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115209>
 21. T. Loftsson, E. Stefansson, Cyclodextrins in ocular drug delivery: theoretical basis with dexamethasone as a sample drug, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 17 (2007) 3–9, [https://doi.org/10.1016/S1773-2247\(07\)50001-8](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(07)50001-8)
 22. Otero Espinar, F.J.; Nogueiras Nieto, L.; Anguiano Igea, F. Aqueous Pharmaceutical System for the Administration of Drug to the Nails. U.S. Patent 2013/0115181A1, 9 May 2013.
 23. K. Rangaramanujam, W. Stark, S.P. Kambhampati, U. Soiberman, S. Yiu, A.-E. A. Al-Towerki, Dendrimer-bioadhesive Polymer Hydrogel Nanoglue and Use Thereof, Patent AU 2017217397B2, 2019.
 24. Svenson, S.; Wolfgang, M.; Hwang, J.; Ryan, J.; Eliasof, S. Preclinical to clinical development of the novel camptothecin nanopharmaceutical CRLX101. *J. Control. Release* 2011, 153, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.03.007>
 25. Jianxiang Zhang, Peter X. Ma, Cyclodextrin-based supramolecular systems for drug delivery: Recent progress and future perspective, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 65, Issue 9 (2013), 1215-1233. ISSN 0169-409X. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.05.001>
 26. Zongjian Liu, Lin Ye, Jianing Xi, Jin Wang, Zeng-guo Feng, Cyclodextrin polymers: Structure, synthesis, and use as drug carriers, *Progress in Polymer Science*, Volume 118 (2021), 101408, ISSN 0079-6700, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101408>
 27. Li X, Liu J, Qiu N. Cyclodextrin-Based Polymeric Drug Delivery Systems for Cancer Therapy. *Polymers*. 2023; 15(6):1400. <https://doi.org/10.3390/polym15061400>
 28. FDA. FDA-Approved Drugs: Baqsimi. Available online: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/daf/index.cfm?event=overview.process&ApplNo=210134> (Consultado 24 de mayo 2023).
 29. FDA. Janssen COVID-19 Vaccine|FDA Emergency Use Authorization. Available online: <https://www.fda.gov/emergency-preparedness-and-response/coronavirus-disease-2019-covid-19/janssen-covid-19-vaccine#additional> (Consultado 24 de mayo 2023)
 30. FDA. COVID-19 Update: FDA Broadens Emergency Use Authorization for Veklury (Remdesivir) to Include All Hospitalized Patients for Treatment of COVID-19. Available online: <https://www.fda.gov/news-events/press-announcements/covid-19-update-fda-broadens-emergency-use-authorization-veklury-remdesivir-include-all-hospitalized> (Consultado 24 de mayo 2023)
 31. FDA. Drug Approval Package: Zulresso. Available online: https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2019/211371Orig1s000TOC.cfm (Consultado 24 de mayo 2023)
 32. FDA. Drug Approval Package: Voriconazole for Injection. Available online: https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2017/208562Orig1s000TOC.cfm (Consultado 24 de mayo 2023)



México, los niveles de dióxido de carbono y la energía fotovoltaica

H. Moreno-García

Coordinación para la Innovación y la Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT), Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), Álvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., México.
harumi.moreno@uaslp.mx

Resumen

La pandemia por COVID-19 ocasionó una drástica reducción de la actividad económica a nivel mundial durante el año 2020. ¿Qué efecto tuvo esta disminución de las actividades económicas en los niveles de CO₂ en México y el mundo? ¿Fue suficiente como para observar una disminución en la emisión mundial de CO₂? A continuación, se realiza una revisión general de las estadísticas de las emisiones de CO₂, antes y en los primeros dos años de la pandemia por COVID-19 en el mundo y en México. También se hace una revisión general de las Centrales Fotovoltaicas en México, como una propuesta para lograr una transición energética que muestre un beneficio permanente en la disminución de las emisiones de CO₂.

Palabras clave

Niveles de CO₂, Pandemia por COVID-19, Energía solar, Centrales Fotovoltaicas.

Niveles de CO₂ en México y en el mundo

El efecto invernadero es un fenómeno natural que permite regular la temperatura para el desarrollo de la vida en la Tierra. Entre los gases que ocasionan el efecto invernadero se encuentra, en mayor proporción, el dióxido de carbono (CO₂). En la época preindustrial, los niveles de CO₂ eran aproximadamente de 280 partes por millón (ppm). Sin embargo, el constante consumo de los combustibles fósiles ha ocasionado un aumento exponencial de los niveles de CO₂ hasta alcanzar una concentración de 421 ppm, a principios del 2023. Para evitar un drástico cambio climático, el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático de la ONU estableció que los países deben mantener el calentamiento global por debajo de 2 °C, asociado a una concentración de CO₂ por debajo de 450 ppm. No obstante, el consumo de combustibles fósiles sigue

siendo la principal fuente de energía en el mundo, cubriendo cerca del 80 % de la demanda de energía mundial en el año 2021. Se entendería que la drástica disminución de las actividades en algunos sectores de la industria y el transporte durante la pandemia por COVID-19 en el año 2020 y 2021 causaría una disminución en los niveles de CO₂ a nivel mundial. Sin embargo, los datos de la tabla 1 indican que durante el año 2017 se emitieron 36 097 toneladas métricas equivalentes de CO₂ (Mt CO₂e), para el año 2019 se alcanzaba una emisión de 37 083 Mt de CO₂ y en el año 2020 se emitieron 35 264 Mt de CO₂, lo que equivale a una disminución de solo 4.9 % con respecto a las emisiones del año 2019. Esta disminución es poco significativa y solo momentánea, cuando observamos que durante el 2021 se emitieron 37 124 Mt de CO₂.

Año	Emisión mundial Mt de CO ₂
2017	36,097
2018	36,827
2019	37,083
2020	35,264
2021	37,124

Tabla 1. Emisión mundial de CO₂ en los últimos cinco años. Fuente: Global Carbon Atlas

De las emisiones mundiales de CO₂ por año, fácilmente podemos identificar a los diez países con la mayor emisión de CO₂, de acuerdo a los datos del *Global Carbon Atlas* [1]. Estos datos son mostrados en las figuras 2 y 3 para el año 2017 y 2021, respectivamente. En ambas figuras se incluye el dato para México y se incluye, además, el dato de la emisión de CO₂ por persona para cada país. De acuerdo con los datos de la figura 2 y 3 China sigue siendo el país con

mayores emisiones de CO₂, seguido por Estados Unidos de América y en tercer lugar se ubica India, tanto en el año 2017 como en el 2021. Tan solo las emisiones de estos tres países representan 48.92 % en el 2017 y aumenta a 51.69 % para el 2021. Es interesante mencionar que, si consideramos las emisiones por persona en cada país, China ocupa el noveno lugar y Arabia Saudita, Estados Unidos de América y Canadá ocupan los primeros lugares, tanto en el año 2017 como en el año 2021.

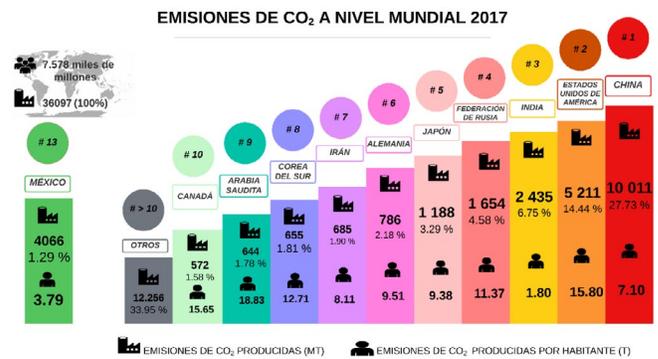


Figura 1. Estadística de emisiones de Mt CO₂e por país en el año 2017. Se incluye el dato de emisiones de CO₂ por persona para cada país. Fuente: Global Carbon Atlas [1]

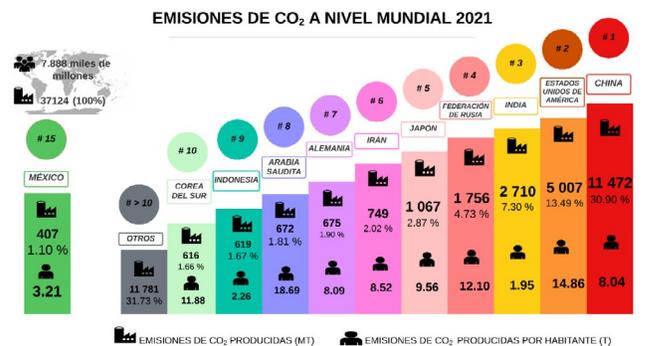


Figura 2. Estadística de emisiones de CO₂e por país en el año 2021 en Mt de CO₂. Se incluye el dato de toneladas de CO₂ por persona para cada país. Fuente: Global Carbon Atlas [1]

En el caso de México se presenta una reducción de sus emisiones, al pasar de 466 Mt CO₂ en el 2017 a 407 Mt de CO₂ para el 2021, representado en la línea roja de la figura 3. Se puede asociar esta disminución en

las emisiones a la posible disminución del Consumo Nacional de Energía. Sin embargo, al consultar el Balance Nacional de Energía del año 2017 hasta el 2021 se observa que el Consumo Nacional de Energía fue de 9 249.75 PJ en el 2017 y se registra un incremento al alcanzar un Consumo Nacional de Energía de 10 422.74 PJ para el 2021, datos representados en las barras de la figura 3. Esto corrobora que en México sí se presentó una disminución en sus emisiones de CO₂ para el año 2021. También podemos concluir que México podría estar cerca de cumplir sus compromisos (no condicionados) del Acuerdo de París de reducir el 22 % las emisiones GEI para el 2022.

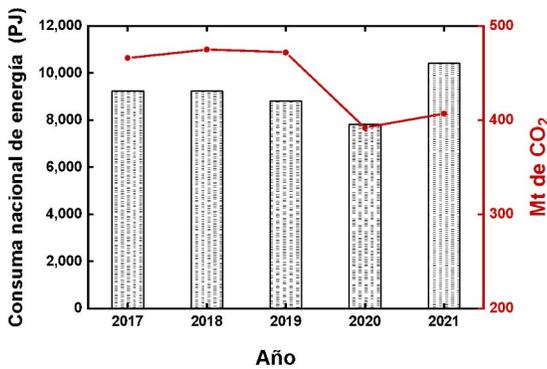


Figura 3. Consumo energético nacional (barras) y las emisiones de CO₂ en México desde el 2017 al 2021. Fuente: *Global Carbon Atlas* [1] y *Balance Nacional de Energía* [2]

Para un estudio más completo, se puede analizar la producción de las energías renovables en México. De acuerdo con los datos del Balance Nacional de Energía, la producción de energías renovables en el 2017 fue de 655.16 PJ, de la cual solo 15.16 PJ corresponde a la energía solar y 38.23 PJ corresponde a la energía eólica. Y para el 2021 se tuvo un incremento del 62.82 % de la producción de energías renovables, alcanzando 1 042.97 PJ de la cuales 150.22 PJ corresponde a la energía solar y 166.05 PJ corresponde a la energía eólica. Por lo que el aumento en la producción de las

energías renovables parece ser una pieza clave en la reducción de las emisiones de CO₂. Es importante mencionar que la energía solar y la energía eólica fueron las únicas energías renovables que presentaron un incremento de producción en el periodo del 2017 al 2021 [2].

Centrales fotovoltaicas en México

México cuenta con una radiación global media diaria de 6.36 kWh/m², lo que equivale a un valor arriba de la media mundial. No obstante, por mucho tiempo no se aprovechó esta importante fuente de energía renovable. Sin embargo, en los últimos cinco años México ha tenido un considerable incremento de la instalación y puesta en marcha de Centrales Fotovoltaicas. En el año 2017 México contaba con 23 Centrales Fotovoltaicas con una capacidad instalada de 241 MW [4]. Tres años después, en el 2020, México casi triplica este número al tener 64 Centrales Fotovoltaicas en operación. Y para el año 2022 se incrementaron a 92 Centrales Fotovoltaicas (para alcanzar una capacidad instalada de 6 188 MW [4]).

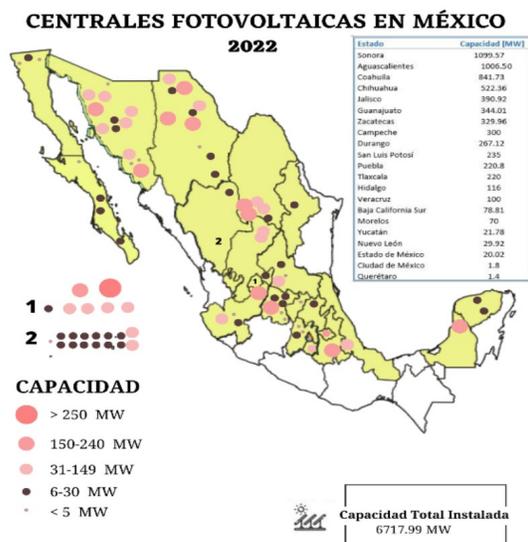


Figura 4. Mapa de las Centrales Fotovoltaicas instaladas y en operación en México. Fuente: Asociación Mexicana de Energía Solar. Fuente: Alosmex [4]

En la figura 4 se muestran las 92 Centrales Fotovoltaicas en operación en México para el 2021. El tamaño de cada punto representa de manera gráfica la capacidad instalada de cada central. Y se destaca que la parte de occidente de México genera la mayor parte (35 %) con 25 Centrales fotovoltaicas. A la producción de energía fotovoltaica de las 92 Centrales hay que añadir la capacidad instalada de generación distribuida instalada en residencias, comercios y pequeñas empresas, equivalente a 2291 MW para el 2021. En definitiva, México tuvo un importante incremento en la producción de energía Fotovoltaica.

Conclusiones

La situación que se vivió durante la pandemia por COVID-19 nos demostró que la disminución de las actividades económicas no es una opción factible para disminuir los niveles de CO₂. Una respuesta más plausible es la transición hacia las energías renovables, siendo la energía fotovoltaica una excelente propuesta, debido a su posibilidad de ser instalada en diferentes regiones.

En los últimos cinco años, en México se ha aumentado la capacidad instalada (de 241 MW a 6 188 MW), asociado al aumento del número de Centrales Fotovoltaicas en operación, de 23 a 92 para el año 2021. Se puede inferir que este aumento en la producción de la energía renovables le ha permitido disminuir sus emisiones, de 466 Mt CO₂ en el 2017 a 407 Mt de CO₂ en el 2021. Es importante seguir invirtiendo en el desarrollo de más Centrales Fotovoltaicas e incentivos para aumentar la generación distribuida instalada para alcanzar a cubrir el 50 % de la producción de energía eléctrica, de tal manera que se pueda cumplir con los compromisos del Acuerdo de París.

Agradecimientos

Agradezco a los estudiantes de maestría Carrillo Ortiz Mariana, Chávez González Sofía, Coghlan Cárdenas Daniel, Lugo Saldaña J. Fernando y Rodríguez Santos K. Yesenia, por su apoyo para la elaboración de las gráficas.

Referencias

- [1] <http://www.globalcarbonatlas.org/es/CO2-emissions>
- [2] Balance Nacional de Energía
- [3] Programa de desarrollo del Sistema eléctrico Nacional 2018 – 2032.
- [4] <https://asolmex.org/centrales-solares/>



Síntesis de derivados de pirrol, una forma de obtener nuevos materiales semiconductores orgánicos

Marco A. Almaraz-Girón¹, Carla Aguilar-Lugo², Giovanna Angélica Vázquez-Hernández², Serguei Fomine¹, Roberto Salcedo¹, Larissa Alexandrova¹ y Lioudmila Fomina¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.; marcofquim@gmail.com (M.A.A.-G.); fomine@unam.mx (S. F.), salcedo@unam.mx (R.S.); laz@unam.mx (L. A.)

² Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.; carla.aguilar.lugo@gmail.com (C.A.-L.); ing.giovannavhz@gmail.com (G.A.V.-H.); lioudmilafomina@gmail.com (L. F.)

Resumen

En este artículo se describen brevemente a los materiales semiconductores orgánicos y sus aplicaciones tecnológicas en la electrónica y optoelectrónica. La propiedad que determinará si un polímero o una molécula pequeña son buenos candidatos para ser utilizados como materiales semiconductores orgánicos será, principalmente, la diferencia de energía entre sus orbitales frontera (band gap (E_g)), por lo cual se presenta una breve descripción acerca de este parámetro. Finalmente, se describe cómo la síntesis de derivados de pirrol a partir de un dialquino y diferentes aril-aminas mediada por un catalizador de Cu(I), es una forma de poder acceder a este tipo de materiales.

Palabras Clave

Derivados de pirrol, materiales semiconductores orgánicos, síntesis química, energía de band gap.

Introducción

Los semiconductores orgánicos son materiales que han despertado interés por sus atractivas cualidades, entre las cuales podemos mencionar: propiedades optoelectrónicas y electrónicas, tratarse de materiales ligeros, su producción puede ser de bajo costo, tienen flexibilidad mecánica y viabilidad abundante [1-2]. Los materiales semiconductores orgánicos son imprescindibles en aplicaciones optoelectrónicas, incluyendo: dispositivos fotovoltaicos orgá-

nicos, diodos de emisores de luz orgánico (OLEDs, por sus siglas en el idioma inglés de: Organic Light Emitting Diodes), celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVCs, por sus siglas en el idioma inglés de: Organic PhotoVoltaic Cells), transistores orgánicos emisores de luz, transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs, por sus siglas en el idioma inglés de: Organic Field-Effect Transistors), debido a que poseen fotoluminiscencia, electroluminiscencia y propiedades ópticas no lineales, entre otras más [2-3].

Los semiconductores orgánicos se clasifican dentro de dos principales grupos, dependiendo del peso molecular de sus componentes orgánicos: polímeros conjugados y moléculas pequeñas. Como ejemplo de polímeros conjugados podemos mencionar al poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo) (1) y al poli[1-metoxi-4-(2-etilhexiloxi)-*para*-fenileno vinileno] (2) (Figura 1) [1].

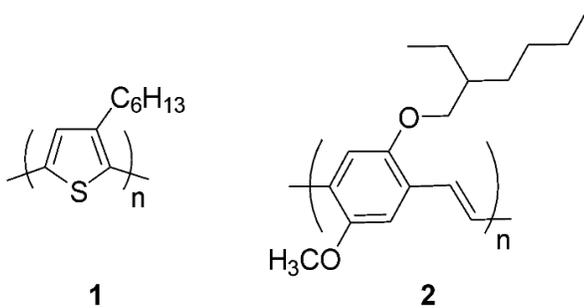


Figura 1. Ejemplos de polímeros conjugados que son utilizados como semiconductores orgánicos

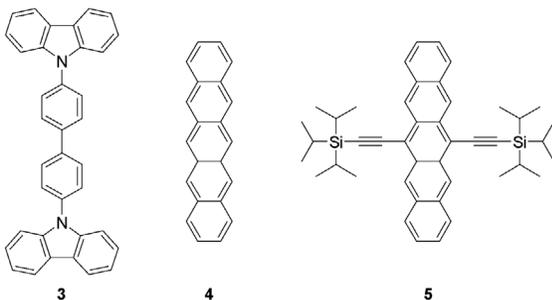


Figura 2. Ejemplos de moléculas pequeñas que son utilizadas como semiconductores orgánicos

Los polímeros son compuestos constituidos por unidades estructurales repetidas (las cuales son llamadas “monómeros”) unidas por enlaces covalentes [1]. Aunque también existen interacciones no covalentes en los polímeros, como por ejemplo “el enlace de hidrógeno”, este tipo de interacciones débiles tienen un efecto significativo en las propiedades de los polímeros [4]. Usualmente, el número de monómeros no puede controlarse con precisión, por lo que los polímeros presentarán una distribución de pesos moleculares. Por otro lado, las moléculas pequeñas tienen pesos moleculares precisos. Como ejemplos de moléculas pequeñas podemos mencionar al 4,4'-N,N'-dicarbazolil-bifenilo (3), al pentaceno (4) y al 6,13-bis[(triisopropilsilil)etnil]pentaceno (5) (Figura 2) [1].

Otra distinción dentro de las dos categorías de los semiconductores orgánicos es su método de fabricación. Muchos polímeros conjugados son solubles en solventes orgánicos y pueden ser procesados usando varios métodos de procesamiento en solución. En contraste, las moléculas pequeñas son usualmente depositadas sobre diferentes sustratos a través de evaporación térmica a alto vacío para formar películas delgadas. En consecuencia, películas muy delgadas de alta calidad de moléculas pequeñas (incluso de hasta unos pocos nanómetros) pueden ser obtenidas con bastante facilidad. Además, las estructuras de las moléculas pequeñas pueden ser modificadas para cambiar sus propiedades, como la solubilidad en algún solvente específico, facilitando el proceso de fabricación en solución. Por ejemplo, el pentaceno (4) puede ser depositado únicamente a través de evaporación térmica porque, debido a su estructura rígida, tiene baja solubilidad en solventes

tradicionales. Mientras que en el caso del 6,13-bis[(triisopropilsilil)etnil]pentaceno (5), los grupos funcionales laterales mejoran su solubilidad (simplificando su procesamiento mediante solución), pero al mismo tiempo se mantiene su alta cristalinidad gracias a su esqueleto rígido [1].

Por otro lado, una molécula orgánica o un polímero conjugado **6** con propiedades semiconductoras tienen una estructura que consiste en enlaces carbono-carbono simples y dobles alternados, donde los átomos de carbono se encuentran en un estado de hibridación sp^2 (Figura 3) [2].

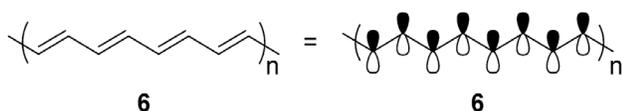


Figura 3. Ejemplo de un polímero conjugado **6**

Los orbitales sp^2 de **6** forman enlaces σ fuertemente localizados, los cuales determinan la estructura geométrica de la molécula. Los orbitales $2p_z$, los cuales están orientados perpendicular al plano de la cadena (Figura 4), se traslapan y forman orbitales π que se extienden a lo largo de la cadena conjugada (Figura 3) [2].

Los electrones en estos orbitales π no están asociados con un átomo específico o enlace y, por lo tanto, están deslocalizados. El número de orbitales de enlace π y de orbitales de antienlace π^* es proporcional al número de átomos de carbono en el sistema conjugado. Por lo tanto, hay una división de los niveles de energía a medida que se duplica el número de carbonos. Para una cadena conjugada infinitamente larga, la diferencia de energía entre los niveles de energía se vuelve insignificadamente pequeña, y las

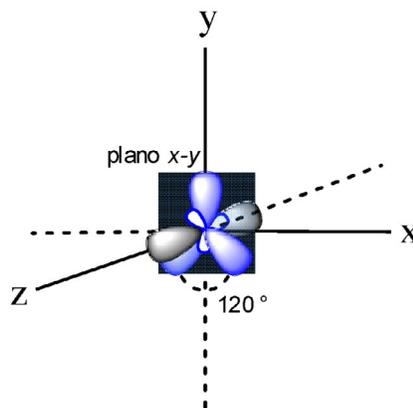


Figura 4. Ilustración de la hibridación de los orbitales sp^2 . Los orbitales sp^2 (aparecen en color azul) se encuentran en el plano x-y (plano azul); los orbitales sp^2 están separados con ángulos de 120° . El orbital $2p_z$ (aparece en color blanco-negro) se encuentra sobre el eje z, perpendicular al plano x-y

zonas de ocupación electrónica pueden entonces describirse como bandas continuas en lugar de niveles discretos. El ancho de la banda, W , depende del acoplamiento entre los orbitales atómicos. El fuerte acoplamiento produce bandas anchas. Para una cadena conjugada infinitamente larga existen distorsiones a lo largo de la cadena (esta distorsión estructural es conocida como “distorsión de Peierls”) las cuales estabilizarán la banda π y desestabilizarán la banda π^* lo cual produce una brecha energética llamada *band gap*, E_g (Figura 5) [2].

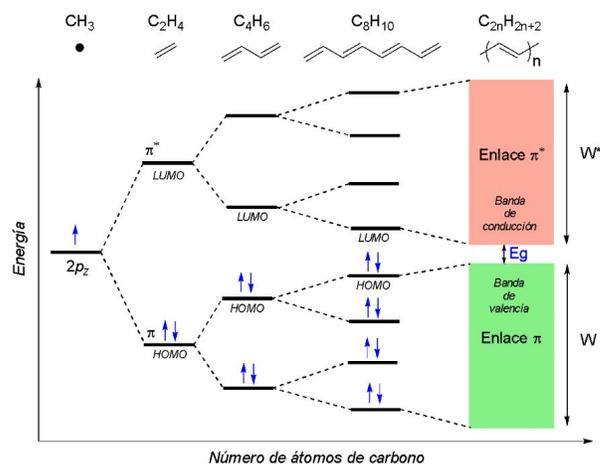


Figura 5. Niveles de energía y formación de bandas de moléculas conjugadas

Las propiedades conductoras de un material semiconductor orgánico dependen de la energía de band gap (E_g) y está bien establecido que para un material aislante esta es grande (>4 eV), pero menor para los materiales semiconductores (<3 eV). La energía de band gap de los semiconductores orgánicos π -conjugados está relacionada con la estructura de la banda electrónica y depende de la presión y la temperatura. El conocimiento de los valores del band gap es el mayor factor determinante en la conductividad eléctrica de los sólidos orgánicos, y es de una importancia fundamental en la preparación de dispositivos electrónicos orgánicos, siendo decisivo para seleccionar los materiales semiconductores orgánicos para la producción de OLEDs y OPVCs estables y eficientes [3].

En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado la síntesis de los derivados de pirrol, los cuales, dependiendo de los grupos funcionales en su estructura molecular, pueden ser considerados como semiconductores.

Síntesis química

El pirrol (7) es un heterociclo de cinco miembros que contiene un átomo de nitrógeno y se encuentra presente en algunos productos naturales muy importantes. Por ejemplo, los bilirrubinoides son compuestos coloridos que se encuentran en los vertebrados, en algunos invertebrados e incluso en algas, la bilirrubina (8) de color naranja es el más representativo de ellos; algunos antibióticos contienen el anillo del pirrol, uno de los más simples es la pirrolnitrina (9) (Figura 6) [5].

Existen varios métodos de síntesis para acceder a los derivados del pirrol. El método a escoger depende de los sustituyentes en el

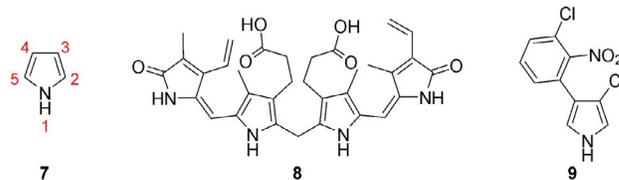
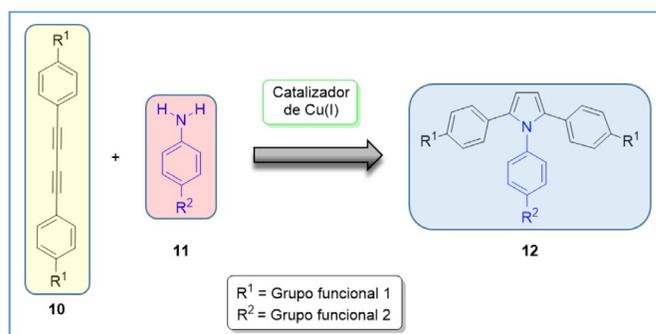


Figura 6. Estructura del pirrol y ejemplos de derivados de pirrol presentes en productos naturales o con actividad biológica

anillo heterocíclico, los grupos funcionales, el costo y la accesibilidad de las materias primas, entre otros factores. Recientemente, Fomina et al. [6] publicaron la síntesis de derivados de pirrol 12, en donde se demuestra cómo los grupos funcionales afectan la síntesis del heterociclo del pirrol y cómo, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden formarse las moléculas objetivo. También se demuestra cómo variaciones en los grupos funcionales pueden afectar el rendimiento de la reacción o, en casos muy puntuales, formar subproductos inesperados. La síntesis de derivados del pirrol 12 fue realizada a partir de un dialquino 10 y diferentes aril-aminas 11, la reacción es mediada con un catalizador de Cu(I) (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de derivados del pirrol 12 a partir de un dialquino 10 y una aril-amina 11

Los derivados de pirrol que se formaron en esta investigación tuvieron una energía de band gap (E_g) desde 3.19 hasta 2.27 eV, los cuales se encuentran en el rango reportado para semiconductores orgánicos. Las moléculas fueron completamente caracterizadas

con las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear, infrarrojo, UV-Vis y espectrometría de masas [6].

Actualmente, en nuestro grupo de investigación se están desarrollando nuevos métodos de síntesis para preparar nuevas moléculas (desde moléculas pequeñas hasta polímeros) con diferentes estructuras, las cuales puedan ser candidatas para semiconductores orgánicos.

Conclusiones

Los semiconductores orgánicos son una clase de materiales muy importantes. Se pueden modificar sus propiedades químicas y su energía de band gap (E_g), cambiando los grupos funcionales en su estructura.

La energía de band gap, E_g , determina las propiedades optoelectrónicas y electrónicas de los materiales orgánicos, y es la propiedad más importante para elegir qué candidato puede ser utilizado como material semiconductor.

La síntesis de derivados de pirrol permite obtener nuevos compuestos que pueden ser buenos candidatos para servir de semiconductores orgánicos.

Apoyo financiero:

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos: DGAPA-PAPIIT-UNAM (AG100420 & AG100323) y CONAHCyT (CF-2023-G-220).

Agradecimientos:

Marco A. Almaraz-Girón agradece a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico-Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM) por la beca postdoctoral.

Referencias

1. Chen, F.-C. *Organic Semiconductors: Encyclopedia of Modern Optics*. Elsevier Ltd. 2018, segunda Ed., Vol. 5, p. 220-231.
2. Dey, A.; Singh, A.; Das, D.; Krishnan Iyer, P. K.; *Thin Film Structures in Energy Applications*; Springer International Publishing: Suiza 2015; Capítulo 4, *Organic Semiconductors: A New Future of Nanodevices and Applications* p. 97-128.
3. Costa, J. C.S.; Taveira, R. J.S.; Lima, C. F.R.A.C.; Mendes, A.; Santos, L. M.N.B.F. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt. Mater.* 2016, 58, 51–60.
4. (a) Novikov, A. S. Non-Covalent Interactions in Polymers. *Polymers* 2023, 15, 1139; (b) Pollino, J. M.; Weck, M. Non-covalent side-chain polymers: design principles, functionalization strategies, and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 193–207.
5. Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*; WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: Federal Republic of Germany 2003; Second Ed., p. 86-98.
6. Almaraz-Girón, M. A.; Aguilar-Lugo, C.; Vázquez-Hernández, G. A.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Alexandrova, L.; Fomina, L. Synthesis of 1,2,5-substituted pyrrole derivatives by a modification of the Reisch-Schulte reaction. *J. Mol. Struct.* (2023), <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137232>.



Actividad antibacteriana de nanopartículas de quitosano modificado, hidrofobizado con ácido octanoico, cargadas con carvacrol

Mariangel Luna¹, Osvaldo Beltran¹, David A. Encinas-Basurto², Pablo Mendez-Pfeiffer³, Manuel G. Ballesteros-Monreal³, Dora Valencia³, Antonio Topete⁴, Marco A. López-Mata⁵, Miguel A. Valdez¹, Josué Juárez^{1*}

1. Posgrado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Unidad Centro, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, México

2. Departamento de Física Matemáticas e Ingeniería, Universidad de Sonora, Campus Navojoa, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, México

3. Departamento de Ciencias Químico-Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Sonora, Campus Caborca, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, México

4. Departamento de Fisiología, Centro Universitario de Ciencias de la Salud, Universidad de Guadalajara, Sierra Mojada 950, Apdo. Postal 44340, Guadalajara, Jalisco, México

5. Departamento de Ciencias de la Salud, Universidad de Sonora, Campus Cajeme, Blvd. Bordo Nuevo s/n, Antiguo Providencia, C.P. 85040, Cd. Obregón, Sonora, México

josue.juarez@unison.mx

Resumen

El quitosano (Qs) es ampliamente utilizado en el desarrollo de nanosistemas de liberación de componentes bioactivos en áreas de la biomedicina, debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad. En el presente trabajo se reporta la obtención de nanopartículas de quitosano modificado con ácido octanoico (QsH) y la encapsulación y transporte de un compuesto bioactivo. Se seleccionó el carvacrol (CAR), compuesto monoterpenoide principal del aceite esencial de orégano y tomillo, debido a sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes. La estructura química del

Qs se modificó mediante una reacción de amidación, injertando cadenas hidrocarbonadas de 8 carbonos a lo largo del esqueleto químico del Qs (grado de sustitución 15 %), por medio de la unión del ácido carboxílico del ácido octanoico y los grupos amino del Qs. El éxito de la reacción se monitorizó por espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Las nanopartículas (NPs) de QsH se obtuvieron por el método de gelificación iónica usando tripolifosfato pentasódico (TPP) como agente reticulante. Para favorecer la encapsulación del CAR en las NPs de QsH, se preparó una emulsión de Tween 80:CAR la cual se utilizó en diferentes proporciones de

QsH/CAR (25.0, 50.0 y 75.0 % (p/p)) para la obtención de las NPs de QsH/CAR. Una vez obtenidas las NPs de QsH con y sin CAR se les determinó el tamaño hidrodinámico y el potencial Z. En particular, las NPs de QsH/CAR preparadas a la proporción del 50 % (p/p) mostraron un tamaño de promedio de 200 nm y un potencial Z de 13.44 mV, las cuales muestran una forma ovoide, según las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los ensayos de viabilidad bacteriana muestran que tanto *E. coli* como *S. aureus* son susceptibles a la actividad de las NPs de QsH/CAR, observándose una drástica disminución de la viabilidad bacteriana, más para la bacteria Gram (+). Estos resultados sugieren que las NPs de QsH/CAR son biomateriales nanoestructurados novedosos con posibles aplicaciones en el área de la biomedicina.

Palabras clave

Nanopartículas basadas en quitosano, quitosano, actividad antibacteriana, aceites esenciales, carvacrol.

Introducción

Las bacterias forman parte de la microbiota; algunas son incluso de beneficio para el hospedero, ya que estas desempeñan funciones importantes en diversos procesos biológicos, como la regulación del proceso de digestión, modular el sistema inmunitario, evitar la colonización de patógenos oportunistas, entre otros [1, 2]. Sin embargo, una infección bacteriana puede ocurrir debido a un desequilibrio entre el hospedero y las bacterias. Además, el problema de infección puede agravarse cuando esta es ocasionada por bacterias resistentes a múltiples fármacos (BRMF) [1]. Al respecto, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha publicado una lista de (BRMF), tales como *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) y

Escherichia coli (*E. coli*), bacterias a las que se les busca, de manera prioritaria, novedosas estrategias terapéuticas utilizando antibióticos existentes o nuevos compuestos con capacidad antibacteriana [3,4].

Los aceites esenciales han generado gran interés en el área de la medicina debido a su alta bioactividad, por lo que grandes esfuerzos se han realizado para utilizarlos en el tratamiento de infecciones ocasionadas por BRMF [5]. Por ejemplo, se ha comprobado la actividad bactericida de diferentes aceites esenciales como el carvacrol [6], clavo [7], canela [8], entre otros. La naturaleza lipofílica de los componentes de los aceites esenciales permite interactuar fácilmente con ácidos grasos de la densa membrana celular microbiana [9, 10], afectando la permeabilidad y propiedades mecánicas de estas, conduciendo a la muerte de las bacterias. Por ejemplo, el carvacrol (CAR, 2-metil-5-(1-metiletil) fenol, Figura 1a) aceite esencial del orégano (entre 60-70 %) y tomillo (en un 45 %) [11] ha generado interés para combatir infecciones bacterianas, ya que es capaz de desintegrar la membrana externa de las bacterias Gram (-), afectando la integridad de la membrana citoplasmática [12] y provocando con ello la salida del ATP, la inhibición de la actividad de las ATPasas y disminución de la fuerza motriz de los protones [13]. Sin embargo, el potencial uso del CAR en prácticas clínicas está limitado por su volatilidad y labilidad a la temperatura, luz y aire [14] y baja solubilidad en agua. La nanotecnología aplicada ofrece una solución a estos inconvenientes mediante el diseño y fabricación de dispositivos poliméricos de escala nanométrica (nanopartículas, nanoacarreadores, nanoplataformas, nanosistemas) que sirvan como matrices de carga, transporte y liberación de estos com-

ponentes bioactivos. Estos nanomateriales poliméricos pueden proteger al CAR de la actividad del agua, evitar que se volatilice, se oxide o se descomponga por efecto de la temperatura y la luz, aumentando la eficiencia bactericida del CAR.

Los materiales más utilizados en el diseño de este tipo de nanodispositivos de carga, protección, transporte y liberación de compuestos bioactivos son de origen biológico, como carbohidratos, lípidos, proteínas y polisacáridos, con los cuales se fabrican micelas, liposomas y nanopartículas poliméricas [15]. De estos biopolímeros, los polisacáridos son los más utilizados para este propósito, debido a que son altamente abundantes en la naturaleza y su obtención es de bajo costo. Además de que los polisacáridos son materiales seguros, no tóxicos, biodegradables y biocompatibles [16]. Por otra parte, la bioadhesividad y la alta capacidad de asociación que tienen los polisacáridos con otros componentes permite diseñar dispositivos de liberación controlada de componentes bioactivos a través de las barreras epiteliales [17].

En particular, el quitosano (Qs) es un polisacárido obtenido a partir de la desacetilación parcial o total de la quitina, el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza (el segundo después de la celulosa) [18, 19]. La quitina es un heteropolímero conformado por unidades de N-acetil-D-glucosamina (Figura 1b) y N-glucosamina (Figura 1c) unidas por un enlace glucosídico β -(1-4). Debido a la alta proporción de la unidad N-acetil-D-glucosamina (>90 %) la quitina es un polisacárido insoluble en agua y en solventes orgánicos. Por otra parte, el Qs, al ser un derivado de la quitina, su estructura también está conformada por unidades de

N-acetil-D-glucosamina y N-glucosamina, sin embargo, la proporción de glucosaminas (>50 %) es mayor que la unidad acetilada, por lo que el Qs es soluble en medios acuosos ligeramente ácidos debido a la proporción [18, 19]. En adición, este biopolímero se caracteriza por ser biodegradable, biocompatible, mucoadhesivo, modulador del sistema inmune, hemostático antibacteriano, antifúngico y cicatrizante [18-21], propiedades que han permitido que el Qs sea ampliamente utilizado en diferentes campos de ciencia, industria y tecnología. Se han desarrollado diversos materiales funcionales a base de quitosano, tales como hidrogeles, membranas de diálisis, suturas biodegradables, producción de gasas, cremas bactericidas, apósitos para tratamiento de quemaduras y nanopartículas de liberación de fármacos.

Las nanopartículas de Qs tiene particular interés para la biomedicina, debido a su capacidad de encapsular, transportar y liberar un fármaco en un sitio blanco. Ohya y col. [22] fueron los primeros en proponer un nanosistema de liberación de fármacos (con 5-fluoroacilo) a base de Qs. Las NPs de Qs fueron sintetizadas por emulsión simple utilizando glutaraldehído como agente entrecruzante. Sin embargo, el potencial efecto tóxico del glutaraldehído limita su aplicación en el área de la medicina. Posteriormente, Calvo y col. [23] prepararon NPs de Qs por gelificación ionotrópica usando tripolifosfato pentasódico (TPP) como agente entrecruzante. Las NPs de Qs obtenidas por este método es un proceso más gentil, conservando las propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad del material resultante. Además, el TPP tiene menor grado de toxicidad que el glutaraldehído, lo que lo hace un candidato importante para

su aplicación en el área biomédica. Este proceso de síntesis se ha popularizado para obtener nanosistemas poliméricos basadas en quitosano para el transporte de macromoléculas (proteínas, ADN y ARN) [24, 25], así como para encapsular quimiofármacos tradicionales y otras moléculas de origen biológico con potencial terapéutico, como son los aceites esenciales.

En el presente trabajo, se diseñó y fabricó una nanopartícula a base de quitosano la cual fue cargada con CAR como componente bactericida. Para esto, la estructura química del quitosano se modificó con ácido octa-noico, mediante una reacción de amidación con la finalidad de modular las propiedades de agregación del quitosano y aumentar la capacidad de carga del CAR. Las NPs de Qs se obtuvieron por el método de gelificación iónica, ajustando el pH de la disolución de quitosano a 4.2, la cantidad de TPP utilizado y la proporción de CAR adicionado durante el proceso de gelificación. Las NPs de Qs tienen una morfología esférica y se encuentran en el rango de la escala nanométrica con una carga superficial de aproximadamen-

te 30 mV. Una vez obtenida la NP de QsH cargada con carvacrol (QsH/CAR) se evaluó su potencial antibactericida usando cepas Gram (-) y Gram (+) modelos, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, respectivamente.

Metodología

Determinación de número de grupos ionizables del Qs

El número de grupos aminos presentes en la molécula del Qs se determinó por valoración potenciométrica, añadiendo cantidades de disolución de HCl 0.1 M y registrando los cambios de los valores del pH y la conductividad. Brevemente, 0.1 g de Qs de bajo peso molecular (120 000 g/mol), proporcionado por Sigma-Aldrich (Toluca, Estado de México, México), se agregó a 50 mL de agua desionizada. A la suspensión acuosa, la cual se colocó bajo agitación magnética suave y constante, se le agregaron 200 μ L de una disolución de HCl (0.1 M) y el valor de pH y conductividad se registró una vez que estos valores variaban por 0.01. Los valores de pH y conductividad obtenidos se graficaron contra la concentración de HCl añadida a la suspensión de Qs.

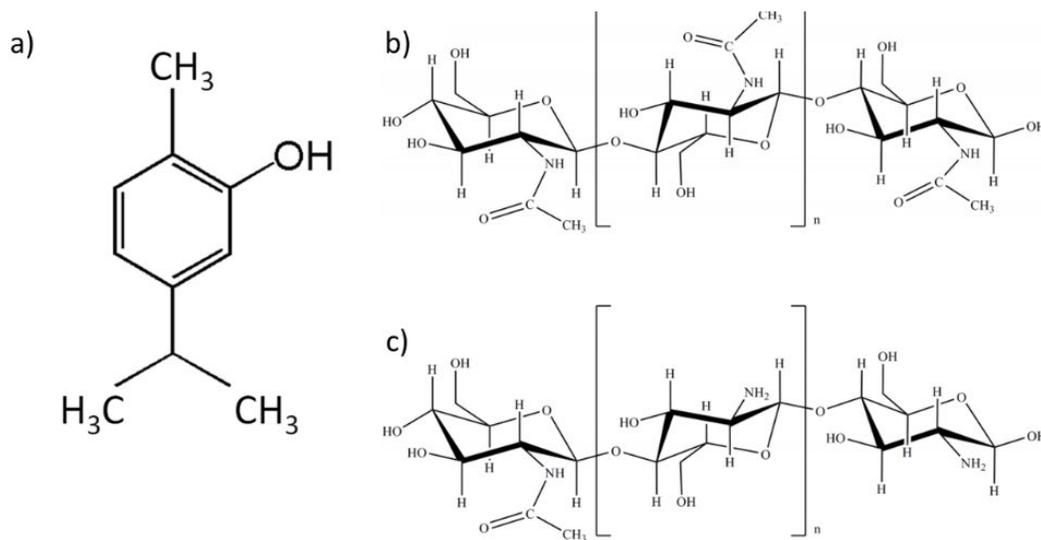


Figura 1. Estructura del a) carvacrol, b) la quitina y c) del Qs

Hidrofobización del Qs con ácido octanoico

La hidrofobización del Qs se obtuvo uniendo químicamente ácido octanoico a la estructura química del Qs, con un grado de modificación del 15 % [26]. Brevemente, se pesaron 1.5 g de Qs, los cuales se disolvieron en 150 mL de HCl (0.1 M) para formar una solución de Qs al 1.0 % p/p, ajustando inmediatamente el pH de la disolución a 3.0 con NaOH (1 M). Por separado, se preparó una solución de ácido octanoico (0.58 M), N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDAC) (0.6 M) y N-Hidroxysuccinimida (NHS) (0.6 M) en 15 mL de dimetilformamida (DMF). Finalmente, 4.5 mL de esta solución fue adicionada a la solución de Qs al 1.0 %, ajustando el pH a 5.0 con NaOH (0.2 M). Durante el experimento, el pH se mantuvo entre 4.9 a 5.0, y se dejó reaccionar durante 24 horas. Una vez pasado este tiempo, el quitosano hidrofobizado (QsH) se recuperó por un proceso de diálisis para eliminar los reactantes en exceso. Posteriormente, QsH fue liofilizado y almacenado a temperatura ambiente para posteriores análisis.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

El éxito de la reacción se corroboró por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)-ATR, (espectrómetro Perkin-Elmer, Connecticut, USA). Los espectros de FT-IR fueron obtenidos usando 64 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} de 4000 a 400 cm^{-1} .

Preparación de NPs de QsH Cargadas con CAR

Antes de cargar las NP de QsH con CAR, se preparó una emulsión de CAR con Tween 80 (1 % p/p), en agua destilada a temperatura ambiente. Posteriormente, la emulsión de

CAR fue agregado a la suspensión de QsH para obtener relaciones de Qs/CAR al 25, 50 y 75 % p/p. La emulsión se mezcló en un sonicador Q500 a una amplitud del 50 % durante 2 minutos. Las NPs de QsH fueron obtenidas por gelificación iónica usando TPP como agente entrecruzante [23], con pequeñas modificaciones; se preparó una disolución de QsH (50 mg/mL) en ácido acético (0.050 M). Después de dejar toda la noche en agitación magnética el pH de la disolución se ajustó a 4.2. Por otra parte, se preparó una solución de TPP (2 mg/mL) en agua desionizada. A la disolución de QsH se le añadieron por separado 512, 1024, 1536 μL de la emulsión con CAR, para tener una relación de QsH/CAR al 75, 50 y 25 % p/p, respectivamente y se colocaron en un baño de agua a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos, para inmediatamente después pasar la disolución a un baño de agua a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, añadiendo inmediatamente la solución de TPP (relación TPP/QsH 1.2, 1, 0.8, 0.6 % p/p), dejando agitar durante 20 minutos. Las NPs de QsH-CAR se recuperaron y lavaron por centrifugación a 9 000 rpm durante 30 minutos y resuspendidas en 5 mL agua desionizada, como se muestra en la Figura 2.

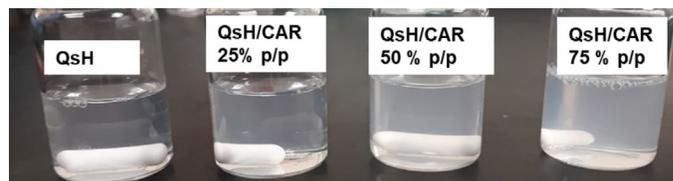


Figura 2. Resuspensión en agua desionizada de NPs de QsH cargadas con CAR

La Figura 3 muestra un esquema del proceso de fabricación de la NP de QsH-CAR. La partícula de quitosano muestra que el CAR se encuentra adentro de la red de la NP de QsH con carga positiva externa. Estas características pueden representar una gran ventaja, porque los sistemas con carga

superficial positiva suelen mostrar una alta adherencia a las membranas celulares, las cuales normalmente representan una carga negativa [27].

Análisis del Tamaño de las NPs y Potencial Z

El tamaño de NPs se determinó por dispersión dinámica de luz (DDL), usando un sistema digital ALV-5000 (ALV 5000 / E, ALV GmbH, Alemania) equipado con un control de temperatura ajustado a 25 °C, provisto de un láser de longitud de onda de 633 nm y 30 mW de potencia. Los experimentos se realizaron a un ángulo de 90 ° y el radio hidrodinámico (RH) se obtuvo utilizando el algoritmo CONTIN desarrollado por Provencher y Stepanak35 y aplicando la ecuación de Stokes-Einstein, $R_H = kT/6\pi\eta D$ (ecuación 1), donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, η la viscosidad de la solución y D el coeficiente de difusión de las partículas en solución diluida. Las mediciones se realizaron por triplicado con un tiempo de muestreo de 120 segundos para cada medición. El radio se obtuvo promediando las tres mediciones.

El valor del potencial zeta o carga superficial de las NPs se midieron utilizando un Nano ZS (Nanoseries, Malvern Instruments, Reino Unido). El instrumento mide la movilidad electroforética de las partículas y el valor del potencial zeta se obtiene usando la expresión clásica de Smoluchowski, $\alpha = \epsilon \zeta / \eta$ (ecuación 2), donde α , ϵ , ζ , y η denotan la movilidad electroforética, permisividad de los medios, potencial zeta de las partículas y viscosidad de los medios, respectivamente. Cada muestra se alimentó a un capilar plegado, célula zeta clara y desechable. Las mediciones se iniciaron después de alcanzar el equilibrio térmico a 25 °C. El número de cargas en cada medida fue determinado automáticamente por el equipo, los cuales fueron reportados en milivolts (mV).

Microscopía de fuerza atómica

La morfología de las NPs de QsH cargadas con CAR fue observada por Microscopía de Fuerza atómica (AFM) JSPM-4210 (JEOL, Japón). Una gota de suspensión NPs fue depositada en la mica y se secó al aire durante 60 minutos. Las imágenes fueron observadas en el modo no-contacto usando una punta

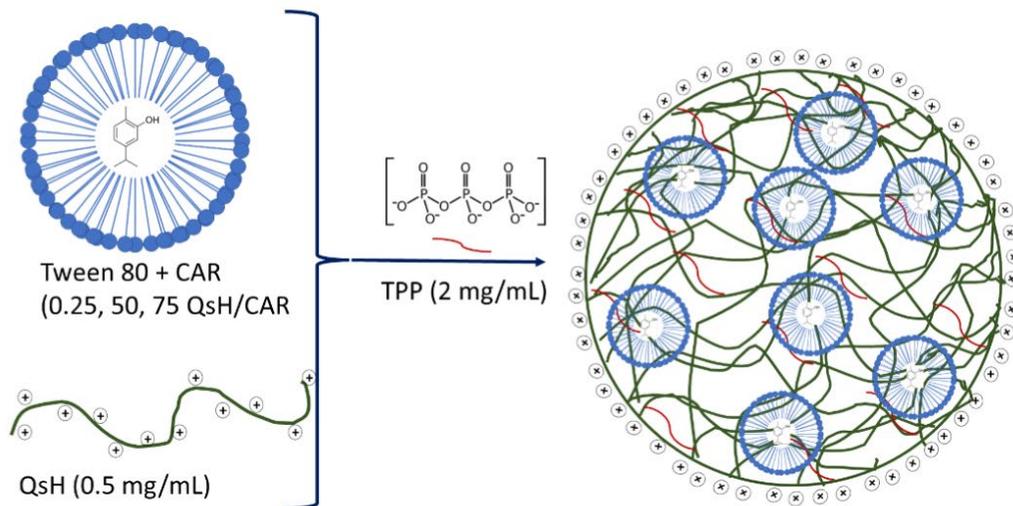


Figura 3. Representación de la NP de QsH-CAR obtenidas por gelificación iónica

de silicio NSC15 (MikroMasch, Oregon, USA). Las imágenes (AFM) se analizaron con el software WSxM [28].

Análisis estadístico

Para el presente trabajo se realizó un análisis de varianza (ANOVA), asignando como factores la relación las NPs nativas, modificadas y cargados con CAR a diversas concentraciones y se asignó al radio hidrodinámico (nm) como variable de respuesta. Las diferencias de las variables fueron asumidas a través de la prueba de comparación múltiple de Duncan ($\alpha=0.05$). Las demás variables fueron presentadas de manera categórica y descriptiva. El análisis estadístico se realizó con un paquete estadístico NCSS, 2000.

Resultados y discusión Número de grupos ionizables y grado de desacetilación

El número de grupos aminos (grado de desacetilación) presente en el Qs se puede determinar por varios métodos analíticos tales como curva de titulación de pH y conductividad, espectroscopía UV [29], espectroscopía infrarroja [30], análisis elemental [31], espectroscopía ^1H NMR y ^{13}C NMR [32]. En este trabajo, el número de grupos aminos en el Qs se realizó por medio de un análisis potenciométrico (conductividad y pH) [24]. La Figura 4 muestra la curva de titulación de pH y conductividad para Qs usando HCl. Esta se construyó graficando los valores de la conductividad y pH contra la cantidad de HCl que se adicionó a la disolución de Qs, presentándose tres fases: I) a bajas concentraciones de HCl se observa que la conductividad de la disolución de Qs se incrementa progresivamente de -50 mV a 90 mV, mientras que el valor de pH disminuye de 7.6 a 5.4; esto se debe al incremento en la concentración de iones H^+ , en cada adición

de HCl. II) En la segunda fase, se puede observar una zona pseudoplana, en donde los valores de conductividad y pH se mantienen prácticamente constantes. En esta fase, los iones H^+ presentes en la suspensión del Qs protonan a los grupos aminos presentes en la molécula del Qs, razón por la cual los valores de la conductividad y pH prácticamente no varían. Conforme el número de grupos aminos protonados aumenta con cada alícuota de HCl añadido, el quitosano empieza a hidratarse hasta solubilizarse, observándose que a un pH de 4.7 la suspensión polimérica se observa transparente. III) la fase III se identifica cuando se observa un incremento en la conductividad y una disminución en pH, debido a que todos los grupos aminos se han protonado, dando como resultado un exceso de iones H^+ presentes en la solución. El número de grupos aminos presentes en el Qs se determinó en el punto de intersección de dos líneas rectas entre la fase II y III, indicando que 0.00053 moles de HCl fueron necesarios para neutralizar la misma cantidad de grupos amino. Por lo tanto, la cantidad de grupos aminos para un mol de Qs (120 000 g/mol) es de 627 moles, lo cual corresponde a un grado de desacetilación del 84 %. De los 627 moles de NH_2 , se modificó el 15 % con ácido octanoico.

Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)

El grado de la modificación del Qs se determinó por espectroscopía de infrarrojo (los espectros FTIR-ATR representados en la Figura 5). Los espectros de FTIR-ATR muestran las señales características de los grupos funcionales presentes en el Qs nativo [33], primeramente, se observa una banda ancha a 3421 cm^{-1} , la cual se asocia al estiramiento de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$, un pico situado a 1661 cm^{-1} que corresponde al enlace $\text{C}=\text{O}$

de las amidas secundarias, así como una banda a 1073 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O-C del anillo de piranosa. Por otro lado, el espectro de infrarrojo del QsH muestra diferencias significativas con respecto al espectro FTIR-ATR del Qs nativo. La amplitud de la banda de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ a 3421 cm^{-1} disminuye, indicando una reducción del número de puentes de hidrógeno entre las cadenas del biopolímero, debido al impedimento estérico provocado por la presencia de cadenas alifáticas de 8 carbonos del ácido octanoico. Además, se observa que la intensidad de los picos a 1661 cm^{-1} y 1519 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=O y $-\text{NH}$, correspondientemente, del grupo amida, confirmando el éxito de la reacción de amidación [34, 35], determinando un grado de modificación del 12 %.

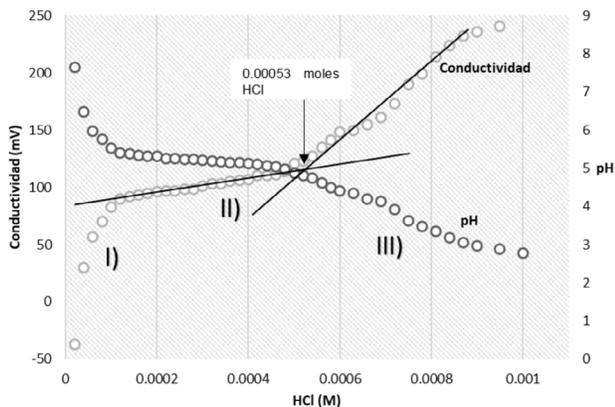


Figura 4. Curva de titulación de pH y conductividad para Qs usando HCl

NPs de Aoc-Qs Cargadas con CAR

Las NPs de QsH se obtuvieron por la técnica de gelificación iónica. Este proceso de fabricación se basa en las interacciones electrostáticas entre los grupos amino del Qs protonados (catión) y el TPP con carga negativa (polianión). En medio acuoso, el TPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) se disocia en iones tripolifosfatos e iones hidroxilos, lo cual aumenta el pH de disolución a pH 9.0. Al añadir la

solución de TPP a la solución de QsH (pH ácido), los iones tripolifosfóricos se enlazan a los grupos $-\text{NH}_3^+$ del Qs, originándose el entrecruzamiento iónico y esta interacción se favorece a un pH ácido.

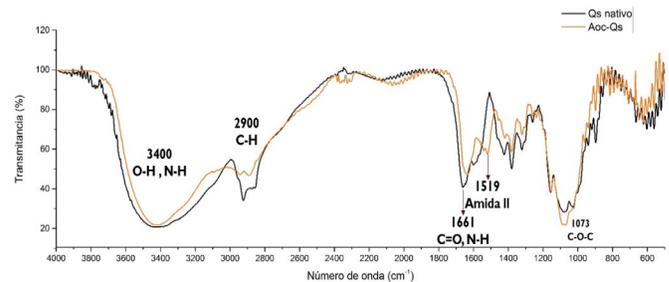


Figura 5. Espectros FT-IR de Qs nativo y Aoc-Qs (≈15 % de sustitución)

Análisis del tamaño y medición del potencial Z

El tamaño y la carga superficial de las NPs pueden manipularse variando ciertas condiciones experimentales del proceso de obtención, como la concentración de Qs, la proporción TPP/Qs y el pH de la disolución. Además de que la proporción de TPP/Qs es crucial para la formación de las NPs [36, 37]. Por tanto, para optimizar el proceso de fabricación de NPs basadas en QsH, se prepararon disoluciones de QsH a la concentración de 0.5 mg/mL , la proporción TPP/Qs utilizada fue de 0.8% p/p y el pH de la disolución de QsH se ajustó a 4.2, para así obtener un sistema nanoparticulado estable en medio acuoso. Bajo estas condiciones experimentales, las NPs de Qs nativo muestran una forma esférica con una carga superficial de 36.5 mV , contrastando con el valor de la carga superficial obtenido para las NPs de QsH, 13.56 mV (Tabla 1). Esta disminución en el valor del potencial zeta indica una disminución del número de grupos $-\text{NH}_3$ expuestos en la superficie de la NP obtenida con QsH, debido a la unión química del ácido octanoico a la estructura

del Qs. Cuando se agregó la emulsión de CAR en el proceso de síntesis de nanopartículas, se observó que para las proporciones de QsH/CAR 25 % p/p y 50 % p/p el valor de potencial Z prácticamente se mantiene constante, sin embargo, a la proporción de QsH/CAR al 75 % p/p se observa una disminución de la carga superficial (7.09 mV) de las NPs de QsH, indicando un exceso de surfactante en el sistema, los cuales provocan un efecto de apantallamiento de los grupos aminos cargados.

El diámetro hidrodinámico de las NPs tanto de Qs nativo como de QsH y NPs de Qs cargadas con CAR medidas por DLS se muestra en la Tabla 1. Se puede observar que las NPs elaboradas con QsH son significativamente más pequeñas que las NPs de Qs nativo (239 nm), excepto para las NPs QsH/CAR obtenidas al 75 % p/p. La reducción en el tamaño de la NP se debe a las interacciones hidrofóbicas intra e intercadena mediadas por las cadenas alifáticas de los residuos del ácido octanoico. Este mismo comportamiento fue observado por Robles y col. [38] para NPs de Qs derivatizado con aldehídos de cadenas largas. Los autores concluyeron que los tamaños promedio de las NPs de Qs derivatizado son menores a

los tamaños observado para las NPs de Qs sin modificar, concluyendo que el tamaño es dependiente del grado de sustitución, probablemente debido a la compactación del núcleo de la NPs a un proceso de autoensamblaje de los Qs derivatizados, que por efecto del disolvente las interacciones hidrofóbicas se favorecen, resultando en la compactación de la NP. Por otra parte, el diámetro hidrodinámico para NPs QsH/CAR cambia según la proporción de CAR añadida. Las NPs QsH/CAR de menor tamaño fueron obtenidas a la proporción del 25 % p/p (146 nm), mientras que para las NPs obtenidas a la proporción de QsH/CAR al 50 % p/p, el tamaño de las NPs aumenta a 181 nm. Resultados similares fueron reportados por Keawchaon y Yoksan [39], quienes reportaron que el tamaño de las NPs de Qs aumenta de manera proporcional a la cantidad de carga del compuesto bioactivo. Además, es importante recalcar que las suspensiones de NPs obtenidas a estas proporciones de QsH/CAR no sedimentan en medio acuoso, indicando que la carga superficial de las NPs es suficiente para mantener la estabilidad de nanosistema de quitosano. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos por DDL, las NPs QsH/CAR obtenidas al 75 % p/p muestran

Tabla 1. Radio Hidrodinámico (RH) y potencial Z (mV) de NPs de Qs (modificado y nativo) y cargadas con CAR

	DDL (nm)	ζ potencial (mV)	Eficiencia Carga %	Capacidad Carga %	Diámetro AFM (nm)
NP Qs	239 ± 12	36.5 ± 0.5	-	-	220 ± 20
NP QsH	181 ± 1	13.1 ± 0.2	-	-	180 ± 10
QsH/CAR 25 % p/p	146 ± 1	12.3 ± 0.2	36.8 ± 9	8.7 ± 0.2	134 ± 5
QsH/CAR 50 % p/p	200 ± 1	10.4 ± 0.2	56.4 ± 0.58	21.9 ± 0.3	187 ± 12
QsH/CAR 75 % p/p	578 ± 18	9.1 ± 0.3	19.3 ± 4.28	12.4 ± 0.11	385 ± 30

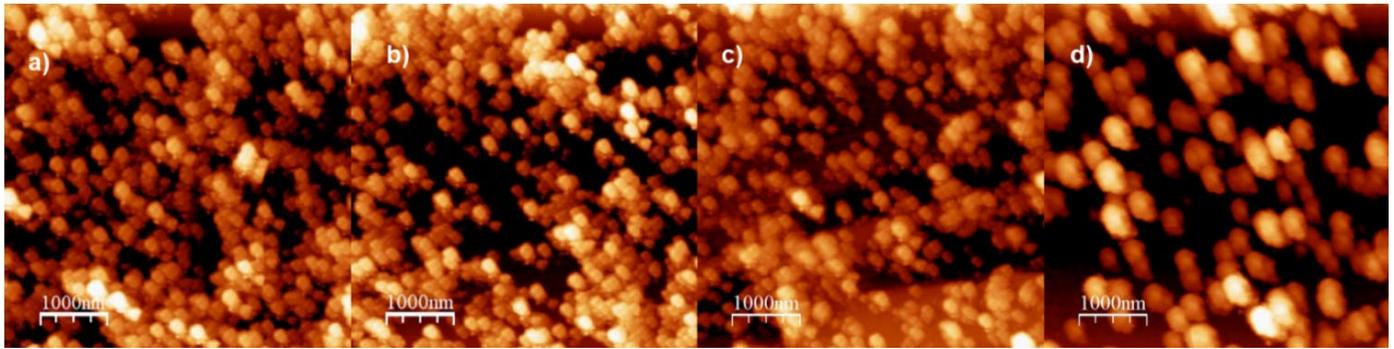


Figura 6. Imágenes de AFM de a) NPs de QsH y b) QsH/CAR 25 %, 50 % y 75 % QsH/car (p/p)

un tamaño de 578 nm, además de que las NPs sedimentan en un periodo de tiempo muy corto, resultado que se espera para un sistema con valores del potencial Z bajos.

Microscopía de fuerza atómica

La Figura 6 corresponde a las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las NPs de QsH (Figura 5a) y QsH/CAR preparadas a las distintas proporciones de CAR (Figura 6b-d), para las cuales se observa una morfología esférica. Los tamaños observados por esta técnica son similares a los observados por DLS. El tamaño de las NPs de QsH, QsH/CAR al 25 % p/p, 50 % p/p y 75 % p/p son 180 nm, 134 nm, 187 nm y 385 nm, respectivamente.

Eficiencia de encapsulación y capacidad de carga de CAR

La cantidad de CAR capturado de las NPs de QsH fue determinada por espectroscopía de UV-visible y se reportó en términos de eficiencia de carga (EC %) y capacidad de carga (CC %), la cual se calculó con la ecuación 3 y 4.

$$\text{Ecuación 3: } EE\% = \left(\frac{[CAR_{\text{Total}} - CAR_{\text{sobrenadante}}]}{CAR_{\text{Total}}} \right) \times 100$$

$$\text{Ecuación 4: } CC\% = \left(\frac{[CAR_{\text{Total}} - CAR_{\text{sobrenadante}}]}{[CsH + [CAR_{\text{Total}} - CAR_{\text{sobrenadante}}]]} \right) \times 100$$

Las NPs de QsH tienen la capacidad de encapsular CAR en la matriz polimérica. La Tabla 1 muestra los valores de EC % y CC

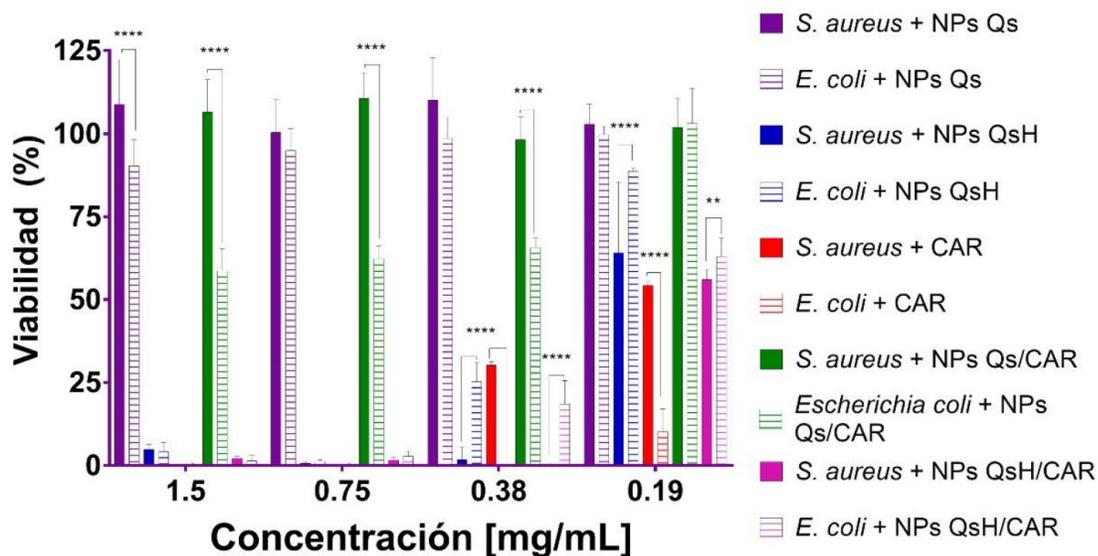


Figura 7. Efecto de las NPs de Qs y QsH sin y cargadas con CAR sobre la viabilidad de E. coli y S. aureus

% para cada formulación preparada (QsH/CAR 25 %, 50% y 75 % p/p), observándose valores máximos de EC (56.4) y CC % (21.9) para las NPs QsH/CAR 50 %. Con base a la estabilidad de la suspensión, tamaño y altos valores de EC % y CC %, se decidió seleccionar el sistema de NPs QsH/CAR 50 % para evaluar el potencial bactericida contra bacterias de interés, tales como *E. coli* y *S. aureus*.

Actividad antibacteriana de las NPs QsH/CAR

La actividad antibacteriana de las NPs de QsH/CAR se evaluó en bacterias modelo Gram (-) y Gram (+), *E. coli* y *S. aureus*. La Figura 7 muestra el efecto de las NPs preparadas con Qs y QsH sin CAR y cargadas con CAR (Qs/CAR) sobre la viabilidad de ambas cepas bacterianas. Como punto de partida, se observa que las NPs de QsH (barras color azul) presentan un mayor efecto antibacteriano sobre *S. Aureus* y *E. coli* comparado con el efecto bactericida provocada por las NPs Qs. (NPs Qs barra color morado), observándose que a la concentración de 0.38 mg/mL de NPs de Qs y QsH hay una reducción próxima al 2 % y 20 % para *S. Aureus* y *E. coli* respectivamente. Es importante recordar que la pared bacteriana de *S. aureus* consta de una capa gruesa de peptidoglicano, la cual está compuesta por ácido teicoico, un glicopolímero constituido por numerosos grupos aniónicos de fosfatos los cuales pueden interaccionar fuertemente con la superficie catiónica de las NPs de QsH, lo cual provoca la interrupción de mecanismos celulares vitales para la bacteria Gram (+) y, eventualmente, conduciendo a la muerte la bacteria [41]. Por otra parte, en la Figura 7 se puede observar que el CAR reduce la viabilidad de *E. coli* hasta el 8 % para la concentración de 0.19 mg/mL, mientras

que la viabilidad para *S. aureus* se redujo a 53 %, para la misma concentración de CAR. Esto se debe a las diferencias que existen en la composición y arquitectura entre las membranas de las bacterias, *E. coli* que para *S. aureus*. La membrana bacteriana de *E. coli* consiste en una membrana fosfolipídica, la cual es susceptible a la acción del CAR el cual interacciona ávidamente con las moléculas fosfolipídicas de la membrana bacteriana, afectando la permeabilidad y propiedades mecánicas de la membrana [40]. Finalmente, se evaluó el efecto de las NPs Qs y QsH cargadas con CAR sobre la viabilidad de *S. aureus* y *E. coli*. Es de sorprender las NPs de Qs/CAR no son tóxicas para *S. aureus*, mientras que para *E. coli* la viabilidad se reduce a al 55 %. Sin embargo, cuando las cepas bacterianas son tratadas con NPs preparadas con QsH/CAR (barra color rosa), se observa una drástica disminución de la viabilidad de *S. aureus* y *E. coli*, siendo más susceptible la bacteria Gram (+). Por lo que al considerar la actividad antibacteriana de las NPs QsH y de las NPs QsH/CAR se puede concluir que existe una sinergia entre la acción bactericida del CAR y la acción bactericida del QsH, debido a la asociación de las NPs QsH con la pared celular *S. aureus*.

Conclusión

En este trabajo se reporta la hidrofobización del quitosano uniendo residuos de ácido octanoico mediante una reacción de amidación mediada por EDAC/NHS. El éxito de la reacción se confirmó por espectroscopia de FTIR-ATR, observándose cambios en la amplitud de la banda a 3421 cm^{-1} y el incremento en la intensidad del pico a 1519 cm^{-1} , asociado con el estiramiento de los grupos metilo y metileno, confirmando la presencia de las cadenas alifáticas provenientes del

ácido octanoico. Las NPs de QsH se obtuvieron por la técnica de gelificación iónica, proceso que se optimizó con el objetivo de obtener una suspensión de NPs de QsH estable y con capacidad de ser cargadas con CAR (pH de 4.20, con una concentración de TPP de 2 mg/mL y de QsH de 0.5 mg/mL y una relación TPP/QsH de 0.8 % p/p). El tamaño promedio de dichas NPs QsH/CAR mostraron un tamaño de 181 nm para la relación del 50 % p/p y una reducción de la carga superficial (potencial Z de 13.06 mV), con capacidad de atrapar CAR con alta eficiencia (EC % (56.4) y CC % (21.9)). Con base a los resultados de viabilidad bacteriana, este sistema nanoparticulado afecta la viabilidad tanto de *E. coli* como de *S. aureus*, afectando en mayor proporción a la cepa bacteriana Gram (+). Por lo que el sistema nanoparticulado NPs QsH/CAR puede considerarse como un biomaterial con capacidad bactericida, representando una alternativa en el tratamiento de infecciones bacterianas.

Referencias bibliográficas

- [1] C. Deussenberg, Y. Wang, A. Shukla, Recent Innovations in Bacterial Infection Detection and Treatment, ACS Infectious Diseases. 7 (2021). <https://doi.org/10.1021/acscinfecdis.0c00890>.
- [2] B. Wang, M. Yao, L. Lv, Z. Ling, L. Li, The Human Microbiota in Health and Disease, Engineering. 3, 2017, 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2017.01.008>.
- [3] OMS, Resistencia a los antimicrobianos, OMS. (2015). <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs194/es/>.
- [4] WHO | Global priority list of antibiotic-resistant bacteria to guide research, discovery, and development of new antibiotics, WHO. 2017. <http://www.who.int/medicines/publications/global-priority-list-antibiotic-resistant-bacteria/en/>.
- [5] M. Rai, P. Paralikar, P. Jogee, G. Agarkar, A.P. Ingle, M. Derita, S. Zacchino, Synergistic antimicrobial potential of essential oils in combination with nanoparticles: Emerging trends and future perspectives, International Journal of Pharmaceutics. 519 (2017) 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.01.013>.
- [6] A. Wattanasatcha, S. Rengpipat, S. Wanichwecharungruang, Thymol nanospheres as an effective anti-bacterial agent, International Journal of Pharmaceutics. 434 (2012) 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.017>.
- [7] B.S. Fazly Bazzaz, B. Khameneh, N. Namazi, M. Iranshahi, D. Davoodi, S. Golmohammadzadeh, Solid lipid nanoparticles carrying Eugenia caryophyllata essential oil: the novel nanoparticulate systems with broad-spectrum antimicrobial activity, Letters in Applied Microbiology. 66 (2018) 506–513. <https://doi.org/10.1111/lam.12886>.
- [8] N. Vahedikia, F. Garavand, B. Tajeddin, I. Cacciotti, S.M. Jafari, T. Omid, Z. Zahedi, Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 177 (2019) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.01.045>.
- [9] Blaszyk M, Holley RA. 1998. Interaction of monolaurin, eugenol and sodium citrate on growth of common meat spoilage and pathogenic organisms. International Journal of Food Microbiology. 39: 175–183. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(97\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(97)00134-7).
- [10] Helander, I.M., Alakomi, H.L., Latva-Kala, K., Mattila-Sandholm, T., Pol, I., Smid, E.J., Gorris, L.G.M., Wright, A.V., 1998. Characterization of the action of selected essential oil components on Gram-negative bacteria. J. Agri. Food Chem. 46, 3590–3595. <https://doi.org/10.1021/jf980154m>.
- [11] Ultee A, Bennik MH, Moezelaar R. 2002. The phenolic hydroxyl group of carvacrol is essential for action against the food-borne pathogen Bacillus cereus. Appl. Environ. Microbiol. 68:1561–1568. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.4.1561-1568.2002>.
- [12] Lambert C, Fattal E, Couvreur P. 2001 Nanoparticulate systems for the delivery of antisense oligonucleotides, Adv. Drug Deliv. Rev. 47(1):99–112. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00116-2).
- [13] Burt SA, Van der Zee R, Koets P, De Graaff AM, Van Knapen F, Gaastra W, Haagsman H, Veldhuizen JA. 2007. Carvacrol induces heat shock protein 60 and inhibits synthesis of flagellin in Escherichia coli O157:H7. Applied and Environmental Microbiology. 73(14):4484–4490. <https://doi.org/10.1128/AEM.00340-07>.
- [14] A.R. Bilia, C. Guccione, B. Isacchi, C. Righeschi, F. Firenzuoli, M.C. Bergonzi, Essential Oils Loaded in Nanosystems: A Developing Strategy for a Successful Therapeutic Approach, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 2014 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2014/651593>.
- [15] Patra, J.K., Das, G., Fraceto, L.F. et al. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects. J Nanobiotechnol 16, 71, 2018. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0392-8>.
- [16] Shukla S, Mishra A, Arotiba O, Mamba B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. International Journal of Biological Macromolecules, 59, 2013 46–58.
- [17] Pichyangkura R, Chadchawan S. Biostimulant activity of chitosan in horticulture. Scientia Horticulturae, 196, 2015, 49–65. <https://doi.org/10.1016/j.sci.2013.04.043>.
- [18] Majeti N.V Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications, Reactive and Functional Polymers, Volume 46, Issue 1, 2000, 1–27, [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9).
- [19] A. Verlee, S. Mincke, C. V. Stevens, Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives, Carbohydrate Polymers. 164, 2017, 268–283. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.001>.

- [20] J.P. Quiñones, H. Peniche, C. Peniche, Chitosan Based Self-Assembled Nanoparticles in Drug Delivery, *Polymers*, 10, 2018, 235. <https://doi.org/10.3390/polym10030235>.
- [21] Helander I, Nurmiäho-Lassila E, Ahvenainen R, Rhoades J, Roller S. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. *Int. J. Food*, 17, 2001, 235-244. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(01\)00609-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(01)00609-2).
- [22] Bingren Tian, Shiyao Hua, Jiayue Liu. Multi-functional chitosan-based nanoparticles for drug delivery: Recent advanced insight into cancer therapy, *Carbohydrate Polymers*, Volume 315, 2023, 120972, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120972>.
- [23] Calvo P, Remuñán-López C, Vila-Jato JL, Alonso MJ. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers, *Journal of Applied Polymer Science*. 63, 1997,125-132. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628).
- [24] S. Farris, L. Mora, G. Capretti, L. Piergiovanni, Charge Density Quantification of Polyelectrolyte Polysaccharides by Conductometric Titration: An Analytical Chemistry Experiment, *Journal of Chemical Education*. 89, 2012, 121-124. <https://doi.org/10.1021/ed200261w>.
- [25] P. Calvo, C. Remuñán-López, J.L. Vila-Jato, M.J. Alonso, Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers, *Journal of Applied Polymer Science*. 63 1997, 125-132. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970103\)63:1<125::AID-APP13>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970103)63:1<125::AID-APP13>3.0.CO;2-4).
- [26] E. Bobu, R. Nicu, M. Lupei, F.L. Ciolacu, J. Desbrières, Synthesis and characterization of n-alkyl chitosan for papermaking applications, 45, 2011, 619-625. <https://hal.science/hal-01585404>.
- [27] Jayakumar R, Prabakaran M, Nair SV, Tokura S, Tamura H, Selvamurugan N. Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications. *Progress in Materials Science*. 55, 2010, 675-709. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.03.001>.
- [28] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments*. 78, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [29] Muzarelli RAA, Rochetti R. Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry. *Carbohydr Polym* 5, 1985, 461-472. }
- [30] Miya M, Iwamoto R, Yoshikawa S, Mima S. IR spectroscopic determination of CONH content in highly deacetylated chitosan. *Int J Biol Macromol* 2, 1980, 323-324. <https://doi.org/10.1007/BF02879541>.
- [31] Pelletier A, Lemire I, Syguch J, Chornet B, Overend RP. Chitin/chitosan transformation by thermo-mechano-chemical treatment including characterization by enzymatic depolymerization. *Biotechnol Bioeng* 36, 1990, 310-315. <https://doi.org/10.1002/bit.260360313>.
- [32] Heux L, Brugnerotto J, Desbrieres J, Versali MF, Rinaudo M; Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan, *Biomacromolecules* 1, 2000, 746-751. <https://doi.org/10.1021/bm000070y>.
- [33] E.V.R. Campos, P.L.F. Proença, J.L. Oliveira, A.E.S. Pereira, L.N. de M. Ribeiro, F.O. Fernandes, K.C. Gonçalves, R.A. Polanczyk, T. Pasquoto-Stigliani, R. Lima, C.C. Melville, J.F. della Vecchia, D.J. Andrade, L.F. Fraceto, Carvacrol and linalool co-loaded in β -cyclodextrin-grafted chitosan nanoparticles as sustainable biopesticide aiming pest control, *Scientific Reports*, 8, 2018, 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26043-x>.
- [34] F. Chen, Z. Shi, K.G. Neoh, E.T. Kang, Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles, *Biotechnology and Bioengineering*. 104 (2009) 30-39. <https://doi.org/10.1002/bit.22363>.
- [35] M. C. V. V. A. V. T. A. C. C. P. D. F. M. S. R. M. I., Mathematical Modeling of Release Kinetics from Supramolecular Drug Delivery Systems, *Pharmaceutics*. 11, 2019. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS11030140>.
- [36] A. Giacometti, O. Cirioni, F. Barchiesi, M.S. del Prete, M. Fortuna, F. Caselli, G. Scalise, In vitro susceptibility tests for cationic peptides: Comparison of broth microdilution methods for bacteria that grow aerobically, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 44 (2000) 1694-1696. <https://doi.org/10.1128/AAC.44.6.1694-1696.2000>.
- [37] R.A. Mauricio-Sánchez, R. Salazar, J.G. Luna-Bárceñas, A. Mendoza-Galván, FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning, *Vibrational Spectroscopy*. 94 (2018) 1-6. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2017.10.005>.
- [38] Robles E, Villar E, Alatorre-Meda M, Burboa MG, Valdez MA, Taboada P, Mosquera. 2012. Effects of the Hydrophobization on Chitosan-Insulin Nanoparticles Obtained by an Alkylation Reaction on Chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 822-834. <https://doi.org/10.1002/app.38870>.
- [39] Keawchaon L, Yoksan R. Preparation, characterization and in vitro release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles. *Colloid. Surf B Biointerfaces* 84, 2011, 163171. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.12.031>.
- [40] T.L. Lin, C.C. Shu, Y.M. Chen, J.J. Lu, T.S. Wu, W.F. Lai, C.M. Tzeng, H.C. Lai, C.C. Lu, Like Cures Like: Pharmacological Activity of Anti-Inflammatory Lipopolysaccharides From Gut Microbiome, *Frontiers in Pharmacology*. 11, 2020. <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.00554>.
- [41] J.G. Swoboda, J. Campbell, T.C. Meredith, S. Walker, Wall teichoic acid function, biosynthesis, and inhibition, *ChemBioChem*. 11, 2010, 35-45. <https://doi.org/10.1002/cbic.200900557>.



Heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición acopladas con grafeno como medio de detección de moléculas gaseosas

Miguel Ángel Hernández Vázquez¹, Daniel Olgún Melo¹, Emmanuel Vallejo Castañeda²

1. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N. Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. CP 76230, México

2. Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan Km. 8, Col. Chimalpa, C.P. 43920, Apan, Hidalgo, México
miguelhvazquez@outlook.com

Introducción

Existen varios gases tóxicos que son difíciles de detectar, debido a su baja concentración en el aire o a la falta de tecnologías para su detección. Algunos ejemplos de estos gases son el monóxido de carbono (CO), el cual es un gas tóxico, explosivo, incoloro, inodoro e insípido; produce mareo y dolor de cabeza bajo ciertas concentraciones. El formaldehído (CH₂O) es un gas incoloro que se utiliza mucho en productos comunes como materiales de construcción, muebles y productos de limpieza, además de que se ha relacionado con el cáncer en algunos estudios. El radón (Rn) es un gas incoloro, inodoro e insípido que se produce en forma natural en la corteza terrestre y que puede filtrarse en los edificios a través del suelo o el agua subterránea, asimismo, se ha relacionado con el cáncer de pulmón en algunos estudios y se considera un riesgo para la

salud pública [1-3]; estos por mencionar algunos ejemplos. La adsorción de otros gases como el nitrógeno (N₂) y el vapor de agua es también importante debido a que forman parte, junto con el dióxido de carbono (CO₂), de los constituyentes de los afluentes de los productos de los gases de plantas de energía. Por lo tanto, analizar la selectividad de la adsorción de tales gases con respecto a la adsorción de CO₂ es importante, si se quiere separar y eliminar o transformar el CO₂ (gas que contribuye al efecto invernadero y al cambio climático). Escoger la superficie según su selectividad con respecto a la adsorción de CO₂ sobre otros gases es una tarea complicada e importante.

Por otro lado, con la finalidad de proponer nuevas e innovadoras fuentes de energía, se ha estudiado el hidrógeno molecular y su adsorción. El proceso de adsorción, di-

sociación y desorción de hidrógeno molecular ha sido estudiado intensamente con la finalidad de almacenarlo como combustible vehicular. Debido a estos problemas es importante crear sensores que puedan ayudar a detectar gases tóxicos a través de la modificación de alguna de las propiedades fisicoquímicas de superficies, una vez que el gas es absorbido [4].

Detección de moléculas gaseosas

Los sensores basados en transistores de efecto de campo (FET, del inglés field effect transistor) son un tipo de sensores frecuentemente utilizados en aplicaciones de detección, por su capacidad para medir con alta sensibilidad y en tiempo real. También son fácilmente escalables, así como la posibilidad de integrarlos en sistemas de medición en un solo chip. Un sensor FET convencional está compuesto por dos electrodos, la fuente y el electrodo de drenado, conectados por un material semiconductor de canal. El canal es sensible a la presencia de moléculas a analizar, las cuales se capturan en la superficie del material. La presencia de estas moléculas modula las características eléctricas del FET, como la corriente eléctrica entre la fuente y el drenaje, lo que permite detectar la presencia de las moléculas gaseosas [5, 6]. Algunas superficies que se han propuesto para la detección de gases son las que se basan en grafeno, debido a la escasez de defectos así como su alta reactividad con determinadas moléculas gaseosas. Sin embargo, a pesar de las sorprendentes propiedades del grafeno (como su alta conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia mecánica y bajo peso) este sistema presenta un inconveniente para utilizarse como canal conductor para un sensor FET, pues este no cuenta con un ancho de banda prohibida. Se han pro-

puesto diversas estrategias para resolver ese problema, por ejemplo, la ingeniería de defectos, el dopaje con diferentes átomos o someter la capa de grafeno a esfuerzos. Otra posible estrategia es acoplar la capa de grafeno con otro material bidimensional para aprovechar las propiedades de ambos sistemas, un ejemplo de ello son los calcogenuros de metales de transición (CMTs), debido a que presentan propiedades que se pueden aprovechar en las aplicaciones con dispositivos electrónicos.

Heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición acopladas con grafeno

Los calcogenuros de metales de transición son materiales que tienen la fórmula general MX_Y , donde M es un metal de transición de los grupos del 4 al 10 de la tabla periódica de los elementos químicos y X,Y son elementos de la familia de los calcógenos. La interacción entre los átomos M-(X, Y) es predominantemente covalente, mientras que las fuerzas de unión entre capas son interacciones de van der Waals; por esta razón es que también reciben el nombre de materiales van der Waals. Estos materiales presentan propiedades muy interesantes que los hacen atractivos para aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica y en espintrónica [7]. Aunque los CMTs son una familia de materiales que se encuentran muy bien definida, estructural y químicamente hablando, estos pueden presentar diversas propiedades eléctricas, las cuales van desde aislantes tales como el HfS_2 , semiconductores como el MoS_2 y el $MoSe_2$, semimetales como el WTe_2 y el $TiSe_2$ hasta metales como el NbS_2 y el VSe_2 [8, 9].

Cálculos teóricos, utilizando la teoría del funcional de la densidad electrónica, mues-

tran que al reducir la dimensionalidad de los dicalcogenuros de metales de transición ($X=Y$), del caso en volumen al caso en monocapa (tres capas atómicas), hay un cambio de semiconductor con banda prohibida indirecta a uno con banda prohibida directa (figura 1). Para los sistemas en monocapa con la forma general MX_2 y con $X=Y$ ($M = Mo, W$; $X, Y = S, Se, Te$) presentan un fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC, del inglés Spin Orbit Coupling) debido a los orbitales d en el plano del átomo M , el SOC ocasiona una separación del máximo de la banda de valencia (VBM, del inglés Valence Band Maximum) en el punto K de la primera zona de Brillouin (1ZB). Por otra parte, para los sistemas en monocapa con $X \neq Y$ también muestran un desdoblamiento del VBM tipo Zeeman alrededor de K , además del rompimiento de la degeneración de los niveles de energía tipo Rashba alrededor de Γ dentro de la 1ZB; este último debido principalmente a orbitales d del Mo perpendiculares al plano. Estos resultados muestran propiedades únicas de los TMCs que los hacen candidatos idóneos para aplicaciones en espintrónica y en nanoelectrónica en general [10].

Por sí solos, tanto el grafeno como una capa de un CMT tiene sus inconvenientes para aplicaciones en dispositivos electrónicos tipo FET, por ejemplo, la monocapa de MoS_2 presenta una movilidad electrónica aproximadamente 10 veces menor que la del silicio (semiconductor que domina la industria electrónica actualmente), mientras que el grafeno no posee una brecha prohibida. Sin embargo, es posible aprovechar las ventajas de ambos materiales bidimensionales cuando los apilamos de forma vertical. Cuando se coloca una capa de MoS_2 sobre una capa de grafeno se puede construir una válvula de espín, donde se aprovechan las reglas de selección óptica del MoS_2 para poder inyectar espines polarizados al excitar el material con luz polarizada circularmente. Sin embargo, el MoS_2 posee una longitud de difusión de espín corta debido a su fuerte acoplamiento espín-órbita y baja movilidad electrónica, por lo cual, para solucionar ese problema, se suele acoplar una capa de grafeno para difundir los espines a través del grafeno y no en el MoS_2 , ya que el grafeno posee una mayor longitud de difusión de espín a temperatura ambiente [11]. También se ha

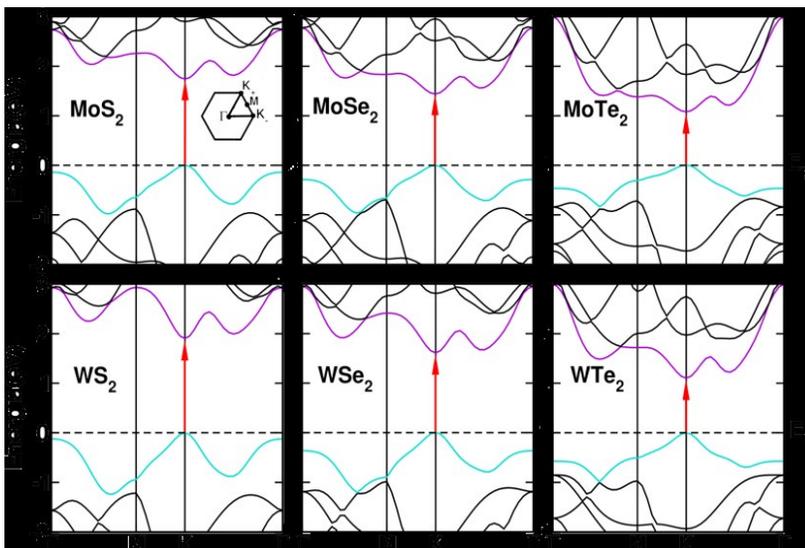


Figura 1. Estructura electrónica de bandas de compuestos tipo monocapa MX_2 en la fase hexagonal. Se puede observar que los 6 semiconductores cuentan con una brecha de banda prohibida (E_g) directa en el punto de alta simetría K . Los valores de energía de E_g van desde 1.3 a 1.8 eV.

demostrado que la heteroestructura vertical de MoS₂ y grafeno es capaz de detectar concentraciones muy bajas de moléculas cuando se utiliza como canal conductor en un dispositivo tipo FET, además de lograr una operación de conmutación ultrarrápida del orden de milisegundos a temperatura ambiente, la cual es una de las respuestas más rápidas de sensores moleculares hechos en los últimos años [12]. Sin duda alguna, las heteroestructuras basadas en calcogenuros de metales de transición y grafeno cuentan con un alto potencial para aplicaciones en sensores moleculares debido a las sorprendentes propiedades que ambos materiales pueden aportar.

Agradecimientos

Los autores agradecen los recursos computacionales del proyecto LANCAD, México y al CONAHCyT, México, el uso del cluster híbrido Xiuhcoatl de la Coordinación General de Información y Tecnologías de la Comunicación del CINVESTAV.

"The authors thankfully acknowledge the computational resources from LANCAD, Mexico and CONAHCyT, Mexico in the Supercomputer Hybrid Cluster Xiuhcoatl at General Coordination of Information and Communications Technologies (CGSTIC) of CINVESTAV."

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

"The authors thankfully acknowledge the computer resources, technical expertise and support provided by the Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, CONACYT member of the network of national laboratories."

Referencias

- [1] CDC Works 24/7. (2023, 26 de abril). Centers for Disease Control and Prevention. Recuperado el 6 de mayo de 2023, de <https://www.cdc.gov/>
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (s. f.). Recuperado el 6 de mayo de 2023, de <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- [3] U.S. Environmental Protection Agency | US EPA. (2023, 24 de abril). Recuperado el 6 de mayo de 2023, de <https://www.epa.gov/>
- [4] E. Vallejo & P. L. Pérez. Magnetic transitions in CO adsorption on graphene-based surfaces. *Physics Letters A*, 425, 127883 (2022).
- [5] P. Bergveld. The impact of MOSFET-based sensors. *Sensors and Actuators*, 8(2), 109-127 (1985).
- [6] M. Sedki, Y. Chen & A. Mulchandani. Non-carbon 2D materials-based field-effect transistor biosensors: recent advances, challenges, and future perspectives. *Sensors*, 20(17), 4811 (2020).
- [7] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh & H. Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263-275 (2013).
- [8] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, & W. Tang. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (X=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11), 2254-2260 (2011).
- [9] J. L. Wilson & A. D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73), 193-335 (1969).
- [10] M. Á. Hernández-Vázquez, A. de Luna Bugallo & D. Olguín. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides: A DFT study. *Physica status solidi (b)*, 259(1), 2100248 (2022).
- [11] Y. K. Luo, J. Xu, T. Zhu, G. Wu, E. J. McCormick, W. Zhan & R. K. Kawakami. Opto-valleytronic spin injection in monolayer MoS. *Nano Lett.* 2017, 17, 6, 3877-3883 (2017).
- [12] R. Tripathi & A. Misra. A novel approach towards molecular memory device in gate tunable structure of MoS₂-graphene. *Nano Research*, 14, 177-184 (2021).



El tratamiento de *Trichomonas vaginalis* con los compuestos A4 y D4, y la posibilidad de un hidrogel termorreversible con nanopartículas poliméricas para su liberación

Marisol Castillo Leyva¹, Claudia G. Benítez Cardoza¹, Adriana Ganem Rondero²

¹ Laboratorio de Investigación Bioquímica de la ENMyH del Instituto Politécnico Nacional

² Laboratorio de Investigación y Posgrado en Tecnología Farmacéutica (L-322)

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

qfb.marisolcal@hotmail.com

cbenitez@ipn.mx

ganemq@hotmail.com

Resumen

La tricomoniasis, causada por el parásito protozoario *Trichomonas vaginalis*, es la infección de transmisión sexual (ITS) de origen no viral de mayor incidencia y prevalencia a nivel mundial (1). La tricomoniasis no es una enfermedad mortal, pero tiene serias consecuencias, afectando la salud reproductiva de quien la padece, ya que disminuye la fertilidad, provoca partos prematuros y bajo peso al nacer; también puede provocar discapacidad intelectual en los bebés nacidos de madres contagiadas. También se ha reportado que favorece el contagio de otras ITS, como la de los virus del Sida y del papiloma humano, y predispone al cáncer cervicouterino y de próstata (2,3).

El tratamiento contra la tricomoniasis, actualmente y desde hace más de cinco décadas, consiste en el suministro de nitroimidazoles, generalmente metronidazol y tinidazol (todos con el mismo mecanismo de acción). Se ha detectado en la práctica clínica que muchos pacientes que reciben estos fármacos no presentan mejoría y, hasta la fecha, no hay alternativas terapéuticas. La resistencia de los parásitos a los medicamentos usados hasta el momento va en aumento (1). Además de la ineficacia terapéutica, los derivados del nitroimidazol generan diversos efectos secundarios adversos y se ha demostrado que tienen un alto potencial carcinogénico. Esto pone de manifiesto la necesidad de contar con nuevos fármacos contra esta ITS (2,3).

Ante la demanda de la invención de nuevos fármacos anti-tricomonas, nuestro grupo de trabajo previamente identificó dos compuestos con alto potencial, denominados A4 y D4 (4), con los cuales se está trabajando en la formulación de nanopartículas poliméricas cargadas con estos compuestos que serán integradas en un hidrogel termorreversible de administración vaginal. Se busca que esta opción terapéutica de aplicación tópica disminuya los efectos sistémicos no deseados, presente una eficacia del tratamiento a nivel local en pacientes femeninas, asegure la concentración del fármaco requerida en el sitio de acción y con todo ello se pueda proponer una alternativa a los fármacos convencionales contra la tricomoniasis.

Introducción

La tricomoniasis es una ITS causada por el parásito protista *Trichomonas vaginalis*. La Organización Mundial de la Salud estima que cada año entre 160 y 280 millones de personas en edad reproductiva se infectan por tricomoniasis. En la mayoría de los países, incluyendo México, esta enfermedad no se encuentra vigilada epidemiológicamente, por lo que los casos reportados pueden estar considerablemente subestimados. Su distribución es cosmopolita; afecta principalmente a personas con vida sexual activa, en un rango de 25-45 años y tiene un periodo de incubación de 4 a 28 días. La infección es asintomática, mayoritariamente en los hombres (70-80 %), pero también en las mujeres (al menos 50 %) (6). En las mujeres puede ocasionar vaginitis con dolor y ardor en la zona, un flujo amarillento-verdoso espumoso y con mal olor, así como el característico cérvix de fresa. Mientras que los hombres pueden presentar dolor testicular, secreciones e infecciones uretrales (7,8).

La importancia de esta infección radica en que afecta tanto la vida sexual como reproductiva de los pacientes, debido a la alta susceptibilidad que ocasiona a padecer infecciones por VIH o VPH (9,3), así como aumentar el riesgo a padecer algunos tipos de cáncer, como el de próstata y de cuello uterino (10-12). Asimismo, afecta la salud de su descendencia, causando partos prematuros y bajo peso al nacer; también se ha asociado con abortos e infertilidad (2,8). En cuanto al tratamiento, se administran nitroimidazoles y sus derivados. El aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos en Estados Unidos (FDA) es el metronidazol (MTZ) a una dosis única de 2 g (13). No obstante, en años recientes se han presentado cepas resistentes a estos fármacos en 5 y hasta un 20 % de los pacientes (14,15). Además de aquellos que son alérgicos a estos. Asimismo, el fracaso del tratamiento con MTZ oral es debido a sus efectos secundarios como son: náuseas y vómitos, exantema, neutropenia intermitente y trastornos gastrointestinales, que, si bien son temporales y desaparecen después del tratamiento, promueve que el paciente no culmine el mismo (7).

Fármacos en nanopartículas poliméricas

Por su parte, en los últimos 20 años se han estudiado sistemas de administración de fármacos basados en nanotecnología para el tratamiento vaginal tópico (Figura 1) (16). La investigación se ha centrado principalmente en la obtención de micropartículas y nanopartículas (NPs) que porten un fármaco, ya que, de esta forma, es posible protegerlos del daño por la luz o de los agentes oxidantes, en otros casos enmascarar olores o sabores desagradables y modular la liberación del principio activo.

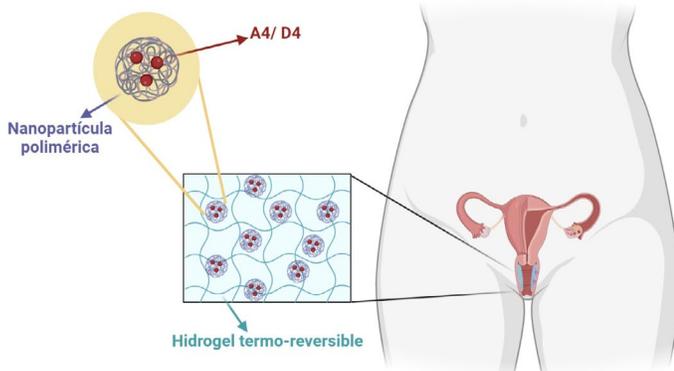


Figura 1 Estrategias nanotecnológicas para abordar problemas emergentes en la salud reproductiva femenina

Como resultado se han desarrollado, entre otras, nanopartículas poliméricas. Estas son partículas coloidales que pueden ser sintetizadas por procesos mecánicos o químicos. Respecto al tamaño, se encuentran en un intervalo de 50 a 600 nm, que se considera farmacéuticamente aceptable (16). Estas NPs están formadas por polímeros naturales o sintéticos, dentro de los primeros están las proteínas como colágena y albúmina, o bien polisacáridos, como alginato, quitosano, agarosa, etcétera. Los biopolímeros destacan por ser biodegradables, algunos biocompatibles o que no generan inmunogenicidad, pero pueden también presentar inconvenientes debido a que algunos requieren de excipientes tóxicos en su elaboración, la incertidumbre en sus fuentes, el grado de pureza y su potencial antigénico (16).

Hidrogel termosensibles o termo-reversibles

Dentro de las formas farmacéuticas semi-sólidas, los hidrogel termo-reversibles se utilizan ampliamente para el tratamiento de infecciones vaginales. Son una subclase de hidrogel que pueden sufrir una transición de solución a gel, porque están constituidos por polímeros con partes hidrofílicas e hidrofóbicas (Figura 2). Más allá de cierta



Figura 2 Hidrogel termo-reversible. Adaptado de: Zhang, K. et al., 2021 (18)

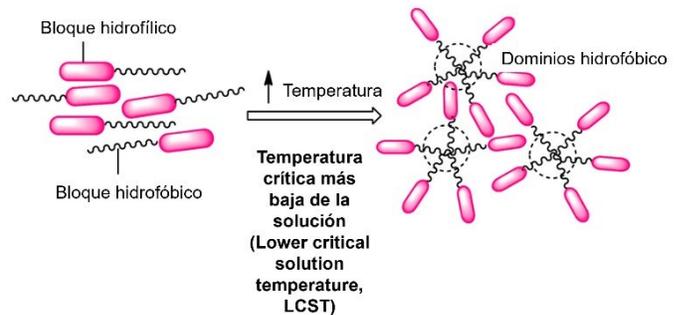


Figura 3 Formación de hidrogel de Poli(ácido láctico) a través de la interacción hidrofóbica

temperatura, se separan de la solución y se solidifican, y este umbral se define como la temperatura crítica inferior de la solución (LCST, por sus siglas en inglés) (Figura 3) (17,18).

Sus ventajas en la administración tópica es que evitan el efecto del metabolismo hepático y el paso por el tracto gastrointestinal. Asimismo, debido a su transición de solución a gel que se induce al entrar en contacto con la temperatura corporal, se logra una capacidad adecuada de esparcimiento y presentan un mayor tiempo de acción terapéutica, ya que conjuntamente se aumenta el tiempo de residencia de la formulación sobre la mucosa (19,20).

Compuestos tricomonocidas A4 y D4

En la búsqueda de nuevos fármacos anti-tricomonas, Benítez-Cardoza, C. G. y colaboradores (4) realizaron un estudio donde buscaron en la biblioteca química de ChemBridge compuestos que interactuaran con la enzima triosa-fosfato isomerasa, ya que estudios previos demostraron su función pluriempleo al actuar como un factor de virulencia en la superficie del parásito (21). Así se logró identificar los compuestos tricomonocidas denominados A4 y D4, que son derivados de la fenil-cromenona y pirimidinona respectivamente (Figura 4 y 5). Estos compuestos, cuyo uso tricomonocida está patentado, presentan una concentración inhibitoria (IC) 50 de 47 μM y de 153 μM (4), respectivamente. También se evaluaron en conjunto, demostrando sinergismo y una IC5075 % menor a la requerida de manera individual, de 12 μM A4- 38 μM D4 (4).

Para complementar estos resultados se hicieron pruebas de toxicidad donde no se observaron efectos mutagénicos o citotó-

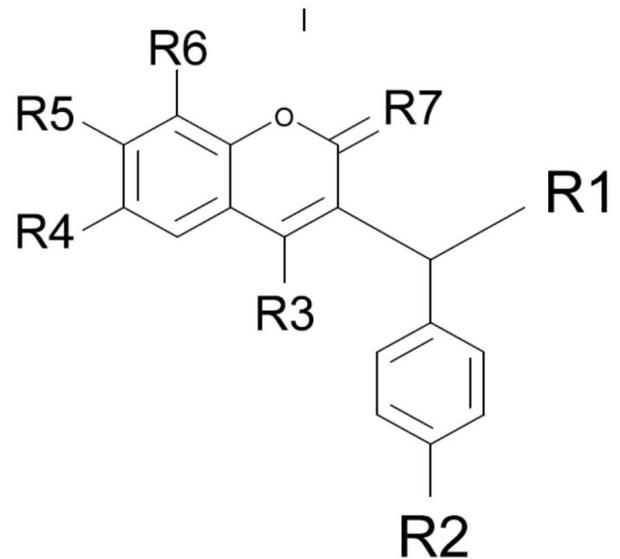


Figura 4 Compuesto derivado de fenil-cromenona: A4

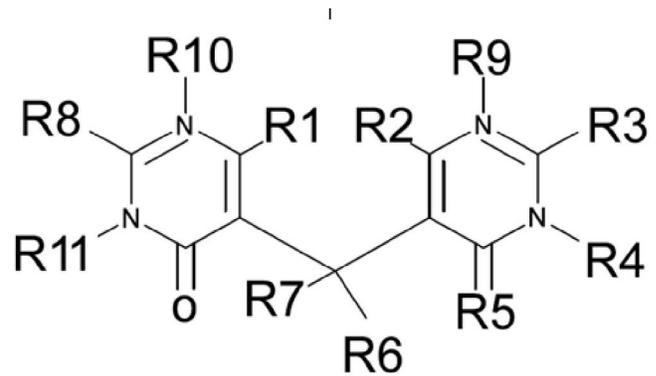


Figura 5 Compuesto derivado de pirimidinona: D4

xicos. Los investigadores también concluyeron que no se descarta la posibilidad de que A4-D4 también puedan interactuar con otras moléculas de la superficie del trofozoíto.

Hidrogel termo-reversible con NPs de proteína vegetal cargadas con A4, D4

Para la formulación de nuestras NPs poliméricas, se eligió una proteína de origen vegetal y un polietenol como estabilizante. En un estudio previo, dichas nanopartículas lograron cargar ácido retinoico destinado para el tratamiento de lesiones y regeneración de la piel (22). Las ventajas de recubrir las NPs con un polietenol es que son esta-

bles en suspensión durante más tiempo respecto a las NPs que no están recubiertas, además de ser muco-adhesivas, lo cual es indispensable en formulaciones de aplicación vaginal.

Además, el gel termo-reversible se elabora utilizando como base poloxámeros, estos son copolímeros sintéticos formados por unidades de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO). Son un excipiente aprobado por la FDA en Estados Unidos, así como por las Farmacopeas estadounidenses y europeas. Las unidades de PEO son hidrofílicas y las de PPO son hidrofóbicas, debido a esto, en un medio acuoso y con un incremento de temperatura ocurre un proceso de micelización, donde las unidades de PEO se hidratan e hinchan, quedando hacia el exterior, mientras que las unidades de PPO se deshidratan, quedando en el interior de la micela esférica formada (Figura 6) (23-25). Su uso en formulaciones vaginales brinda bioadhesión, promueve la liberación controlada de las NPs y por lo tanto del fármaco, y facilitan la penetración en la mucosa vaginal (16).

Conclusiones

El empleo de la nanotecnología en el desarrollo de nuevos fármacos anti-tricomonas es un tema en auge durante los últimos años. El reciente descubrimiento de los compuestos A4 y D4 permite tener una alternativa a los fármacos convencionales. El hidrogel termo-reversible con NPs cargadas con A4, D4 o su combinación, podrían ser alternativas al sistema de administración de fármacos existente para el tratamiento de la tricomoniasis.

Referencias

1. Leherker, M.W. & J. F. Alderete. "Biology of trichomonosis." *Current opinion in infectious diseases*,13 (2000) : 37-45. doi :10.1097/00001432-200002000-00007
2. Van Der Pol B. "Clinical and Laboratory Testing for Trichomonas vaginalis Infection". *Journal of clinical microbiology*, 54 (2016) : 7–12. doi :10.1128/JCM.02025-15
3. Hernández, H. Sariego, I. & J. Sarracent. "Infección humana por Trichomonas vaginalis y su relación con otros agentes patógenos". *Revista Cubana de Obstetricia y Ginecología*, 35 (2009): 108-117.
4. Benítez-Cardoza, C. G., Brieba, L. G., Arroyo, R., Rojo-Domínguez, A., & Vique-Sánchez, J. L. "Synergistic effect of compounds directed to triosephosphate isomerase, a combination to develop drug against trichomoniasis". *Archiv der Pharmazie*, 355 (2022): e2200046. doi:10.1002/ardp.202200046.
5. Boletín Epidemiológico. Dirección General de Epidemiología. 39 (2022): 31. Recuperado a partir de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/792216/sem52.pdf
6. OPS. (s.f.). Tricomoniasis. Obtenido de <https://www.paho.org/es/temas/tricomoniasis>
7. Bouchemal, K., Bories, C., & Loiseau, P. M. "Strategies for Prevention and Treatment of Trichomonas vaginalis Infections". *Clinical microbiology reviews*, 30 (2017) : 811–825. doi :10.1128/CMR.00109-16
8. Schumann, J. A., & Plasner, S. Trichomoniasis. In StatPearls. StatPearls Publishing. 2022.
9. Masha, S. C., Cools, P., Sanders, E. J., Vaneechoutte, M., & Crucitti, T. "Trichomonas vaginalis and HIV infection acquisition : A systematic review and meta-analysis". *Sexually Transmitted Infections*, 95 (2019): 36–42. doi:10.1136/sextrans-2018-053713
10. Siegel, R., Naishadham, D. & Jemal A. "Estadísticas del cáncer, 2012". CA: A Cancer Journal for Clinicians, 62 (2012): 10–29.
11. Donders, G. G., Depuydt, C. E., Bogers, J. P., & Vereecken, A. J. "Association of Trichomonas vaginalis and cytological abnormalities of the cervix in low risk women". *PloS one*, 8 (2013) : e86266. doi:10.1371/journal.pone.0086266
12. Afzan, M. Y., & Suresh, K. "Pseudocyst forms of Trichomonas vaginalis from cervical neoplasia". *Parasitology research*, 111 (2012): 371–381. doi:10.1007/s00436-012-2848-3
13. Workowski, K. A., Bolan, G. A., & Centers for Disease Control and Prevention. Sexually transmitted diseases treatment guidelines, 2015. *MMWR. Recommendations and reports: Morbidity and mortality weekly report. Recommendations and reports*, 64 (2015) : 1–137.
14. Cudmore, S. L., Delgaty, K. L., Hayward-McClelland, S. F., Petrin, D. P., & Garber, G. E. "Treatment of infections caused by metronidazoleresistant Trichomonas vaginalis". *Clinical Microbiology Reviews*, 17 (2004): 783– 93.
15. Vázquez, F., García, M., Pérez F. & V. Palacio. "Trichomonas vaginalis: tratamiento y resistencia a nitroimidazoles" *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 19 (2001): 114–124.
16. Leyva-Gómez, G., Piñón-Segundo, E., Mendoza-Muñoz, N., Zambrano-Zaragoza, M. L., Mendoza-Elvira, S., & Quinta-

- nar-Guerrero, D. "Approaches in Polymeric Nanoparticles for Vaginal Drug Delivery: A Review of the State of the Art". *International journal of molecular sciences*, 19 (2018): 1549. doi :10.3390/ijms19061549
17. Munim, S.A., Raza, Z.A. "Poly(lactic acid) based hydrogels: formation, characteristics and biomedical applications". *Journal of Porous Materials*, 26 (2019) ; 881–901. doi :10.1007/s10934-018-0687-z
18. Zhang, K., Xue, K., & Loh, X. J. "Thermo-Responsive Hydrogels: From Recent Progress to Biomedical Applications". *Gels* (Basel, Switzerland), 7 (2021) : 77. doi:10.3390/gels7030077
19. Klouda, L., & Mikos, A. G. "Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications". *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics: official journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V*, 68 (2008): 34–45. doi: 10.1016/j.ejpb.2007.02.025
20. Pardeshi, S., Damiri, F., Zehravi, M., Joshi, R., Kapare, H., Prajapati, M. K., Munot, N., Berrada, M., Giram, P. S., Rojekar, S., Ali, F., Rahman, M. H., & Barai, H. R. "Functional Thermoresponsive Hydrogel Molecule to Material Design for Biomedical Applications". *Polymers*, 14 (2022) : 3126. doi :10.3390/polym14153126
21. Miranda-Ozuna, J. F., Hernández-García, M. S., Briebe, L. G., Benítez-Cardoza, C. G., Ortega-López, J., González-Robles, A., & Arroyo, R. "The Glycolytic Enzyme Triosephosphate Isomerase of *Trichomonas vaginalis* Is a Surface-Associated Protein Induced by Glucose That Functions as a Laminin- and Fibronectin-Binding Protein". *Infection and immunity*, 84 (2016): 2878–2894. doi: 10.1128/IAI.00538-16
22. Molina-Alejandre, O. Desarrollo de un sistema nanoparticulado conteniendo ácido retinoico, destinado a la regeneración de piel dañada. 2021. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000812164
23. T. Gratieri, G.M. Gelfuso, E.M. Rocha, V.H. Sarmento, O. de Freitas, R.F.V. Lopez "A poloxamer/chitosan in situ forming gel with prolonged retention time for ocular delivery". *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 75 (2010): 186-193. doi: 10.1016/j.ejpb.2010.02.011
24. A.V. Kabanov, E.V. Batrakova, V.Y. Alakhov. "Pluronic® block copolymers for overcoming drug resistance in cancer". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (2002) : 759-779. doi :10.1016/S0169-409X(02)00047-9
25. Pelegrino, M. T., de Araújo, D. R., & Seabra, A. B. "S-nitrosoglutathione-containing chitosan nanoparticles dispersed in Pluronic F-127 hydrogel: Potential uses in topical applications". *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 43 (2018): 211–220. doi: 10.1016/j.jddst.2017.10.016
26. Carvalho, G. C., Araujo, V. H. S., Fonseca-Santos, B., de Araújo, J. T. C., de Souza, M. P. C., Duarte, J. L., & Chorilli, M. "Highlights in poloxamer-based drug delivery systems as strategy at local application for vaginal infections". *International journal of pharmaceutics*, 602 (2021) : 120635. doi: 10.1016/j.ijpharm.2021.120635



Paneles solares, un beneficio económico y ambiental

Angel G. Rodríguez

Coordinación para la Innovación y la Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT), Universidad Autónoma de San Luís Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luís Potosí, S.L.P. 78000, México
angel.rodriguez@uaslp.mx

¿Debería de instalar paneles solares en mi casa?, ¿me conviene hacerlo? Pero, son muy caros, ¿no? Estas son algunas de las preguntas que podrías hacerte al escuchar de esta tecnología. En este artículo hablaremos del funcionamiento y costo/beneficio de este tipo de instalaciones. Veremos que un sistema fotovoltaico es una inversión con recuperación y ahorro para tu bolsillo (en función de tu consumo eléctrico), con la que además contribuirás a disminuir el impacto ambiental.

Los paneles solares funcionan convirtiendo la luz del sol en electricidad; no por calentarse bajo el sol, como erróneamente podría pensarse. Probablemente has escuchado a otras personas referirse a los paneles como celdas solares, pero en realidad un panel está formado por muchas celdas, comúnmente 60 ó 72, en un panel comercial, como el se aprecia en la figura 1. En una instalación eléctrica, los paneles solares forman parte de un sistema completo llamado “sistema fotovoltaico”, que permite la conversión de la luz del sol en electricidad. Hay tres tipos de

sistemas fotovoltaicos: 1) los interconectados a la red eléctrica funcionan en conjunto con la CFE (en México) y no requieren de baterías; 2) los aislados o de isla son adecuados para regiones a las que no llega la red eléctrica y generalmente cuentan con baterías para almacenamiento de la energía que permite el uso durante la noche o en periodos de poca iluminación solar, 3) y los híbridos, que están conectados a la red eléctrica y cuentan con baterías. En cualquiera de estos casos, los paneles son uno de los componentes. Adicionalmente, el sistema fotovoltaico, dependiendo del tipo, está compuesto por inversores, controles de carga, conexiones y soportes.

El primer factor que debes considerar para la conveniencia de instalar paneles es tu consumo eléctrico. En los recibos de electricidad, el cobro depende del número de kilowatts-hora (kWh) que usaste en el periodo de facturación. Los kWh miden la cantidad de energía eléctrica utilizada, dependiendo de la potencia en watts (W) de cada aparato eléctrico y del tiempo de uso en horas.

Un kilowatt (kW) es lo mismo que 1000 W. Todos los dispositivos eléctricos tienen una etiqueta en la parte posterior o inferior que indica su potencia en W. Por ejemplo, consideremos una licuadora de 500 W (igual a 0.5 kW) que utilices 3 minutos al día en promedio. La cantidad de energía en kWh por día de uso de licuadora será la potencia en kilowatts multiplicada por el tiempo de uso, $(0.5 \text{ kW}) \times (3/60 \text{ hora}) = 0.025 \text{ kWh}$. Es decir, si cada día del bimestre usas la licuadora por 3 minutos, el consumo de este electrodoméstico será $0.025 \text{ kWh} \times (60 \text{ días}) = 1.5 \text{ kWh}$ cada dos meses. Consideremos, en otro ejemplo, un aparato de menor potencia pero con mayor tiempo de uso, como un ruteador WiFi con una potencia de 20 W que siempre está funcionando. En un día, el consumo de éste sería de igual forma, la potencia en kilowatts por el tiempo de uso: $(0.020 \text{ kW}) \times (24 \text{ horas}) = 0.48 \text{ kWh}$. Por lo que, al bimestre, el consumo del ruteador sería de $(0.48 \text{ kWh}) \times (60 \text{ días}) = 28.8 \text{ kWh}$. El consumo bimestral de la licuadora y el ruteador sería entonces de $1.5 \text{ kWh} + 28.8 \text{ kWh} = 30.3 \text{ kWh}$. Sumando, de forma similar, el consumo bimestral de todos tus dispositivos eléctricos obtendrías el consumo que aparece en tu recibo de electricidad.

Las tarifas que aplica la CFE en México dependen del consumo y la localidad del país, pero el esquema tarifario es tal que, a mayor consumo, mayor será la cuota aplicable por cada kWh. Por ejemplo, un cliente de uso doméstico en una localidad del centro de México (tarifa 1) que consuma 135 kWh al bimestre, se encontrará por debajo de los 140 kWh del límite de consumo intermedio y pagará en promedio \$ 165.5. Sin embargo, si el consumo de este cliente se incrementara en otro bimestre al doble 270 kWh, tendría que pagar \$ 692.0, más de 4 veces el monto de lo



Figura 1. En la parte superior, un arreglo de ocho paneles solares de 250 W cada uno. En la parte inferior, un acercamiento a las celdas que componen el panel.

que pagó por el consumo de 135 kWh. Esto debido a que el subsidio gubernamental disminuye para consumos superiores a 140 kWh; en el consumo excedente a esta cantidad se aplica una cuota tres veces mayor por cada kWh. El incremento en el monto a pagar se acentúa cuando el consumo mensual promedio durante un año es superior a los 250 kWh en la tarifa 1 ya que, en este caso, la tarifa aplicable será la de alto consumo (DAC). Si un cliente en DAC consume al bimestre 540 kWh, tendría que pagar a CFE \$ 3997.0, es decir, mientras el consumo sería 4 veces 135 kWh, el monto a pagar es

más de 24 veces mayor que en el primer ejemplo. En la figura 2 podemos observar cómo el costo total del recibo en función del consumo no sigue una simple regla de tres, ya que, a mayor consumo, mayores son las cuotas aplicables. Las tarifas que no son de alto consumo están subsidiadas con una aportación gubernamental que disminuye conforme se incrementa el consumo hasta desaparecer para DAC. Eventualmente, el subsidio podría dejar de existir, como ha sucedido en otros países. Si se tuviese una tarifa única sin subsidio con una cuota por kWh equitativa, el total del recibo sería el indicado por la línea punteada roja.

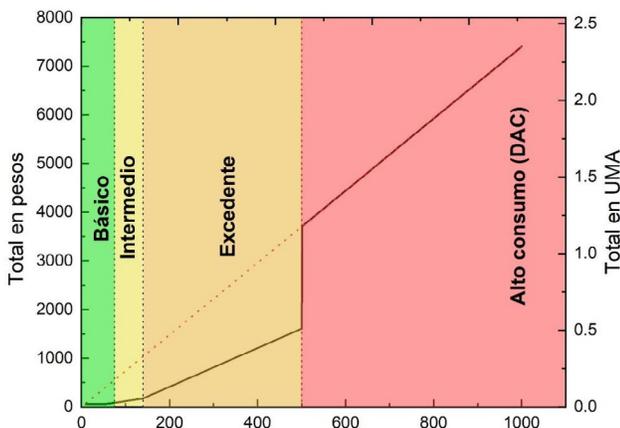


Figura 2. Total en pesos de un recibo bimestral de CFE para distintos consumos. Fuente: CFE.

El segundo factor que debe considerarse es el costo de un sistema fotovoltaico. Actualmente, es a los consumidores que se encuentran en la tarifa DAC a los que les resulta más rentable invertir en la instalación de un sistema fotovoltaico. El costo de un sistema es variable y a mayor consumo se necesitarán más paneles solares, pero para un sistema interconectado es del orden de 12 000 pesos mexicanos (alrededor de 3.8 UMAs mensuales) por cada 100 kWh de consumo bimestral. Es decir, si tu consumo fuese de 600 kWh (en promedio) al bimes-

tre, un sistema fotovoltaico adecuado para ti tendría un costo alrededor de \$ 72 000 pesos. Esta cantidad es alta, pero si analizamos los costos veremos que es una excelente inversión. Con un consumo bimestral de 600 kWh, cada dos meses pagarías por tus recibos de electricidad alrededor de \$ 4 450 ó \$ 26 700 cada año. En cambio, con un sistema fotovoltaico instalado, cada bimestre pagarías únicamente el consumo mínimo de CFE, que actualmente es de \$ 56. Quiere decir que, en menos de tres años recuperarías el monto invertido en tu sistema y a partir de este tiempo, si tu consumo se mantiene igual, pagarías siempre el consumo mínimo cada bimestre, ahorrándote el gasto por electricidad de tu presupuesto. El tiempo de recuperación de la inversión para otros consumos es muy similar, entre 14 y 17 bimestres. Por otro lado, también existe la posibilidad de adquirir un sistema fotovoltaico de menor costo y capacidad, que no genere el 100 % de tu consumo, pero sí lo suficiente para salir de la tarifa DAC. De esta forma, con una menor inversión, podrías aprovechar las tarifas con menor cuota de la figura 1.

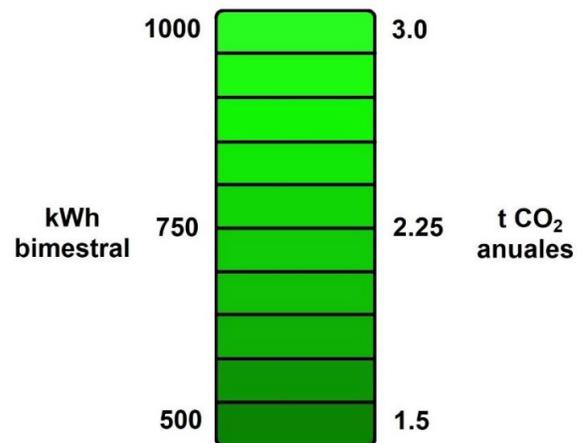


Figura 3. Toneladas de CO₂ no emitidas a la atmósfera al contar con un sistema fotovoltaico. Fuente: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Adicionalmente, al instalar un sistema fotovoltaico, estarías disminuyendo tu impacto ambiental. Por cada kWh generado por la CFE se emiten a la atmósfera 450 g de CO₂ (promedio de los últimos tres años), entre otros gases de efecto invernadero. En la figura 3 observamos, a la derecha, la cantidad de gas CO₂ que se dejaría de emitir a la atmósfera anualmente para el consumo bimestral indicado a la izquierda. Por ejemplo, para un consumo bimestral promedio de 500 kWh, con un sistema fotovoltaico se dejarían de emitir alrededor de 1.5 toneladas de CO₂ cada año.

En conclusión, si tu consumo de electricidad clasifica como “de alto consumo”, la inversión en un sistema fotovoltaico representa un excelente ahorro para tu economía y una contribución en la disminución de tu impacto ambiental.

Agradecimientos

A la Dra. Harumi Moreno García y al Ing. Diego Nájera Vidales, por sus comentarios y revisión del manuscrito.

Referencias

[1] Esquema Tarifario Vigente, Comisión Federal de Electricidad, www.cfe.mx

[2] Aviso Factor de Emisión del Sistema Eléctrico Nacional, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021.



Análisis por el método de calorimetría diferencial de barrido no isotérmico de la polimerización de alcohol furfurílico catalizada con una arcilla modificada Magnita-H⁺

María de los Ángeles Vargas Hernández

Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico S/N,
Valle de Anáhuac, 55210, Ecatepec de Morelos, México
angelesvh@yahoo.com

Resumen

Se prepararon biocompuestos de alcohol polifurfurílico (PFA) con arcilla monmorillonita modificada (Magnita-H⁺) a tres concentraciones diferentes de arcilla mediante una polimerización *in situ*. Las muestras se analizaron de forma no isotérmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el propósito de evaluar el efecto catalítico de la arcilla. La polimerización de FA con la arcilla Mag-H⁺ (FA/Mt) presenta tres etapas de reacción. La reacción con mayor entalpia de reacción fue a la concentración de 4 % en masa de arcilla. El producto de la reacción de polimerización se analizó por espectros-

copia FTIR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier) para dilucidar la estructura del polímero PFA.

Palabras clave:

Magnita-H⁺; Montmorillonita; alcohol furfurílico; análisis DSC.

Introducción

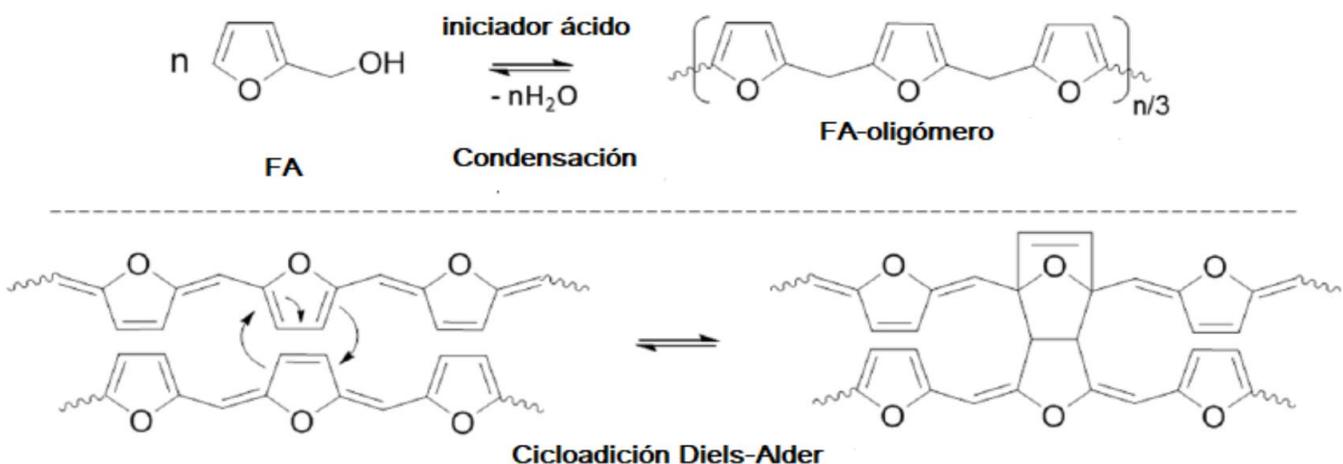
En la actualidad existe especial atención por el uso de recursos renovables para sustituir a los productos derivados del petróleo, debido al daño ecológico que éstos causan. Un gran desafío es encontrar los métodos o procesos más efectivos para convertir los

recursos naturales en combustibles, productos químicos o materiales con buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas [1]. En este contexto, hay especial interés en el desarrollo de los polímeros basados en recursos renovables y biodegradables por diferentes sectores, incluyendo al científico, industrial, social, etc. El alcohol polifurfurílico (PFA) es una alternativa atractiva debido a que proviene de recursos renovables, presenta buenas propiedades mecánicas y térmicas, resistencia a condiciones ácidas, etc. [2]. Por su alta estabilidad y estructura reticulada, el PFA tiene una amplia gama de aplicaciones, en la industria de la fundición, adhesivos para madera, hormigones poliméricos y precursores de productos carbonosos [3]. Cuando se utiliza PFA en materiales compuestos, su presencia mejora las propiedades mecánicas de dichos materiales, como la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, etc. [2].

La biorresina de alcohol polifurfurílico (PFA) se obtiene mediante la polimerización de alcohol furfurílico (FA) utilizando catalizadores ácidos como los ácidos orgánicos (anhídrido maleico, ácido oxálico y ácido *p*-tolueno sul-

fónico); ácidos minerales (Magnita); ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico) y ácidos de Lewis (SnCl_4 , ZnCl_2), Esquema 1. La reacción de polimerización del FA puede realizarse de una manera sostenible, utilizando arcillas del tipo montmorillonita (Magnita) [4,5].

La montmorillonita (Mt) exhibe sitios ácidos de Brönsted y de Lewis. Por su carácter ácido dual, es de gran interés en la polimerización del FA, ya que podría catalizar la reacción de condensación y la reacción de adición [7]. Esta arcilla pertenece a la familia de las arcillas esmectitas, es considerada como un iniciador selectivo, seguro, eficiente y ecológico. Es un aluminosilicato en el que la sílice y la alúmina forman una estructura similar a una lámina. La Magnita activada con un ácido fuerte (Magnita- H^+) se ha utilizado como catalizador en diferentes reacciones de polimerización, como por ejemplo: ϵ -caprolactona, 1,3-dioxolano, óxido de 1,2-ciclohexeno, etc. [8,9]. Algunas de las ventajas que tiene este catalizador es que no es tóxico, es fácil de recuperar al final de la reacción por una simple filtración, su lavado es con agua destilada y se puede reactivar con ácido.



Esquema 1. Mecanismo de polimerización del FA [6]

En este trabajo se estudió la actividad catalítica de la arcilla Magnita-H⁺ *in-situ* en la polimerización del monómero de FA mediante un análisis dinámico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) no isotérmico utilizando diferentes concentraciones de arcilla. El producto obtenido se verificó por análisis de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). La actividad catalítica de la arcilla se comparó con la de polimerización de FA catalizada con ácido p-toluensulfónico.

La arcilla Maghnia (Argelia) fue amablemente donada y caracterizada por los Profesores Dr. Abdelkader Rahmouni y Dr. Mohammed Belbachir. Esta arcilla fue suministrada por (ENOF Maghnia, Occidente de Argelia). La composición de la arcilla es la siguiente; SiO₂ (55-65 %), Al₂O₃ (12-18 %), Fe₂O₃ (1-3 %), Na₂O (1-3 %), CaO (1-5 %), K₂O (0.76-1,75 %) y MgO (2-3 %) [10]. Se usó FA (grado 99 %, Aldrich Chemical, México) sin purificación adicional. La forma protonada del catalizador de magnita (Mag-H⁺) se preparó mediante un método similar al descrito por Belbachir [11,12].

Los compuestos se analizaron en un espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Spectrum GX System (Perkin Elmer, Waltham, MA, EE. UU.), se emplearon 32 escaneos en el intervalo de longitud de onda de 600- 4000 cm⁻¹ y resolución de 2 cm⁻¹.

Se utilizó la técnica analítica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el propósito de comprender el efecto que tiene la arcilla como catalizador en la estructura química del biopolímero (PFA). Este método permite identificar los grupos funcionales formados durante el proceso de polimerización, proporciona información sobre las interacciones que

ocurren entre la arcilla y la matriz de la biorresina y es posible determinar el avance de la reacción de manera cualitativa. La espectroscopia por infrarrojo estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. Las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo de átomo, un entorno químico y una concentración de enlaces determinados [13]. En el espectro IR se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares y estas bandas corresponden a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula; este conjunto constituye la huella dactilar del compuesto [13].

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un Calorímetro de METTLER TOLEDO con software STARE (DSC). Se realizaron mediciones no isotérmicas en muestras de aprox. 10 mg bajo un flujo de N₂ a diferentes velocidades de calentamiento 5, 10, 15 y 20 K min⁻¹. Las muestras contienen diferentes concentraciones de Mag-H⁺ (2, 4 y 6 % en masa con respecto a la masa del monómero) y se identificaron de la siguiente manera: FA/Mt-2, FA/Mt-4 y FA/Mt-6.

Se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido para monitorear y entender el proceso de polimerización y de curado de la biorresina FA en presencia de la arcilla modificada Mag-H⁺ como catalizador. Esta técnica analítica analiza el cambio de la capacidad calórica de un material (C_p) con la temperatura [14]. Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios de la capacidad calórica son deter

minados como cambios en el flujo de calor [14,15]. Las reacciones producen cambios de energía, por lo tanto pueden medirse por DSC. El resultado de estos procesos térmicos son relacionados con las curvas (picos, discontinuidades o cambios de pendiente) presentes en los termogramas [15].

Por otro lado, antes del análisis por DSC, la arcilla Mag-H⁺ se secó a 120 °C durante la noche y se transfirió a un desecador que contenía P₂O₅ a temperatura ambiente. La polimerización se realizó al mezclar el monómero FA y la cantidad de arcilla establecida. La muestra se agitó durante 15 minutos en un baño de ultrasonido, posteriormente, las mezclas se analizaron por DSC, Figura 1. Se preparó una muestra de referencia que consiste en agregar al FA 3 % en masa de una disolución de ácido p-toluen sulfónico como catalizador (FA/p-TSA).

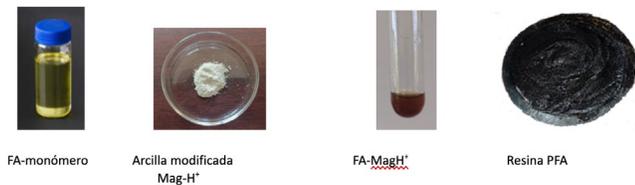


Figura 1. Reactivos y producto de la reacción de polimerización de FA con Mag- H⁺

Los espectros FTIR de PFA/p-TSA (polímero de referencia) y compuestos PFA/Mag-H⁺ se muestran en la Figura 2. Los espectros de los compuestos FA/Mt y del polímero de referencia son similares, se observa que la señal de νOH alrededor de 3437 cm⁻¹ disminuye por la reacción de policondensación. El hidrógeno en la posición C5 del anillo de furano se ubica a 3120 cm⁻¹. La presencia de los grupos metilo están alrededor de la banda de 2925 cm⁻¹, mientras que la señal en 1712 cm⁻¹ corresponden al C=O de las γ-dicetonas formadas por la apertura de algunos anillos de furano. La intensidad del

pico a 1556 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del anillo de furano y es tomada como referencia cualitativa interna. La polimerización del FA se caracteriza por la escisión hidrolítica de los anillos de furano para formar grupos γ-dicetona, en el caso de compuestos de PFA/Mag-H⁺ la escisión del anillo es considerablemente menos dominante. Se observaron señales en la región de 2915, 1712 y 1556 cm⁻¹ que indican que los oligómeros furánicos se han intercalado entre las capas de arcilla. Las señales de 900 a 500 cm⁻¹ es otra característica de PFA catalizado con arcilla, donde la señal 520 cm⁻¹ corresponde al grupo AIAO de la arcilla. Esta señal aumenta conforme aumenta la concentración de arcilla. Estos resultados demuestran que la arcilla funcionalizada Mag-H⁺, cataliza la reacción de polimerización de FA y la cantidad de polímero obtenido depende de la concentración de la arcilla.

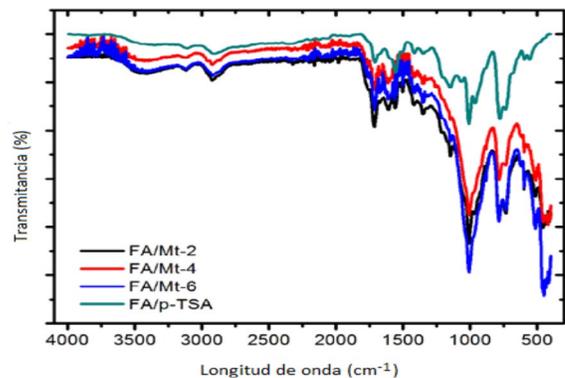


Figura 2. Espectros FTIR para las mezclas de FA/Mag-H⁺ y referencia FA/p-TSA

Los termogramas de los compuestos FA/Mag-H⁺ a diferentes velocidades de calentamiento y concentración de arcilla se muestran en la Figura 3. Se observa que las muestras presentan tres picos exotérmicos a baja y alta temperatura y un pico endotérmico. La posición exacta de la línea base resultó difícil de establecer debido a los cambios físicos y químicos que tienen

lugar durante la polimerización. Con base a esta evidencia experimental se puede suponer que la polimerización de FA ocurre por medio de reacciones consecutivas.

La estructura del PFA obtenida con el catalizador Mag-H⁺ es similar a la estructura reportada en la polimerización de FA con catalizadores de Brönsted y Lewis. Los tres procesos que ocurren son: 1) El pico exotérmico a bajas temperaturas (350-413 K) corresponde a la reacción de condensación; 2) el pico endotérmico en el rango 413-450 K es asignado a la evaporación de componentes de baja masa molecular y agua (subproducto de la reacción de condensación), y 3) un gran pico exotérmico a 450-490 K con un hombro superpuesto muestra la reacción de cicloadición de Diels-Alder entre los anillos de furano (dieno) en moléculas oligoméricas y las secuencias dihidrofuránicas conjugadas (dienófilas) [16,17].

Las reacciones de reticulación de PFA son complejas, durante este proceso se forma agua y formaldehído. El formaldehído se produce principalmente por la descomposición de los enlaces éster del dimetileno durante la etapa inicial de la homopolime-

rización de FA [17]. Al final de esta etapa de reacción, el proceso de reticulación se encuentra limitado por la movilidad de cadenas poliméricas más largas y la difusión.

La entalpía de reacción de las diferentes etapas de polimerización de FA/Mag-H⁺ se muestra en la Tabla I. La entalpía de reacción de curado total (ΔH_T) para los diferentes sistemas están en el intervalo de 84.07 a 174 J g⁻¹, estos valores son inferiores a los reportados por Domínguez et al. [18] quienes utilizaron un catalizador de ácido p-toluensulfónico (p-TSA) disuelto en agua y obtuvieron un calor de reacción de 284±25 J g⁻¹- 208±21 J g⁻¹, mientras que Guigo et al. [19] encontraron un calor de reacción de $\Delta H=593-709$ J g⁻¹ para el PFA.

Los resultados de la reacción de polimerización de FA/Mag-H⁺ monitoreada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestran la complejidad de este proceso, con tres reacciones consecutivas. El sistema FA/Mt-4 presentó la entalpía de reacción más alta (174.45 J g⁻¹) a la tasa de calentamiento de 5 K min⁻¹ con respecto a las otras muestras, mientras que a baja concentración de arcilla (FA/Mag-H⁺, 2 % masa) los

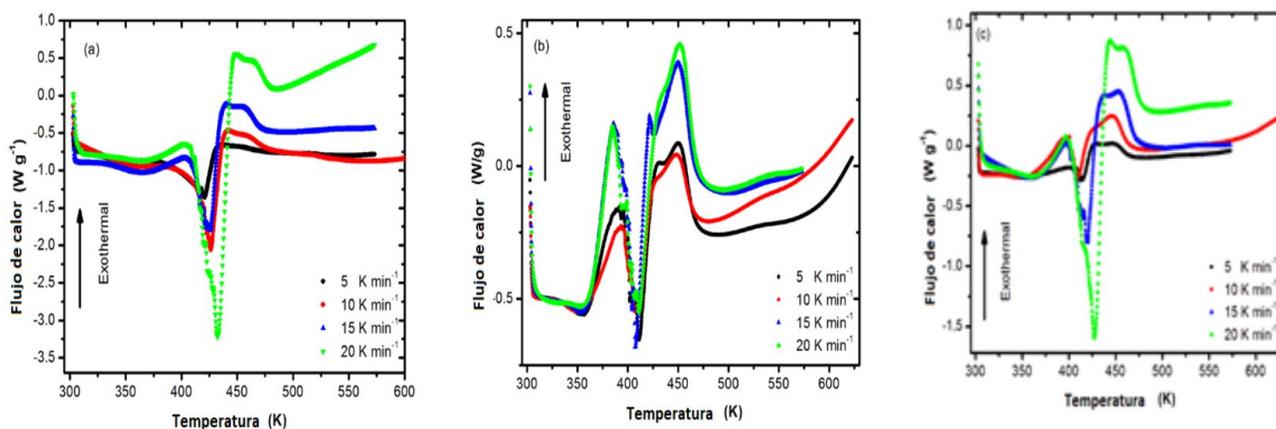


Figura 3. Termogramas de las muestras; (a) FA/Mag-H⁺ con 2 % masa de arcilla; (b) FA/Mag-H⁺ con 4 % masa de arcilla; y (c) FA/Mag-H⁺ con 6 % masa de arcilla

Sistema	β (K min ⁻¹)	Tp ₁ (K)	ΔH_1 (J g ⁻¹)	Tp ₂ (K)	ΔH_2 (J g ⁻¹)	Tp ₃ (K)	$\Delta H_{3,1}$ (J g ⁻¹)	$\Delta H_{3,2}$ (J g ⁻¹)	$\Sigma \Delta H_i$ ($\Delta H_1 + \Delta H_2$)
FA/Mt-2	5	374	16.14	435	91.11	453	15.14	75.97	107.25
	10	392	27.63	443	85.30	459	10.30	75.00	112.93
	15	405	29.74	442	74.11	458	19.56	54.55	103.85
	20	407	37.95	450	103.27	465	15.90	87.37	141.22
FA/Mt-4	5	396	68.01	431	106.44	451	30.51	75.97	174.45
	10	394	39.01	427	93.31	449	19.16	74.15	132.32
	15	388	54.04	431	107.97	451	7.97	100	162.01
	20	386	45.54	432	74.03	454	18.35	55.68	119.57
FA/Mt-6	5	403	23.54	430	60.53	448	14.73	45.90	84.07
	10	395	45.57	427	76.11	449	22.73	53.38	121.68
	15	399	50.19	436	101.18	456	27.32	73.86	151.37
	20	400	51.42	446	116.43	462	26.40	90.0	167.85

Tabla 1. Resultados de las entalpías de curado y temperaturas de los picos para la polimerización de FA

valores de la entalpia son los más bajos, por lo que se considera que la reacción de polimerización es incompleta. A la concentración del 6 % masa de arcilla, la mezcla presentó problemas de aglomeración, y las entalpías de reacción son relativamente menores a las del sistema FA/Mt-4.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto TNM 5503.19P. Agradezco a los profesores Abdelkader Rahmouni y Mohammed Belbachir, del Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Exact and Applied Sciences y Oran University, en Argelia, por la donación y caracterización de la arcilla Montmorillonita (Maghnia).

Referencias

- [1] R. Dinu, A. Mija. Cross-linked polyfuran networks with elastomeric behaviour based on humins biorefinery by-products. *Green Chem.* 21 (2019) 6277.
- [2] F. D'Amico, M.E. Musso, R.J.F. Berger, N. Cefarin, G. Birarda, G. Tondi, D.B. Menezes, A. Reyer, L. Scarabattoli, T. Sepperer, T. Schnabel, L. Vaccari. Chemical constitution of polyfurfuryl alcohol investigated by FTIR and Resonant Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 262 (2021) 120090.
- [3] N. Guigo, A. Mija, R. Zavaglia, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli. New insights on the thermal degradation pathways of

neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 908.

[4] V. Korolova, O. Kikhtyanin, E. Grechman, V. Russo, J. Warnå, D.Y. Murzin, D. Kubicka. Kinetics of furfural aldol condensation with acetone. *Catal. Today* 423 (2023) 114272.

[5] T.P. Cao, C. N. Hang, H. Vu-Quang, D.M. Kabtamu, S. Kumar, V.C. Nguyen, X.T. Cao. Catalyst-free synthesis of poly(furfuryl alcohol). *New J. Chem.* 46 (2022) 31.

[6] G. Falco, N. Guigo, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli. FA Polymerization Disruption by Protic Polar Solvents. *Polymers* 10 (2018) 529.

[7] G. Nanni, J.A. Heredia-Guerrero, U.C. Paul, S. Dante, G. Caputo, C. Canale, A. Athanassiou, D. Fragouli, I.S. Bayer. Poly(furfuryl alcohol)-Polycaprolactone Blends. *Polymers* 11 (2019) 1069.

[8] A. Harrane, M. A. Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir. Bulk polycondensation of lactic acid by Maghnite-H⁺ a non-toxic catalyst. *J Polym Res* 19 (2012) 9785.

[9] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri. Study and Optimization of the Polymerization Parameter of Furfuryl Alcohol by Algerian Modified Clay. *Arab J Sci Eng* 40 (2015) 143.

[10] F. Benhacine, N. Abdellaoui, O. Arous, A.S. Hadj-Hamou. Behaviours of poly(ϵ -caprolactone)/silver-montmorillonite nanocomposite in membrane ultrafiltration for wastewater treatment. *Environmental Technology* 41(16) (2020) 2049.

[11] R.S. Rocha da Silva, S.S. Oishi, L. dos Santos Conejo, E.C. Botelho, N.Gomes Ferreira. Processing of carbon-polymer porous composite from expanded graphite addition on poly(furfuryl alcohol). *Revista Matéria* 27 (2) (2022).

[12] Z. Wang, S. He, J. Shi, X. Zhang, W. Leng. Mechanistic Study of the Synergistic Interaction of FurfurylAlcohol and Caprolactam in the Modification of Pinus massoniana Earlywood and Latewood. *Forests* 14 (2023) 1242.

[13] T.M. Piqué, A. Vázquez. Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo* 3(2) (2012) 62-71.

- [14] S. Suriñach, M.D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M.T. Clavaguera-Mora. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 31(1) (1992) 11-17.
- [15] D.V. Vásquez. Calorimetría diferencial de barrido (2017).
- [16] E. M. Wewerka, K.L. Walters, R.H. Moore. Differential thermal analysis of furfuryl alcohol resin binders. Carbon 7 (1969) 129.
- [17] F.A. Magrupov, M.G. Alimukhamedov, A.F. Magrupov, T.A. Nizamov, Z.F. Radzhabova, R.I. Adilov, A.B. Zhuraev. Features of the mechanism of formation of crosslinked furfuryl polymers. Plasticheskie Massy 3-4 (2014) 11.
- [18] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez. Kinetics study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis. Thermochim. Acta 498 (2010) 39.
- [19] N. Guigo, A. Mija, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli. Chemorheological analysis and model free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 5359.



Hidrogeles en ingeniería de tejidos

Israel Alfonso Núñez Tapia¹, Ricardo Mercurio Jiménez Jiménez¹, María Cristina Piña Barba¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, CDMX, México
isrant@comunidad.unam.mx

Introducción

Uno de los múltiples objetivos de la ingeniería de tejidos es generar andamios (*Scaffolds*) funcionales, capaces de mantener o restaurar las funciones de un tejido u órgano dañado. Para tal fin hace uso de biomateriales, células y, en algunos casos, moléculas con actividad biológica³.

Las aplicaciones de la ingeniería de tejidos no están limitadas a la regeneración y reparación, pues sus principios son utilizados en la liberación de fármacos, biosensores, sistemas (*Organs-on-chips*) y para probar la toxicidad de fármacos experimentales⁵.

El proceso de construcción de un andamio puede iniciar con la utilización de un órgano ya existente, al cual se le retiran las células y se deja solamente la matriz extracelular (en la cual puede crecer un nuevo tejido con las células propias del paciente). Este proceso se denomina descelularización y recelularización de órganos y tejidos.

Otro enfoque en el desarrollo de andamios es mediante la selección de materiales adecuados, los cuales pueden ser naturales

(colágenas, gelatinas, elastinas, quitosanos, entre otros) o de origen sintético (polilactona, ácido poliláctico, poli-ácido glicólico, por mencionar algunos), estos materiales pueden ser combinados o modificados químicamente para una mejor integración³.

Existen diferentes métodos de procesamiento, como la liofilización, electrohilado, sol-gel y manufactura aditiva, y los andamios obtenidos pueden ser películas, membranas, aerogeles e hidrogeles. El presente trabajo se enfoca en una breve descripción de los hidrogeles, su obtención, modificación química y aplicación en la ingeniería de tejidos.

Keywords

Ingeniería de tejidos, andamios, hidrogeles

Hidrogeles

Los hidrogeles se encuentran formados por redes poliméricas que adoptan una estructura tridimensional y, debido a la presencia de grupos hidrófilos ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, CONH_2 , $-\text{SO}_3\text{H}$) pueden absorber grandes cantidades de agua. El primer hidrogel usado como biomaterial fue desarrolla-

do a partir del poli-2-hidroxietilmetacrilato (PHEMA), con el objetivo de ser usado como relleno ocular¹.

La clasificación más común de los hidrogeles depende de los materiales de partida (hidrogeles naturales, sintéticos e híbridos). Otras formas de clasificarlos son según el mecanismo de entrecruzamiento, las propiedades o carga iónica del hidrogel.

Dentro de los hidrogeles naturales encontramos a los formados por carbohidratos y proteínas (celulosa, quitosano, alginatos, fibrina, gelatina, ácido hialurónico, agarosa, colágena). Estos hidrogeles poseen biocompatibilidad, bioactividad y una adecuada biodegradabilidad, pero carecen de estabilidad mecánica y térmica.

Los hidrogeles sintéticos se encuentran formados por polímeros biocompatibles o bioinertes, como el alcohol polivinílico (PVA), polietilenglicol (PEG), poliacrilamida (PAAM), entre otros. Estos presentan mayor estabilidad térmica y mecánica, pero carecen de bioactividad.

Los hidrogeles híbridos están formados por entidades moleculares de origen orgánico e inorgánico², las cuales son seleccionadas de forma inteligente para aportar características únicas al hidrogel.

Otra forma de clasificar a los hidrogeles es mediante su cristalinidad; dentro de este grupo encontramos a los hidrogeles cristalinos que están formados por una red polimérica empaquetada con un orden de cristalización, los amorfos poseen estructuras aleatorias y los semicristalinos, que se obtienen mediante reticulación química y poseen regiones amorfas y cristalinas.

Los hidrogeles biocompatibles presentan respuesta a estímulos como el pH, fuerza iónica, respuesta ligando y enzima, entre otros. Debido a ello son considerados materiales inteligentes, todas estas propiedades de respuesta pueden ser moduladas con la adecuada selección de los componentes que formarán el hidrogel, la síntesis o el mecanismo de entrecruzamiento.

Síntesis de hidrogeles

Las propiedades químicas del hidrogel están determinadas en gran medida por la elección del polímero precursor. Esta decisión tendrá efecto en el método de obtención, la reticulación, la bioactividad, biodegradabilidad y biocompatibilidad. La reticulación del hidrogel puede ser física o química. La reticulación física, consiste en favorecer las interacciones entre cadenas poliméricas a través de interacciones débiles, injerto anfifílico, interacciones iónicas, etc.

Polímeros con grupos funcionales N-H, O-H y F-H; bajo ciertas condiciones de temperatura y pH, pueden formar hidrogeles a través de puentes de hidrógeno. Otra forma de ensamble se realiza mediante interacciones anfifílicas, que permiten autoensambles hidrofóbicos o hidrofílicos.

La formación de hidrogeles mediante interacciones iónicas (entre dos polielectrolitos con carga opuesta en una solución acuosa) es la más utilizada, en la formación de hidrogeles de alginatos, quitosanos y algunos polímeros de origen sintético³.

Para mantener la estructura y propiedades del hidrogel formado mediante reticulación física son necesarias condiciones físicas que permitan la estabilidad termodinámica del

mismo, si existe una alteración en alguna de estas, el hidrogel pierde su estructura y propiedades.

Los procesos biológicos de reparación y regeneración de cada órgano y tejido son procesos dinámicos, donde participan diferentes enzimas, proteínas y cambios de pH. Esto modifica las condiciones termodinámicas y de equilibrio, afectando así a los hidrogeles reticulados de manera física. Para la reticulación química, es necesario conocer los grupos funcionales de los polímeros precursores del hidrogel, su afinidad, reactividad, generación de productos secundarios y condiciones de reacción. Los hidrogeles reticulados de manera química permiten la incorporación de moléculas bioactivas, células o ambas. Para ello, se hace uso de “enlazadores químicos” (*chemical linkers*) que propician la formación de enlaces cruzados.

Los agentes entrecruzantes (*Cross-linkers*) son moléculas pequeñas con, al menos, dos grupos funcionales reactivos que permiten

la unión entre las cadenas poliméricas. Si la unión se realiza de manera directa, el agente entrecruzante se conoce como “de longitud cero”. Un ejemplo es la utilización de las carbodiimidias, que crean un enlace tipo amida (enlace peptídico) entre los grupos amino y carboxilo⁴ presentes en una proteína.

Dentro de los agentes de longitud no cero encontramos al glicolaldehído y gliceraldehído, que en combinación pueden modificar la microarquitectura de las fibras de los hidrogeles de colágena⁵. La reticulación con glutaraldehído puede producir citotoxicidad y una inducción a la calcificación de la colágena⁶. Otros agentes entrecruzantes como la genipina modifican la coloración de los hidrogeles de colágena⁷.

La fotorreticulación de hidrogeles se realiza a velocidades de entrecruzamiento rápidas y temperatura ambiente, pero la exposición a luz ultravioleta puede inducir daños en el ADN y carcinogénesis celular⁸. El fotoiniciador tiene que ser biocompatible⁹ y por lo general es de alto costo.

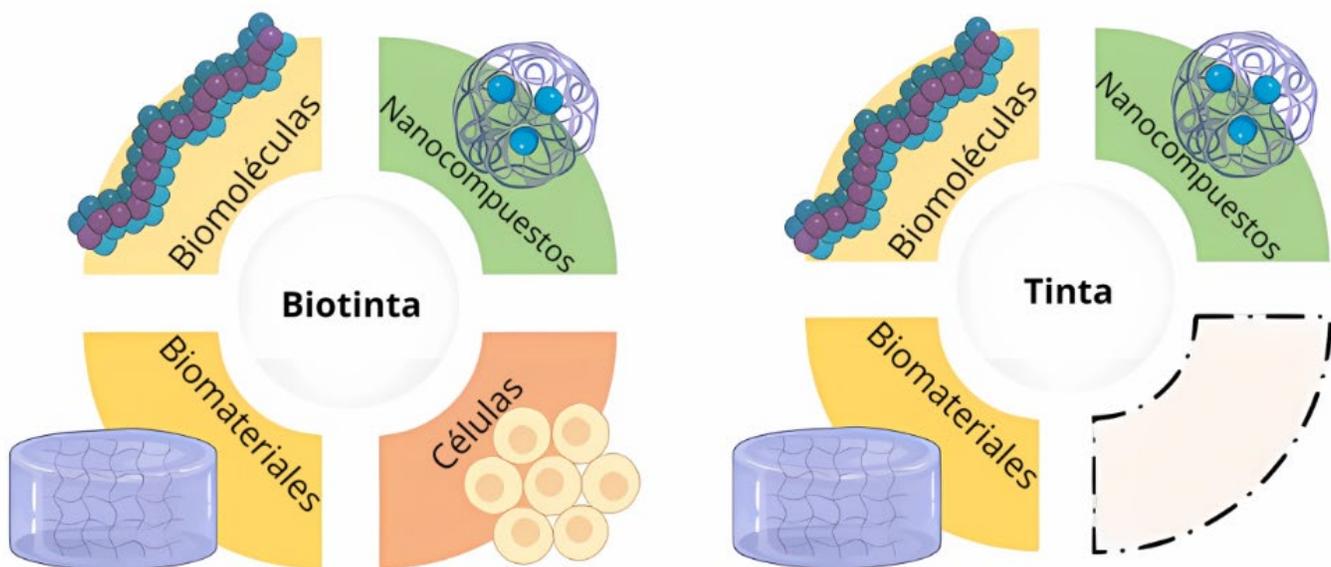


Figura 1. Diferencias entre una tinta y biotinta

Aplicaciones de los hidrogeles en ingeniería de tejidos

Manufactura aditiva

En la ingeniería de tejidos, los hidrogeles son de interés debido a la biocompatibilidad, biodegradabilidad y similitud con la matriz extracelular, por esta razón, un andamio elaborado con hidrogeles puede ser útil en la regeneración de tejidos, como el cartílago, hueso, venas, arterias, etc. El problema es encontrar las condiciones de manufactura adecuadas, los materiales a utilizar, el linaje celular, así como las condiciones mecánicas propias del tejido a imitar.

Haciendo una comparativa con el proceso de impresión tradicional o impresión offset en el cual se usan tintas, en la elaboración de andamios por manufactura aditiva (impresión 3D) los hidrogeles se pueden clasificar

en dos grandes grupos: tintas (biotintas acelulares) y biotintas (biotintas celulares) (Figura 1). Si el hidrogel se encuentra formado por biomateriales micro y nanoestructurados, pero carece de células en el momento de la impresión 3D, estamos en presencia de una tinta.

Las tintas y biotintas actúan como soporte, brindando estabilidad mecánica y guía para el crecimiento celular, proporcionando el intercambio de moléculas biológicas activas como las citosinas y factores de crecimiento, que facilitan la formación de tejido nuevo.

Cultivo 3D

En su ambiente fisiológico, las células se encuentran rodeadas por una red de moléculas complejas llamada matriz extracelular (MEC), la cual difiere de órgano a órgano.

<i>Hidrogel</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>	<i>Aplicación en tejido</i>
Alginato	Viscosidad directamente proporcional a la concentración ¹⁰ . CaCl ₂ no afecta la viabilidad celular ¹¹ . Biocompatible con diferentes líneas celulares ¹² .	Baja proliferación celular ¹³ . Poca estabilidad mecánica en cultivos celulares prolongados ¹³ .	Vascular. Articular. Óseo.
Gelatina	Buena viabilidad celular ¹⁴ . Forma parte de la matriz extracelular ¹⁵ . Fácil modificación química ¹⁶ .	Baja estabilidad mecánica. Temperatura de fusión baja ¹⁷ .	Hepático. Articular. Óseo.
Colágena	Alta viabilidad celular ¹⁸ . Forma la matriz extracelular ¹⁹ . Existen diferentes tipos de colágena adecuadas para cada tejido ²⁰ .	Baja estabilidad mecánica. Temperatura de desnaturalización variable ¹⁸ .	Óseo. Articular. Piel. Venas. Arterias.
Ácido hialurónico	Forma parte de la matriz extracelular. Buena biocompatibilidad ²² . Alta bioactividad.	Alto costo ²¹ . Baja estabilidad mecánica. Baja temperatura de desnaturalización. Rápida biodegradabilidad ²³ .	Venas. Arterias. Articular.

Tabla 1. Algunos polímeros biocompatibles usados como tintas

Esta red proporciona estructura, soporte y comunicación con las células vecinas y participa en las interacciones bioquímicas. El ambiente celular al momento de probar un andamio para regeneración tisular puede ser de dos tipos: ensayo en cultivo 2D y en 3D. Si el ensayo se realiza en monocapa (cultivo 2D) las células son sembradas directamente en el material de estudio.

En el ensayo 3D, los precursores del hidrogel y el medio de cultivo (junto con las células) son dispersados en un plato de cultivo, y el proceso de gelificación ocurre a 37 °C. En comparación con el cultivo 2D, las células cultivadas en 3D presentan características similares a las de su ambiente fisiológico nativo. En la figura 2 se resumen algunas diferencias entre ambos tipos de ensayo.

El principal reto de los ensayos 3D es imitar la matriz extracelular (MEC), para esto, es necesario tener materiales biocompatibles que puedan ser termodinámicamente estables en las condiciones fisiológicas propias

de la MEC del órgano a imitar, propiciando una adecuada velocidad de degradación, propiedades mecánicas y físicas similares.

Organoides

Los organoides son cultivos 3D de tejidos autoorganizados que se derivan de las células madre, estos sistemas miniaturizados y simplificados son usados para modelar órganos y tejidos en ambientes controlados²⁴. Existen diferentes tipos de organoides, tantos como diversos tipos de órganos y tejidos forman el cuerpo humano. En la actualidad se han logrado replicar organoides que se asemejan al riñón, pulmón, intestino, estómago, hígado, páncreas, colon, esófago, oído, piel, corazón e incluso tumores.

Algunas de las aplicaciones de los organoides a escala in vitro e in vivo son la regeneración de órganos, como hígado y páncreas (en modelos murinos). También son usados en el estudio de nuevos tratamientos, liberación de fármacos, biomarcadores e investigación de las interacciones patógeno-huésped.

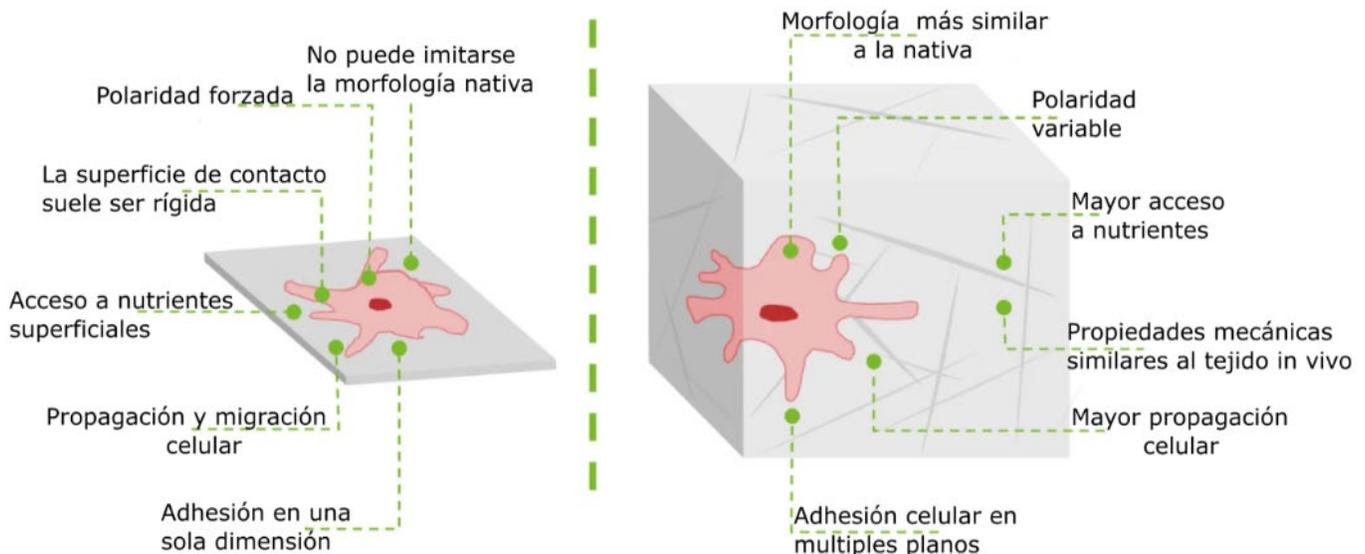


Figura 2. Diferencias entre una tinta y biotinta. Fuente. Modificada de upmbiomedicals

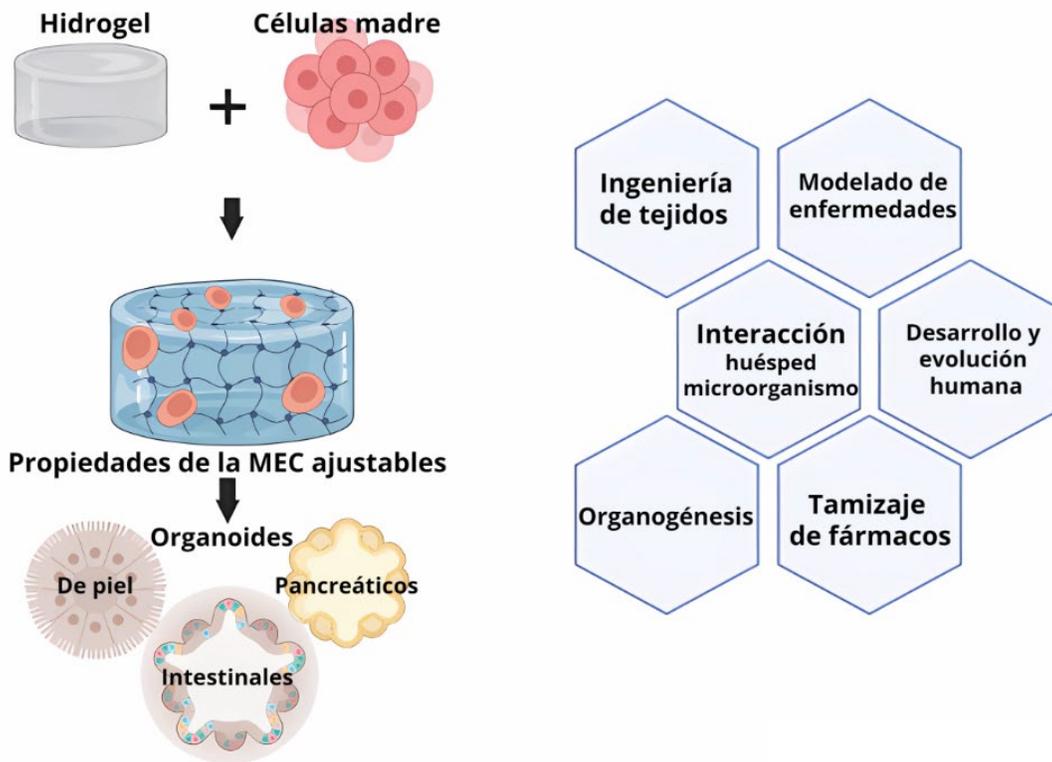


Figura 3. Organoides y algunas de sus aplicaciones

Los organoides se pueden clasificar de acuerdo con su potencial de diferenciación como: organoides derivados de células madre adultas multipotentes (ASC) y organoides derivados de células madre pluripotentes (PSC), siendo estas últimas capaces de diferenciarse a los 3 linajes embrionarios (endodermo, ectodermo y mesodermo) producidos durante la fertilización.

Las células madre multipotentes, o también llamadas órgano-específicas, son capaces de generar células de su propia capa embrionaria y pueden obtenerse de la médula ósea, sangre y cordón umbilical. Los organoides derivados de ASC son adecuados para modelar la regeneración y homeostasis celular, mientras que los organoides derivados de PSC pueden ser utilizados para estudiar trastornos del desarrollo²⁵.

Los hidrogeles usados para el cultivo de organoides pueden ser naturales, sintéticos e híbridos. Dentro de los biomateriales usados para la obtención de organoides encontramos: alginato, celulosa, fibrina, gelatina metacrilada, colágenas y biopolímeros derivados del polietilenglicol.

Los polímeros biocompatibles que forman el hidrogel aportan un entorno que favorece el crecimiento, proliferación y la correcta formación de los organoides. Existen reportes de que propiedades como la rigidez pueden beneficiar la formación de determinado linaje celular o incluso causar la sobreexpresión de algunas proteínas.

Conclusión

Así como existen dos formas de abordar la formación de nanopartículas (top-down y

bottom-up), la ingeniería de tejidos actual y futura se encuentra en una renovación constante de los paradigmas de reparación de órganos y tejidos.

La ingeniería de tejidos, nacida alrededor de los años 60, adoptó el proceso de construcción de arriba hacia abajo (top-down), en el cual los andamios son sembrados con células específicas y adecuadas al órgano a reemplazar.

Con el paso del tiempo se desarrollaron técnicas como la descelularización, la formación de hidrogeles a escala nanométrica, el cultivo 3D y el uso de organoides. Históricamente, esto propició la formación de nuevos campos de la ciencia, como la nanobiotecnología y el estudio de los biomateriales. Esto permite implementar estrategias de abajo hacia arriba (bottom-up) en la reparación de órganos y tejidos, lo cual trae consigo una nueva generación de biomateriales.

Agradecimientos

Queremos agradecer a la DGAPA UNAM por el financiamiento otorgado a través del Proyecto IT200424.

Referencias

- 1 O. Wichterle and D. Lim, *Nature*, 1960, 185, 117–118.
- 2 G. Mehta and V. Singh, *Chemical Society Reviews*, 2002, 31, 324–334.
- 3 S. Dadarwal, S. Madan and S. Agrawal, *Acta Pharmaceutica*, 2012, 62, 105–114.
- 4 Z. Grabarek and J. Gergely, *Analytical Biochemistry*, 1990, 185, 131–135.
- 5 Y.-J. Hwang, J. Granelli and J. Lyubovitsky, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4, 261–267.
- 6 J. P. Gosling, in *Immunoassay*, Elsevier, 1996, pp. 287–308.
- 7 Q. Zhang, X. Wang, Q. Mu, P. Liu, S. Jia, L. Chen, X. Zhang, K. Wang and Y. Wei, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 166, 133–143.
- 8 S. Salucci, S. Burattini, M. Battistelli, V. Baldassarri, M. Maltarello and E. Falcieri, *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, 14, 532–546.

- 9 Z. Wang, X. Jin, R. Dai, J. F. Holzman and K. Kim, *RSC Advances*, 2016, 6, 21099–21104.
- 10 S. J. Bidarra, C. C. Barrias and P. L. Granja, *Acta Biomaterialia*, 2014, 10, 1646–1662.
- 11 E. Boanini, K. Rubini, S. Panzavolta and A. Bigi, *Acta Biomaterialia*, 2010, 6, 383–388.
- 12 P. P. Shah, H. B. Shah, K. K. Maniar and T. Özel, *Procedia CIRP*, 2020, 95, 143–148.
- 13 Y. Chen, Y. Zhou and C. Wang, *Journal of Composites Science*, 2022, 6, 227.
- 14 S. Sharifi, M. M. Islam, H. Sharifi, R. Islam, D. Koza, F. Reyes-Ortega, D. Alba-Molina, P. H. Nilsson, C. H. Dohlman, T. E. Mollnes, J. Chodosh and M. Gonzalez-Andrades, *Bioactive Materials*, 2021, 6, 3947–3961.
- 15 Q. Xing, K. Yates, C. Vogt, Z. Qian, M. C. Frost and F. Zhao, *Scientific Reports*, 2014, 4, 4706.
- 16 M. Sun, X. Sun, Z. Wang, S. Guo, G. Yu and H. Yang, *Polymers*, 2018, 10, 1290.
- 17 M. Di Giuseppe, N. Law, B. Webb, R. A. Macrae, L. J. Liew, T. B. Sercombe, R. J. Dilley and B. J. Doyle, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 79, 150–157.
- 18 S. O. Sarrigiannidis, J. M. Rey, O. Dobre, C. González-García, M. J. Dalby and M. Salmeron-Sanchez, *Materials Today Bio*, 2021, 10, 100098.
- 19 M. Yang, S. He, Z. Su, Z. Yang, X. Liang and Y. Wu, *ACS Omega*, 2020, 5, 21015–21023.
- 20 M. Maher, V. Glattauer, C. Onofrillo, S. Duchi, Z. Yue, T. C. Hughes, J. A. M. Ramshaw and G. G. Wallace, *Marine Drugs*, 2022, 20, 366.
- 21 S. H. Park, J. Y. Seo, J. Y. Park, Y. B. Ji, K. Kim, H. S. Choi, S. Choi, J. H. Kim, B. H. Min and M. S. Kim, *NPG Asia Materials*, 2019, 11, 30.
- 22 C. M. Nimmo, S. C. Owen and M. S. Shoichet, *Biomacromolecules*, 2011, 12, 824–830.
- 23 T. B. Ngo, B. S. Spearman, N. Hlavac and C. E. Schmidt, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2020, 6, 6819–6830.
- 24 Z. Zhao, X. Chen, A. M. Dowbaj, A. Sljukic, K. Bratlie, L. Lin, E. L. S. Fong, G. M. Balachander, Z. Chen, A. Soragni, M. Huch, Y. A. Zeng, Q. Wang and H. Yu, *Nature Reviews Methods Primers*, 2022, 2, 94.
- 25 M. Hofer and M. P. Lutolf, *Nature Reviews Materials*, 2021, 6, 402–420.



Caracterización de nanomateriales de Ag, ZnO, y Ag/ZnO y su evaluación de propiedades antimicrobianas en *S. typhimurium*, *B. cereus*, *S. aureus* y *E. coli*

J. Aguilar-Reyes¹, D.S. García-Zaleta^{1*}, N.C. Aguilar-Sánchez¹,
J.R. Velázquez-Martínez², M.G. Hernández-Cruz¹, Z. Martínez-Corona³

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. DAMJM. Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27+000 s/n Ranchería Ribera Alta C.P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México

² Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. DACA. Km. 25. Carretera Villahermosa-Teapa, Teapa, Tabasco, México

³ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. DAIA. Carretera Cunduacán-Jalpa Km 1. Col. La Esmeralda C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

davidsalvador79@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanomateriales de plata (Ag), óxido de zinc (ZnO) y microestructuras de ZnO decoradas con Ag (Ag/ZnO) mediante el método Pechini, para determinar sus propiedades antimicrobianas. Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y fisisorción de nitrógeno. Los resultados de DRX revelaron una sola fase cristalina para la muestra de Ag, la fase zincita en el espécimen de ZnO, así como una combinación de ambas fases en los materiales de Ag/ZnO. Los resultados de MEB indican aglomerados con morfologías granuladas en la muestra de Ag y estructuras semilaminares en el espécimen de ZnO. Además, se evaluó del

efecto antimicrobiano de los nanomateriales y se seleccionaron las concentraciones a evaluar mediante pruebas de difusión en disco (prueba de Kirby-Bauer) y Concentración Mínima Inhibitoria (MIC). Los resultados revelaron que los diversos nanomateriales presentan actividad bacteriostática y/o bactericida, destacando los materiales de Ag/ZnO (efecto bactericida) con una eficiencia de ~75 % en *Escherichia coli* (ATCC 108412) y ~89 % en *S. aureus* (ATCC 25923).

Palabras clave

Ag/ZnO, bacterias, Prueba de Kirby-Bauer

Introducción

Durante las últimas tres décadas, un gran número de bacterias han desarrollado resis-

tencia al efecto de los antibióticos, estas se adaptaron a sus condiciones ambientales, generando enfermedades infecciosas cada vez más difíciles [1-3] de tratar. En 2017, la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó un informe de urgencia sobre “12 familias de patógenos prioritarios resistentes a los antibióticos”, ya que estas bacterias son letales para la salud humana [4]. En esta clasificación se encuentran bacterias multi-resistentes, tales como: *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella spp*, *E. coli* y *Proteus spp*. En el grupo de prioridad media se encuentra: *Streptococcus pneumoniae*, *Hamphilus influenzae* y *Shigella spp*. Finalmente, en el grupo de prioridad elevada se encuentran: *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Helicobacter pylori*, *Campylobacter spp*, *Salmonella* y *Neisseria gonorrhoeae* [4]. Es importante mencionar que existen otras bacterias genéticamente diversas, como la *Bacillus cereus* o la *Salmonella typhimurium*, que son patógenos microbianos en alimentos que han sido reconocidos como causantes de enfermedades, así como graves intoxicaciones alimentarias, generando un gran impacto sobre la salud pública [5-7].

Por lo anterior, los nanomateriales han surgido como una posibilidad para abordar la problemática de la resistencia a los antibióticos a través de mejorar la potencia de los antibióticos existentes o generar mecanismos antibacterianos completamente nuevos [8]. La escala nanométrica de estos materiales permite el ensamblaje de un gran número de moléculas para una interacción dinámica con el patógeno, generando daños letales a estos mediante procesos predominantes físicos o bioquímicos, como por ejemplo, al interactuar con los lípidos de membrana, rompiendo su integridad [8].

Algunas nanopartículas, tales como plata (Ag) [9-10], óxido de zinc (ZnO) [11-12], oro (Au) [13-14], cobre (Cu) [15-16] o compuestos de plata/óxido de zinc (Ag/ZnO) [17-18] han demostrado tener una adecuada actividad antimicrobiana. El propósito de esta investigación fue demostrar el comportamiento de las nanopartículas de plata (Ag), óxido de zinc (ZnO) y materiales de plata/óxido de zinc (Ag/ZnO) en presencia de bacterias Gram negativas (*Salmonella typhimurium* y *Escherichia coli*), así como Gram positivas (*Bacillus cereus* y *Staphylococcus aureus*).

Metodología

Síntesis de nanomateriales

Los nanomateriales de este estudio se realizaron utilizando el método Pechini. Como precursores se emplearon nitrato de plata (AgNO_3) y acetato de zinc di-hidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$). Además, como agente quelante se utilizó ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y como disolvente etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) en una relación molar metal/ácido/etilenglicol igual a 2:8:32. De manera general, la síntesis inició con la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico en agitación constante por 30 min. a una temperatura de $\sim 60^\circ\text{C}$. Posteriormente, se agrega el precursor metálico a una agitación constante por 30 min. Una vez realizada la mezcla, se procede a un secado de 100°C por 48 h, seguido de un tratamiento térmico de 350°C en aire por una hora para la muestra de Ag, así como, un tratamiento térmico de 600°C en aire por tres horas para los especímenes de ZnO y Ag/ZnO.

Caracterización de las muestras

La estructura cristalina de los polvos fue obtenida en un difractómetro Bruker D2 phaser usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ a 30 Kv y 25 mA. La información fue recolectada en un rango de 25° a 90° en 2θ con

un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de 1.5 s utilizando un detector Lynxeye. La morfología de los materiales fue obtenida utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-6010LA equipado con detector EDS. Las isoterms de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras fueron obtenidas en un equipo marca Quantachrome modelo Autorosb iQ₂; las muestras fueron desgasificadas en vacío a 300°C por 13 h antes de las mediciones.

Pruebas de inhibición y determinación de concentración

En este trabajo se utilizaron las cepas: *Salmonella entérica subsp. entérica serovar Typhimurium* (ATCC 14028), *Bacillus cereus* (ATCC 11778), *Staphylococcus aureus subsp. aureus Rosenbach* (ATCC 25923) y *Escherichia coli* (ATCC 108412) obtenidas del cepario del laboratorio de productos bióticos.

El método de difusión de disco (Kirby-Bauer) se empleó para realizar las pruebas de inhibición en caldo infusión cerebro-corazón (BDBIOXON®) adicionado con agar bacteriológico al 2 % (DIBICON®). Para cada una de las cepas se utilizaron cajas Petri donde se colocaron 100 μL de inóculo. Posteriormente, se colocaron los discos de difusión (papel filtro Ahlstrom No. 40), un control positivo (amikacina 500 mg/ml), un control negativo (agua desionizada) y las diferentes nanopartículas a diferentes concentraciones (12, 25 y mg/ml). Cada una de las cepas cultivadas en caldo fueron plaqueadas en el agar de infusión cerebro-corazón, se situaron los discos de los distintos tratamientos y se incubaron a 37°C por 24 h. Posteriormente, las zonas de inhibición fueron medidas y se realizó el registro de evidencia.

La concentración mínima inhibitoria (MIC) de las nanopartículas se determinó mediante el método de microdilución. Se evaluó el efecto de los nanomateriales a diferentes concentraciones utilizando como control positivo un antibiótico de amplio espectro: amikacina. Las bacterias se inocularon y se evaluó el cambio de color para la determinación del efecto bacteriostático y bactericida, empleando Thiazolyl Blue Tetrazolium (MTT) (SIGMA) incubando la placa a 37°C por 24 h. Basado en la reducción del MTT mediante enzimas deshidrogenasas dependientes de nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH), un cambio de color amarillo (soluble en agua), a cristales de formazán de color púrpura (insoluble en agua), permite diferenciar entre células vivas y células muertas. Al finalizar la prueba, la muestra de cada pocillo de la placa en amarillo fue reinoculado e incubado para determinar el efecto bacteriostático (con crecimiento) o bactericida (sin crecimiento).

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta los resultados de DRX de las muestras sintetizadas. En el difractograma de la muestra de Ag (Figura 1a) se observan picos definidos en $\sim 38^\circ$, $\sim 44^\circ$, $\sim 64^\circ$, $\sim 77^\circ$ y $\sim 82^\circ$ en 2θ , los cuales coinciden con el compuesto Ag de estructura cristalina cúbica, de acuerdo a la carta ICDD 004-0783. En el caso del difractograma de la muestra ZnO (Figura 1b), se observaron reflexiones en $\sim 32^\circ$, $\sim 35^\circ$, $\sim 36^\circ$, 48° , 57° , 63° y 68° en 2θ , los cuales coincidieron con la fase zincita, con una estructura cristalina hexagonal de acuerdo a la carta ICDD 082-9745.

Finalmente, en el difractograma de la muestra de Ag/ZnO (Figura 1c) se pueden observar los picos de las fases plata y zincita. Sin embargo, esta última presenta una

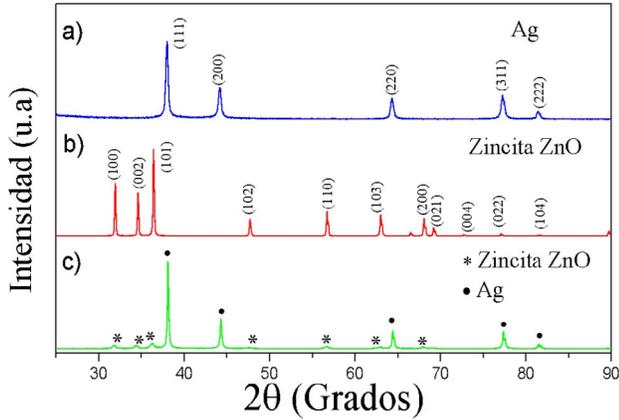


Figura 1. Difractograma de Rayos X de las muestras de (a) Ag, (b) ZnO y (c) Ag/ZnO

disminución en la intensidad de los picos, posiblemente a que la plata puede estar recubriendo al ZnO. Es importante mencionar que no se observan otros picos correspondientes a óxidos o del precursor (AgNO_3), indicando que la síntesis fue exitosa para la formación de las fases cristalinas deseadas.

El tamaño de cristal fue calculado por la ecuación de Sherrer [19-20] (Ecuación 1). Indicando que los tamaños de los materiales se encuentran en el orden nanométrico (Tabla I).

$$\text{Ecuación 1.} \quad D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde: k es el factor de forma (0.89), λ longitud de onda de la radiación, β el ancho medio del pico y θ el ángulo de incidencia.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
Ag	~70
ZnO	~22
Ag/ZnO	~32

Tabla I. Tamaños de cristallita obtenidos por la ecuación de Sherrer

En la Figura 2 se presentan las micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y el análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). La Figura 2a corresponde a la muestra

de Ag, donde se aprecian partículas con morfología irregular y tamaños de grano hasta 5 μm . En la Figura 2c se observan morfologías tipo laminar, de longitudes y anchuras diversas y espesores aproximados entre 1 y 3 μm . Los espectros de EDS confirman la presencia únicamente de Ag (Figura 2b) y Zn (Figura 2d) en los especímenes. Por otro lado, la Figura 2e corresponde a las microestructuras de ZnO decoradas con Ag (Ag/ZnO) donde se aprecia un cambio en la morfología en comparación con las muestras individuales. Las estructuras laminares observadas en el material de ZnO (Figura 2c) fueron reducidas en tamaño y forma, además, las partículas ostentan una decoración de partículas semiesféricas de ~363 nm, así como aglomerados correspondientes a nanopartículas de Ag. El análisis por EDS confirmó la presencia de Ag y Zn en la muestra (Figura 2f).

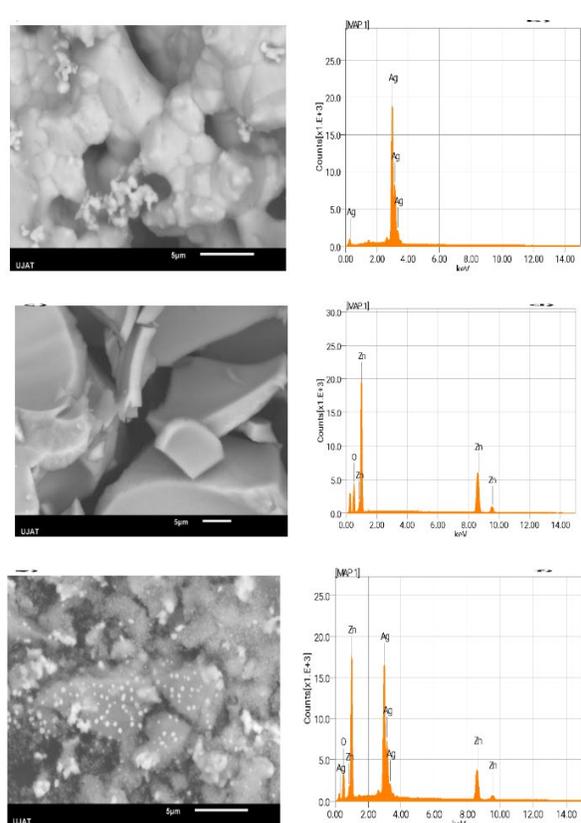


Figura 2. Micrografías de MEB y espectros de EDS de las muestras (a)(b) Ag, (c)(d) ZnO y (e)(f) Ag/ZnO

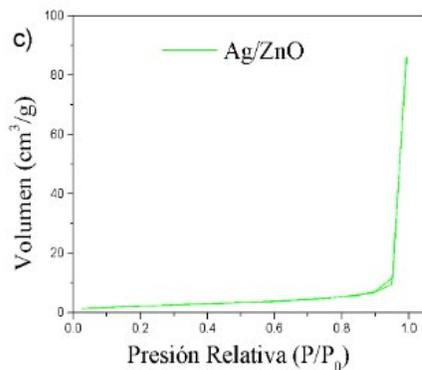
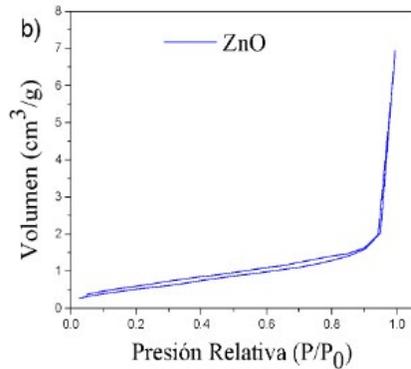
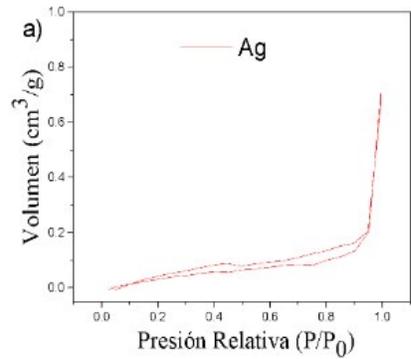


Figura 3. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ de las muestras (a) Ag, (b) ZnO y (c) Ag/ZnO

La Figura 3 presenta los resultados de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las muestras sintetizadas de (a) Ag, (b) Zn y (Ag/ZnO). Los diversos nanomateriales presentaron una curva de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isothermas son características de materiales microporosos con una superficie pequeña (Tabla II).

Muestra	Área Superficial Específica (BET) (m ² /g)	Volumen de poro (B J H) (cm ³ /g)	Tamaño del poro (BJH) (nm)
Ag	0.400	---	---
ZnO	1.956	0.010	3.802
Ag/ZnO	8.061	0.132	3.062

Tabla II. Resultados de fisisorción de nitrógeno de los nanomateriales

En la prueba de difusión de disco (Kirby-Bauer) se logró observar que los compuestos presentan halos de inhibición. Estos halos fueron medidos y su promedio en consideración de la concentración es registrado en las Tablas III-V.

Promedio de diámetro de halos de inhibición (mm)				
Concentración de Ag (mg/ml)				
<i>Amikacina</i>				
Bacteria	50	25	12.5	
<i>S. typhimurium</i>	0	0	0	15.49
<i>B. cereus</i>	1.69 (± 1.46)	0	0	15.49
<i>S. aureus</i>	5.96 (± 1.46)	4.23 (± 3.87)	4.23 (± 3.87)	15.49
<i>E. coli</i>	2.54 (± 2.27)	0	0	15.49

Tabla III. Promedio de diámetro de halos de inhibición de compuestos de Ag

El mejor resultado de las muestras de Ag fue observado en la bacteria *S. aureus* (Gram positiva) alcanzando halos de inhibición de diámetro de ~5.96 mm (Tabla III).

De igual forma, los especímenes de ZnO presentaron la mejor inhibición en la bacteria *S. aureus* (Gram positiva) alcanzando halos de inhibición de diámetro de ~ 6.77 mm (Tabla IV).

Promedio de diámetro de halos de inhibición (mm)				
Concentración de ZnO (mg/ml)				
Amikacina				
Bacteria	50	25	12.5	
<i>S. typhimurium</i>	0	0	0	15.49
<i>B. cereus</i>	0	0	0	15.49
<i>S. aureus</i>	5.08 (± 3.39)	6.77 (± 4.86)	5.92 (± 3.28)	15.49
<i>E. coli</i>	0	0	0	15.49

Tabla IV. Promedio de diámetro de halos de inhibición de compuestos de ZnO

Promedio de diámetro de halos de inhibición (mm)				
Concentración de Ag/ZnO (mg/ml)				
Amikacina				
Bacteria	50	25	12.5	
<i>S. typhimurium</i>	3.38 (± 1.93)	3.38 (± 1.93)	3.38 (± 1.93)	15.49
<i>B. cereus</i>	0	0	0	15.49
<i>S. aureus</i>	5.08 (± 3.39)	5.08 (± 3.39)	0	15.49
<i>E. coli</i>	3.38 (± 1.93)	3.38 (± 1.93)	3.38 (± 1.93)	15.49

Tabla V. Promedio de diámetro de halos de inhibición de los materiales de Ag/ZnO

Finalmente, los materiales de Ag/ZnO tuvieron una respuesta de inhibición en las bacterias *S. typhimurium*, *E. coli* y *S. aureus*, siendo esta última bacteria la que presentó mayor sensibilidad a los nanomateriales con halos de inhibición de ~ 5.08 mm (Tabla V). En la Tabla V se aprecia que valores obtenidos en los halos de inhibición para las bacterias *S. typhimurium* y *E. coli* son similares, posiblemente a que las concentraciones utilizadas desde 12.5 mg/ml lograron el máximo de inhibición. Por otro lado, en la bacteria *S. aureus* se encontró el halo de inhibición en 25 mg/ml. Finalmente, la bacteria *B. cereus* no mostró halo de inhibición incluso a concentraciones de 50 mg/ml.

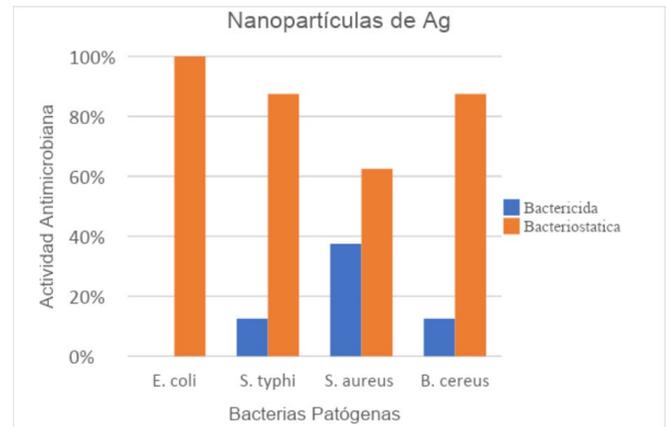


Figura 4. Actividad antimicrobiana de los nanomateriales de Ag (12.5 mg/ml)

Los resultados de la prueba de Concentración Mínima Inhibitoria (MIC) se pueden observar en las Figuras 4, 5 y 6. Los nanomateriales de Ag a concentraciones de 12 mg/ml presentaron actividad bacteriostática en todas las bacterias, destacando en *S. typhimurium*, *B. cereus* y *E. coli* con valores mayores del 80 % de actividad. Además, estos nanomateriales presentaron actividad bactericida para la bacteria *S. aureus* a una concentración de 50 mg/ml (Figura 4).

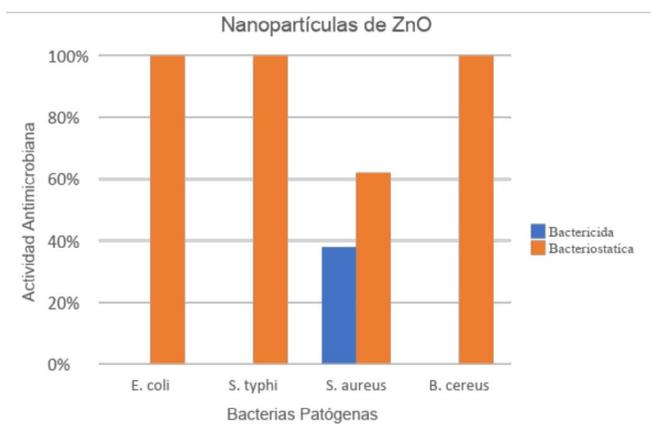


Figura 5. Actividad antimicrobiana de los nanomateriales de ZnO (50 mg/ml)

Los nanomateriales de ZnO presentaron actividad bacteriostática a concentraciones de 12 mg/ml en todas las bacterias, destacando en *S. typhimurium*, *B. cereus* y *E. coli* con valores del 100 % de actividad. Sin

embargo, únicamente presentó actividad bactericida en la bacteria *S. aureus* a 50 mg/ml (Figura 5).

Finalmente, en los nanomateriales de Ag/ZnO (Figura 6) se observa actividad bacteriostática únicamente para la bacteria *S. typhimurium* a una concentración de 12 mg/ml. Sin embargo, es importante destacar que la actividad bactericida se presenta en las bacterias *S. aureus*, *B. cereus* y *E. coli*, incluso con valores casi del 90 % de actividad a la misma concentración.

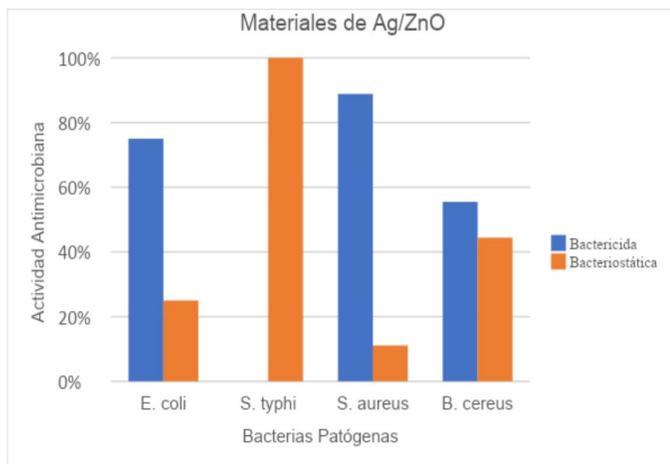


Figura 6. Actividad antimicrobiana de los materiales de Ag/ZnO (12.5 mg/ml)

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron exitosamente nanomateriales de Ag, ZnO y Ag/ZnO por el método Pechini. Los resultados de caracterización estructural (DRX y MEB) permitieron atribuir la respuesta de actividad antimicrobiana a la fase cristalina detectada. La mayoría de los materiales presentaron actividad bacteriostática, destacando los nanomateriales de ZnO. Por otra parte, los nanomateriales con mejor respuesta bactericida son Ag/ZnO, al efecto sinérgico de las fases cristalinas, así como a la mejor distribución de sus partículas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los laboratorios de la DAMJM-UJAT, DAIA-UJAT y DACA-UJAT por el apoyo brindado.

Referencias

1. J. González Mendoza, C. Maguiña Vargas, F. González-Ponce. La resistencia a los antibióticos: un problema muy serio. *Acta Médica Peruana* (2019). 36,2, 145-51.
2. L.M. Cabrera Castro, P.J. González Martell. Efecto de diferentes concentraciones de nanopartículas de Óxido de Zinc sobre la Concentración Mínima Inhibitoria y Concentración Mínima Bactericida en Bacterias Gram positivas y Gram negativas. Tesis (2017). Universidad Nacional de Trujillo.
3. J. Oromi Durich Resistencia bacteriana a los antibióticos. *Medicina Integral* (2000) 36,10, 367-369.
4. Organización Mundial de la Salud. WHO publishes list of bacteria for which new antibiotics are urgently needed. (2017) Fecha de Consulta 15/11/2022. <https://www.who.int/news/item/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed>.
5. J. M. Gamboa-Anticona, M.N. Vásquez Valles. Efecto del aceite esencial de *Syzygium aromaticum* sobre la supervivencia de *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi A* y *Bacillus cereus*. *REOBIOLEST* (2015) 1,3, e42.
6. J. Sánchez, M. Correa, L.M. Castañeda-Sandoval. *Bacillus cereus* un patógeno importante en el control microbiológico de los alimentos. *Revista Facultad Nacional de Salud Pública* (2016) 34,2, 230-242.
7. C. Yang, H. Li, T. Zhang, Y. Chu, J. Zuo, D. Chen. Study on antibiotic susceptibility of *Salmonella typhimurium* L forms to the third and fourth generation cephalosporins. *Scientific Reports* (2020) 10, 3042.
8. L. Gao W, L. Zhang. Nanomaterials arising amid antibiotic resistance. *Nature Reviews Microbiology* (2021) 19, 5-6.
9. S. Zinjarde. Bio-inspired nanomaterials and their applications as antimicrobial agents. *Chronicles Young Sci.* (2012) 3
10. S. Egger, R.P. Lehmann, M.J. Loessner, M. Schuppler. Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material. *Applied and Environmental Microbiology* (2009) 75, 2973-2976.
11. J. Wang, X. Zhu, W. Pei, L. Zhou, L. Cai, H. Jiang, J. Chen. ZnO nanocluster loaded superparamagnetic iron oxide nanocomposites as recyclable antibacterial agent. (2021) *Colloid and Interface Science Communications* (2021) 45,100510.
12. A.M. Ismail, A.A. Menazea, H.A. Kabary, A.E. El-Sherbiny, A. Samy. The influence of calcination temperature on structural and antimicrobial characteristics of Zinc Oxide nanoparticles synthesized by Sol-Gel method. *Journal of Molecular Structure* (2019) 1196, 15, 332-337.
13. N. Rabiee, S. Ahmadi, O. Akhavan, R. Luque. Silver and Gold Nanoparticles for antimicrobial purposes against multi-drug resistance bacteria. *Materials* (2022) 15, 1799.
14. E. Piktel, L. Suprewics, J. Depciuch, S. Chmielewska, K. Sklodowki, T. Daniluk, G. Krol, P. Kolat-Brodecka, P. Bijark, A. Pajor-Swierzy, K. Fiedoruk, M. Parlinska-Wojtan, R. Bucki.

- Variied-shaped gold nanoparticles with nanogram killing efficiency as potential antimicrobial surface coatings for the medical devices. *Scientific Reports* (2021)11, 12546.
15. S.I. Ekonomou, S. Soe, A. Stratakos. An explorative study on the antimicrobial effects and mechanical properties of 3D printed PLA and TPU surfaces loaded with Ag and Cu against nosocomial and foodborne pathogens. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (2023).137, 105536.
16. CH. Gkanatsiou, K. Karamanoli, U. Menskissoglu-Spirou-di, C. Dendrinou-Samara. Composition effect of Cu-based nanoparticles on phytopathogenic bacteria. Antibacterial studies and phytotoxicity evaluation. *Polyhedron* (2019) 170, 15, 395-403.
17. D. Da Silva, A. Duran, A. Cabral, F. Fonseca, F. Bueno, D. Sosa. Questioning ZnO, Ag and Ag/ZnO nanoparticles as antimicrobial agents for textiles: Do they guarantee total protection against bacteria and SARS-CoV-2? *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology* (2022) 234, 112538.
18. L. Burlibasa, C. Chifiriuc, V. Lungu, E. Marius-Lungulescu, S. Mitrea, G. Sbarcea, A. Hermenean. Synthesis, physico-chemical characterization, antimicrobial activity and toxicological features for Ag-ZnO nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* (2020) 13, 4180-4197.
19. R.L. Liu, Y. Ren, J. Wang, Y. Wang, J. Jia, G Zhao, Preparation of Nb-doped TiO₂ films by sol-gel method and their dual-band electrochromic properties. *Ceramics International* (2021) 47, 22, 31834-31842
20. M. Lal, P. Sharma, C. Ram. Synthesis and photocatalytic potential of Nd-doped TiO₂ under UV and solar light irradiation using a sol-gel ultrasonication method. *Results in Materials* (2022) 15, 100308.



Materiales a partir de residuos agroindustriales de aguacate para la remoción de contaminantes en agua

Sayra Orozco¹, Jaime Espino¹, Michel Rivero²

¹ Posgrado en Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia – UNAM

sayra.orozco@umich.mx

mrivero@materiales.unam.mx

Resumen

La agroindustrialización del aguacate ha traído consigo grandes retos y uno de estos es el manejo integral de residuos de piel y semilla de aguacate. El aprovechamiento y la valorización de los subproductos de la piel y semilla de aguacate es factible para el desarrollo de productos, como por ejemplo, los bioadsorbentes. En este trabajo se recupera y recicla la semilla y piel de aguacate para el desarrollo de bioadsorbentes naturales (sin aditivos y de bajo consumo energético) y activados (empleando agentes activantes y altas temperaturas). Los bioadsorbentes sintetizados se aplicaron para la remoción de un colorante modelo (RdB), bajo condiciones óptimas. El empleo de bioadsorbentes a partir de piel y semilla de aguacate resultó eficaz para la remoción de rodamina B, alcanzando un 95 % con el bioadsorbente natural y con el activado, después de 240 min.

Palabras clave

Contaminantes emergentes; Salud; Remediación ambiental; Bioadsorbentes.

Industrialización del aguacate

El aguacate "*Persea americana*" es una fruta típica mexicana con propiedades nutricionales excepcionales. En 2023, la producción mundial de aguacate fue de 1.4 millones de toneladas con un mercado mundial de 16 mil millones de dólares, y se estima que crecerá a una tasa anual de 7.2 % hasta el 2030 [MAR, 2023]. México es el mayor productor de aguacate en el mundo, con 2.393 millones de toneladas [Shahbandeh, 2022] y el mayor centro de producción es Michoacán. En los últimos años, el aguacate se ha considerado como un superalimento debido a sus múltiples propiedades nutricionales. Para satisfacer las necesidades de los consumidores e incorporar este fruto

en los nuevos estilos de alimentación, la agroindustrialización de este fruto se ha expandido para el desarrollo de nuevos productos como guacamole, rebanadas de fruto congeladas, salsas, puré, deshidratado y aceite de aguacate, entre otros productos.

En el procesado del aguacate, las semillas y la piel se consideran subproductos de desecho y, por tanto, se descartan. De acuerdo con Rodríguez-Martínez y col. (2022), en 2019 se generaron alrededor de 2 millones de toneladas de semillas y piel de aguacate a nivel mundial. Esto hace necesaria la recuperación y valorización de estos subproductos, ya que de lo contrario podrían constituir una problemática de contaminación debida a una gestión inadecuada. En México, en el marco de la Ley para la Prevención y Gestión Integral de Residuos [LGPGIR, 2023] y de la Ley General de Economía Circular [LGEC, 2019], el aprovechamiento y la valorización de residuos de piel y semilla de aguacate constituyen una estrategia para la gestión integral de residuos, que aporta beneficios económicos y ambientales.

La semilla y la cáscara del aguacate representan un porcentaje significativo del fruto, de un 13-17 %, lo que equivale a una generación de 311 a 406 mil toneladas anuales, solo en México. La piel y semilla del aguacate contienen macromoléculas como polisacáridos, proteínas, lípidos, minerales y vitaminas, por lo que estos subproductos podrían ser aprovechados y valorizados para el desarrollo bioproductos como biocombustibles, aceites, bocadillos, productos farmacéuticos y biomateriales, como se esquematiza en la Figura 1.

Bioadsorbentes a partir de piel y semilla de aguacate

Por biomateriales nos referimos a aquellos materiales que son obtenidos a partir de recursos biomásicos, que pueden ser empleados como matrices o adsorbentes. Los adsorbentes derivados de biomasa se les denominan **bioadsorbentes**, que pueden o no ser activados por diferentes procesos químicos y térmicos. Los bioadsorbentes naturales son aquellos que mantienen las características superficiales, no involucran el uso de agentes activantes ni procesos térmicos a alta temperatura (mayores a 600 °C), por lo que resultan materiales de bajo costo. Por el contrario, en los bioadsorbentes activados se funcionaliza la superficie mediante procesos térmicos y químicos.

El desarrollo de bioadsorbentes a partir de semilla y piel de aguacate (u otros residuos como el mango) son una alternativa eficaz para la remoción de contaminantes orgánicos y metales pesados presentes en agua y suelo, así como para la remoción de gases no deseables en algunos sistemas. Los procesos de remoción de contaminantes se llevan a cabo mediante un proceso que se conoce como **adsorción/bioadsorción**.

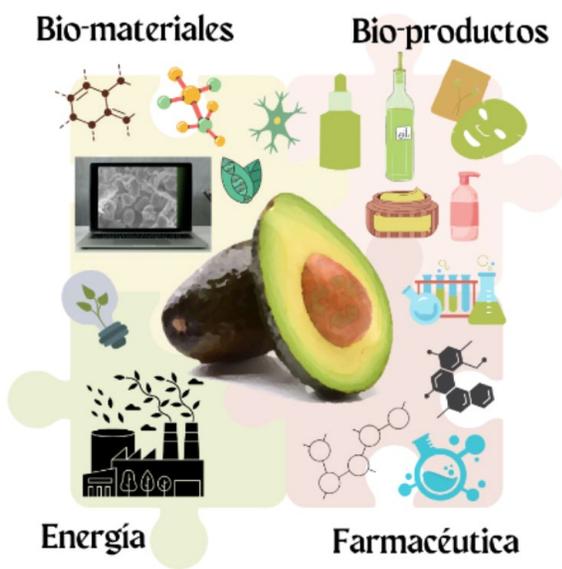


Figura 1. Aprovechamiento y valorización de la piel y semilla de aguacate

La adsorción y bioadsorción son procesos fisicoquímicos que involucran la transferencia de una molécula en fase líquida o gaseosa, llamado adsorbato, a la superficie de un sólido, conocido como *adsorbente*. De forma general, el proceso de adsorción en la remoción de un contaminante se basa en la unión del contaminante (colorantes, fármacos, entre otros) sobre el adsorbente (minerales como zeolita, carbón activado, sílice, alúmina, entre otros) o bioadsorbentes (microorganismos y recursos biomásicos), como se ilustra en la Figura 2. La eficacia del proceso de adsorción depende de las propiedades del adsorbente (tamaño y forma del poro, área superficial), del adsorbato (naturaleza, ionización/carga eléctrica del adsorbato), así como de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso (pH, temperatura, concentraciones de adsorbato y adsorbente). Adicionalmente, cuando en el efluente están presentes distintos tipos de adsorbatos, existirá una competencia entre ellos para adsorberse en el material. Es importante resaltar que el proceso de adsorción/bioadsorción solo **transfiere** el contaminante a otra fase (del agua contaminada al material adsorbente), sin que el contaminante sufra alguna modificación en su estructura química. Es decir, el problema de contaminación persiste en el adsorbente, que debe ser removido para un proceso posterior. En este caso, el adsorbente usado puede ser almacenado, puede recibir un tratamiento posterior (pirólisis), o bien ser reutilizado por varios ciclos, aunque el procesamiento final dependerá del tipo de contaminante en cuestión.

Para demostrar la eficacia de los bioadsorbentes en la remoción de contaminantes, a continuación, se describe de manera general el uso de un bioadsorbente natural y

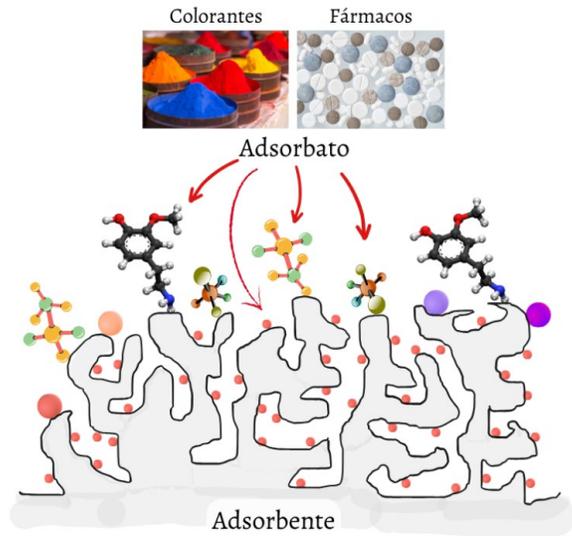


Figura 2. Proceso de adsorción/bioadsorción

activado derivado de residuos de aguacate para la remoción de un colorante modelo, Rodamina B (RdB).

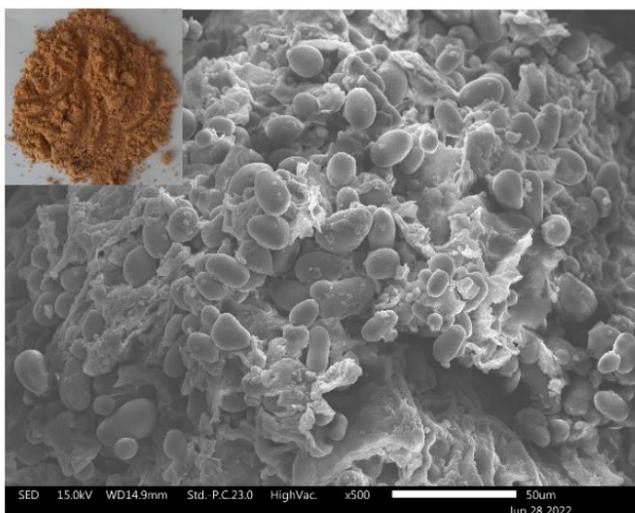
Bioadsorbentes para la remoción de contaminantes en agua

Los biomateriales derivados de residuos biomásicos poseen una gran variedad de grupos funcionales ($-OH$, $-C=O$, $-CO$), lo que facilita su uso como bioadsorbentes. Adicionalmente, con el uso de biomateriales transitamos hacia una economía circular, en la que residuos agrícolas son recolectados, recuperados, reciclados y valorizados, por lo que constituyen una alternativa económico-ambiental viable. Y si, además, los procesos se llevan a cabo a temperaturas bajas (menores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), se podría pensar en la incorporación de sistemas solares, que implican beneficios adicionales. Para estudiar el proceso de remoción de colorante mediante el proceso de bioadsorción se han desarrollado un bioadsorbente natural y uno activado, a partir de residuos de semilla y piel de aguacate. La semilla y la piel de aguacate fue recuperada y reciclada por procesos mecánicos y físicos para formar polvos con tamaño medio de partículas de

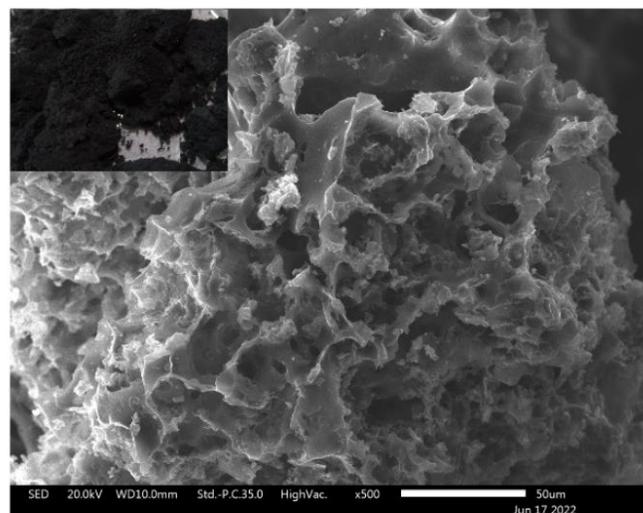
450 μm , y después fueron tratados por dos métodos para la síntesis del bioadsorbente natural (BAN) y activado (BAA).

Para el BAN, el polvo (la mezcla de la piel y semilla de aguacate) fue sometido a un proceso hidrotérmico en condiciones ácidas y a una temperatura de 35 °C, por 3 horas. Posteriormente, se secó a 50 °C por 24 horas. Como se observa en la Figura 3(a), el BAN tiene una morfología de esferas irregulares no porosas cuyas dimensiones oscilan entre 15 y 17 μm y un área superficial de 0.91 m^2/g . Por otro lado, el BAA fue sintetizado por un proceso pirolítico. El agente activante (ZnCl_2) fue añadido a la mezcla de polvo de piel y semilla de aguacate, la mezcla fue sometida a 650 °C por 3 horas en condiciones de vacío. El BAA es un material poroso (con tamaños de poro de varias decenas de nanómetros, como se observa en la Figura 3(b)) y su área superficial es de 620 m^2/g , es decir, tiene aproximadamente 680 veces el área del BAN. Cabe destacar que en solo 10 g de BAA se tendría un área equivalente a la de un campo de fútbol profesional.

Los bioadsorbentes BAN y BAA fueron empleados para la remoción del colorante Rodamina B (RdB), en condiciones experimentales óptimas [Orozco y col. 2023]. El colorante RdB es una molécula compleja, ampliamente utilizada en la industria textil y del teñido y es de carácter no biodegradable [Bazan-Wozniak y col., 2023]. En la Figura 4(a) se muestra la evolución del proceso de remoción de la RdB con una concentración inicial de 12 mg/L , para ambos bioadsorbentes. Se puede observar que después de 240 min. (4 h) se removió el 94.5 y 95.5 % del colorante presente en el agua para los bioadsorbentes BAN y BAA, respectivamente. En este caso, la RdB se adsorbe sobre la superficie de BAN por interacción electrostática de entre el grupo amino (NH_2^+) del colorante y los grupos hidroxilo (HO^-) presentes en los bioadsorbentes. Para BAA, el proceso de adsorción ocurre por las interacciones entre los grupos funcionales que están presentes en el BAA (hidroxilo -OH, carboxilo -COOH, carbonilo -C=O, éter -O-, amina -NH₂, lactona -O=C=O, quinona -C=O-, entre otros) y las formas ionizadas del colo-



(a)



(b)

Figura 3 Morfología de los materiales para remediación ambiental (a) BAN y (b) BAA

rante RdB (amino NH_2 y carboxilo $-\text{COOH}$). En este punto es importante resaltar que, aunque con ambos materiales se obtuvo una remoción similar, la curva de remoción en ambos casos es distinta. Para el BAN, el proceso de adsorción ocurre principalmente en la superficie externa del material y en los primeros 15 minutos se alcanza aproximadamente el 80 % de remoción. Para el BAA sólo se alcanza el 60%, que se puede atribuir a que el proceso de adsorción se lleva a cabo en la superficie interna (poros del material) y externa, afectando la dinámica de adsorción por los grandes retos en la transferencia del adsorbato hacia el adsorbente.

En la Figura 4(b) se presentan muestras del BAN antes (ver Fig. 4(b.1)) y después del proceso de adsorción (ver Fig. 4(b.2)). Como se puede observar, el BAN cambia de color de marrón a rojo, debido a las moléculas del colorante adsorbidas.

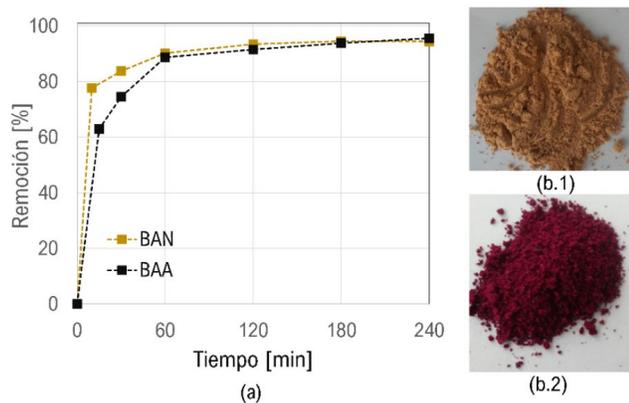


Figura 4. Perfiles de remoción por bioadsorción de la RdB sobre BAN y BAA, y (b) Comparación del BAN inicial y BAN usado

Comentarios finales

La recuperación y valorización de los subproductos resultantes del procesamiento del aguacate por enfoques sostenibles permiten convertir estos residuos en productos de alto valor, reduciendo su acumulación,

eliminación y problemas medioambientales. El reciclado de la semilla y la piel de aguacate es viable en términos económicos y ambientales. El uso de bioadsorbentes es un método eficaz para la remoción de contaminantes presentes en el agua. Estos contaminantes quedan atrapados en el bioadsorbente y estos pueden ser eliminados por procesos térmicos o químicos. El proceso de bioadsorción es una alternativa de bajo impacto ambiental debido a que en la síntesis de los bioadsorbentes se pueden integrar tecnologías renovables, lo que está en investigación actualmente.

Bibliografía

1. Market Analysis Report (2023) Avocado market size, share & trends analysis report and segment forecasts, 2023–2030. Disponible en <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fresh-avocado-market-report>
2. Shahbandeh M (2022) Global avocado production 2000–2020. Statista Research Department <https://www.statista.com/statistics/577455/world-avocado-production/>
3. Rodríguez-Martínez B, Román A, Eibes G, et al (2022) Potential and prospects for utilization of avocado by-products in integrated biorefineries. *Bioresour Technol* 364:128034. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128034>
4. Ley para la Prevención y Gestión Integral de Residuos, 2023. Disponible en <https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LGPGIR.pdf>
5. Ley General de Economía Circular, 2019. Disponible en https://www.senado.gob.mx/65/gaceta_del_senado/documento/101326
6. Orozco Sayra, Montiel Esteban, Espino Valencia Jaime, Guerra González Roberto, Chávez Parga María del Carmen, Apolinar Cortés José, Rivero Michel. 2023. Effective RhB dye removal using sustainable natural bioadsorbents synthesized from avocado seed and skin. *En revision: WATE-D-23-01491*
7. Bazan-Wozniak Aleksandra, Nosal-Wierciński Agnieszka, Yılmaz Selehattin, Pietrzak Robert. 2023. Low-rank coals as precursors of effective carbonaceous adsorbents for the removal of Rhodamine B. *Journal of Molecular Liquids* (389):122949 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122949>



Reciclaje de baterías de Ion-Li, una necesidad presente y futura

Karina Suárez Alcántara

Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM
Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701 Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta. C.P.
58190 Morelia, Michoacán. México
karina_suarez@materiales.unam.mx

Resumen

En los últimos años, se ha disparado la atención del litio (Li) como recurso natural en México. Esto es el resultado de la fuerte demanda del Li en las baterías de ion-Li, todo lo relativo a la electromovilidad (automóviles eléctricos) y a los recientes descubrimientos de depósitos de Li en México. En este trabajo se presentan datos relevantes del Li y de su principal uso como componente en las baterías de ion-Li. Sin embargo, más allá de su uso principal, se quiere alertar o hacer conciencia de la necesidad presente y futura del reciclaje del Li. Se abordan los principales retos para el reciclaje de baterías de Li. También se presenta un resumen de las principales técnicas disponibles hoy en día para el reciclaje de baterías de Li, así como algunos de sus pros y contras.

Palabras Clave

Reciclaje de baterías, baterías de ion-Li, sustentabilidad.

Primero que nada, **¿Que es el Litio?** El litio es un elemento químico (Li) que se creó durante los primeros minutos después del

Big-Bang. Fue identificado como un elemento químico en 1817 por los químicos suecos Johan August Arfwedson y Jöns Jacob Berzelius. Era como una versión más ligera que el sodio (Na), por lo que rápidamente se le identificó como un nuevo metal alcalino. Le llamaron litio (*litium* en sueco, *lithium* en inglés) por la raíz griega *lithos* que significa roca. La roca que contenía el litio fue sacada de una mina de la isla Utö, cerca de Estocolmo, Suecia.

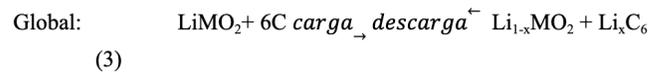
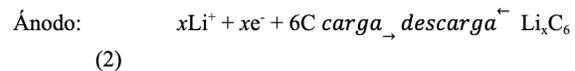
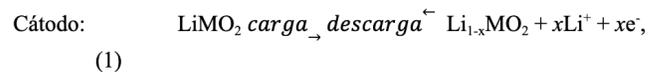
¿Qué son? Y ¿cómo funcionan las baterías de ion-Li?

Las baterías de ion-Li son dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía, aprovechan la movilidad e inserción reversible de iones Li^+ en distintos materiales. Son recargables y tienen la mayor densidad de energía en comparación con otro tipo de baterías. Esto quiere decir que almacenan mucha energía y son de poco peso; a diferencia, por ejemplo, de los acumuladores de plomo, que pesan mucho. Hoy en día, la tecnología está fuertemente ligada a las baterías de ion-Li. Los relojes inteligentes, juguetes, celulares, laptops, automóviles

eléctricos, etc., usan baterías de ion-Li. En la Figura 1 se muestra de forma esquemática el principio de operación de las baterías de ion-Li más comunes. Como cualquier sistema electroquímico, las baterías de ion-Li cuentan con un ánodo, un cátodo y un electrolito. El ánodo es una hoja de cobre recubierta de una mezcla de grafito y aditivos. El cátodo es una hoja de aluminio cubierta con materiales que contienen litio, como el LiCoO_2 (óxido de cobalto (III) litio), y aditivos. El electrolito está constituido de solventes orgánicos y LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio). El separador es un polímero no conductor eléctrico. El separador evita el contacto directo entre el ánodo y cátodo al interior de la batería, evita el corto circuito. En una forma muy resumida, el principio de operación de una batería de ion-Li es el siguiente: Durante la carga (circuito azul en la Fig. 1) hay que aplicar un cierto voltaje, es decir hay que conectar nuestra batería a la red eléctrica. Esto propicia un movimiento de electrones entre los colectores de corriente de cobre y aluminio, y simultáneamente, los iones Li^+ son desprendidos de un compuesto rico en

Li como el LiCoO_2 . El Li^+ se mueve a través del electrolito para llegar al otro electrodo (grafito) para intercalarse en él. Durante la descarga (circuito rosa en la Fig. 1), los iones Li^+ regresan al compuesto rico en Li. Durante este proceso los electrones regresan por el circuito externo, y hacen que nuestro aparato electrónico funcione. En este proceso se “libera” la energía que habíamos almacenado previamente durante la carga de la batería.

Las reacciones electroquímicas de carga y descarga de las baterías ion-Li más comunes son:



M = metales como cobalto (Co), níquel (Ni), manganeso (Mn), hierro (Fe), etc., x = contenido estequiométrico variable. Es necesario mencionar que hay una gran variedad de materiales y, por lo tanto, las reacciones electroquímicas particulares pueden variar.

Las baterías de ion-Li no son nuevas, ya tienen su historia

Las investigaciones en ciencia básica en materiales y electroquímica llevaron a que en 1979 se crearan las baterías de ion-Li. A tres investigadores, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino, se les atribuye la creación de las baterías de ion-Li. En 1991 Sony lanzó la batería de LiCoO_2 /grafito, lo que inició la industrialización y

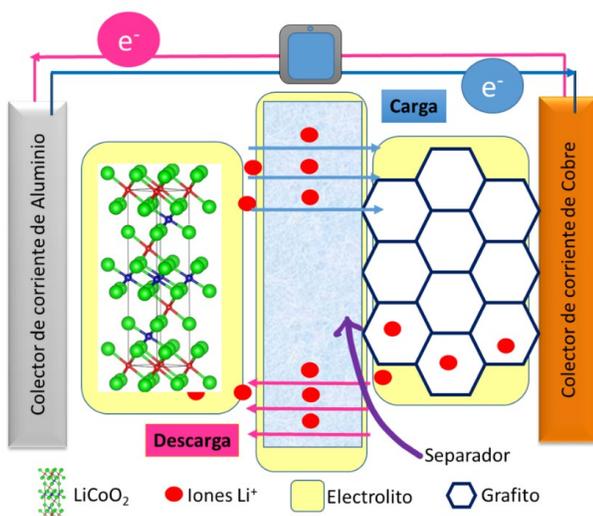


Figura 1. Representación esquemática de una batería de ion-Li

comercialización de este tipo de baterías. El número de baterías de ion-Li gastadas (de desecho) está creciendo desde ese entonces. En 2019, la Academia Sueca de Ciencias otorgó el premio Nobel de Química a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino.

En un principio, se puede pensar que usar baterías de ion-Li es más ecológico (por ser recargables) que las baterías desechables como las alcalinas. Sin embargo, el uso de baterías de ion-Li supone un problema medio ambiental grave: las baterías de ion-Li contienen materiales altamente contaminantes, que actualmente no se están reciclando. En el mejor de los casos, las baterías de ion-Li se confinan, en el peor de los casos, las baterías se van a los tiraderos, donde los componentes pueden generar una gran contaminación ambiental en la tierra, agua y aire.

Por otro lado, hay que tener en cuenta algunos datos importantes de la producción y uso de baterías de ion-Li [1] [2] [3]:

- Las baterías de ion-Li de desecho son consideradas como residuos peligrosos. Los materiales principales de las baterías de ion-Li son Li, metales pesados, solventes orgánicos y plásticos no reciclables. Una batería de ion-Li está compuesta aproximadamente por 5-20 % cobalto, 5-10 % níquel, 5-7 % litio, 15 % compuestos orgánicos (solventes y grafito) y 7 % plástico. La composición específica varía de acuerdo al fabricante.
- El mayor consumidor de los componentes de las baterías de ion-Li es China, por su puesto, en su papel como productor de baterías para todo el mundo.
- A la fecha, ningún tipo de baterías se fabrican en México.
- Durante el periodo 2015-2018 se observó un incremento anual del 24 % de la producción de baterías de ion-Li.
- Se espera un aumento de al menos 5 veces la producción en esta década (2020-2030), en particular por la llegada del automóvil eléctrico a baterías de ion-Li. Algunos estudios señalan incluso un incremento de 10 veces sobre la producción actual.
- El Li no se encuentra libre en la naturaleza, se encuentra principalmente en minerales o como sales de Li (en salmueras). Los lugares donde abunda el Li son: Salar de Atacama en Chile, Salar de Uyuni en Bolivia, además de China, Argentina, y Australia, principalmente.
- En México se localizaron yacimientos de litio en Sonora.
- Los procesos industriales en minas y salares usualmente se enfocan en producir Li_2CO_3 (carbonato de litio) para ser usado como materia prima en otras industrias, como la cerámica, farmacéutica y baterías. En el caso de baterías, se deben realizar procesos químicos a partir de Li_2CO_3 para producir óxidos de Li con Co, Mn o Fe (LiCoO_2 , LiMnO_2 , etc.).
- La vida útil de una batería de ion-Li es de entre 3 y 8 años, dependiendo de la aplicación y del grado de sustitución de la tecnología. Es decir, las baterías de ion-Li se desechan principalmente porque cambiamos nuestros aparatos, no porque dejen de funcionar propiamente. ¿Cada cuando cambias de celular?
- Al ritmo del consumo y el bajo nivel de reciclaje actual, se estima que las reservas mundiales de Li se agotarían aproximadamente para el 2050-2055.
- Se estima que solo el 3 % de las baterías de ion-Li se reciclan a nivel mundial.

- Actualmente, la mayoría de las baterías de ion-Li de desecho se confinan o se queman. Ambas opciones suponen contaminación ambiental de la tierra, agua y aire.
- Los contenidos de metales Li, Co y Ni en los desechos de baterías son más altos que en los minerales y sales de origen. Por lo que los desechos de baterías pueden ser una fuente atractiva de estos metales.
- Se estima que solamente el reciclaje de cobalto y níquel para la producción de nuevos cátodos llevaría al ahorro del 51.3 % en recursos naturales (minerales) y 45.3 % en combustibles fósiles.
- El reciclaje adecuado de las baterías de ion-Li está en desarrollo, aún no se ha encontrado un procedimiento industrial eficiente y barato.

Principales componentes de las baterías de ion-Li y retos de su reciclaje

Ánodo: El ánodo es una hoja de cobre recubierta con una mezcla de grafito, aglutinantes y electrolito, como materiales más comunes. Sin embargo, en baterías antiguas pueden existir otros materiales activos de electrodo que incluyen titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), aleaciones litio-silicio ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) o incluso Li masivo. Es decir, el reciclaje tiene que contemplar la posible mezcla de diferentes materiales. El cobre es un material comúnmente reciclable, pero en el caso de las baterías de ion-Li su reciclaje es complicado, debido a que las láminas de cobre son sumamente delgadas (más delgadas que una hoja de papel convencional) y se rompen fácilmente. Otro problema es que la mezcla de grafito y electrolito se queda pegado a la lámina de cobre. Para separar los componentes es necesario raspar,

moler, aplicar ultrasonido o quemar todo el residuo, lo que implica altos costos, uso de energía y contaminación para reciclar “un poco” de cobre. Por otro lado, como no se puede asegurar que todas las baterías de ion-Li que se someten a reciclaje estén totalmente descargadas, siempre existe Li residual en el ánodo. Este Li-residual, en términos prácticos, se pierde.

Cátodo: Actualmente, el cátodo consiste de una hoja delgada de aluminio que se recubre con una capa del material activo impregnado con el electrolito. Los materiales activos pueden ser fosfato de hierro litio (LiFePO_4), óxido de manganeso litio (LiMn_2O_4), óxido de níquel litio (LiNiO_2), fosfato de hierro litio (LiFePO_4) y óxido de cobalto litio (LiCoO_2). Siendo este último el material base por excelencia usado actualmente. Sin embargo, nuevos materiales con sustitución parcial del segundo metal se han propuesto, por ejemplo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [4], $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, o $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$. La lámina de aluminio recubierta con los materiales activos también es sumamente delgada y frágil. Esto dificulta una separación selectiva usando únicamente métodos mecánicos. Sucede que el cátodo se rompe, pero no se separan el Al y el material activo. Por este motivo es común la propuesta de usar solventes orgánicos, ácidos o bases para extraer de forma química iones de Li^+ , Co^{+2} , Co^{+3} , etc. La rentabilidad económica y ecológica de este método es cuestionable, por el uso de reactivos químicos y la generación de otros residuos. Es decir, no se deben de generar más residuos de los que se está tratando de reciclar. El LiCoO_2 es altamente tóxico, causa reacciones alérgicas en la piel y se sospecha de que pueda generar cáncer. El manejo de cobalto y sus iones debe ser especialmente delicado, pues son

altamente permeables en la piel, pueden causar lesiones en los pulmones y en el tracto gastrointestinal y son cancerígenos.

Electrolito: Los materiales de electrodo y el separador están impregnados de una mezcla de solventes orgánicos y de una sal de litio. Típicamente, el electrolito se compone de mezclas de solventes orgánicos (como carbonato de etileno, dimetil carbonato, etil-metil carbonato o dietil carbonato) con hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) o perclorato de litio (LiClO_4). El electrolito es flamable, presenta cierto grado de descomposición durante el uso de las baterías y es tóxico y altamente contaminante. El electrolito de las baterías usadas se puede recuperar por medio de tratamientos con otros solventes y/o vacío, lo que es también contaminante o necesita alto consumo de energía. La recuperación del solvente puede no suceder, es decir que simplemente “se deja evaporar” el solvente en la atmósfera. El LiPF_6 es altamente contaminante, corrosivo, al contacto con el agua produce ácido fluorhídrico (HF) y óxido de fósforo (V) (P_2O_5) cuando se quema. Por tanto, el electrolito de las baterías de ion-Li supone una importante fuente de contaminación del aire, aun cuando las baterías se sometan a reciclaje para recuperar metales valiosos desde el punto de vista industrial.

Separador: El separador normalmente está hecho de polímeros como fluoruro de polivinilideno (PVDF), polietileno (PE), polipropileno (PP) o composites. Este componente de las baterías de ion-Li es difícil de reciclar, pues se trata de una membrana sumamente delgada que se rompe fácilmente durante el desmantelamiento de las baterías y además queda contaminada por los componentes del cátodo, del ánodo y del electrolito.

Por lo que su destino comúnmente es, en el marco del reciclaje de baterías de ion-Li, la incineración. Actualmente se están desarrollando materiales más avanzados, por ejemplo, los composites de cerámicos conductores. Sin embargo, es probable que no superen el costo/beneficio de los separadores poliméricos.

Aglutinante: Los materiales activos se mantienen prensados a las delgadas hojas de cobre y aluminio por medio del uso de aglutinantes, el más común es el fluoruro de polivinilideno (PVDF).

Carga remanente: Es muy común que las baterías se desechen sin estar totalmente descargadas, esto provoca explosiones y fuegos durante el manejo y disposición de las baterías. El primer paso en el reciclaje de baterías de ion-Li debe ser realizar un proceso de descarga. Esto se hace por motivos de seguridad en los procesos siguientes, más que por recuperar algo de energía. El modo más simple de descargar una batería de ion-Li es poner los contactos de la batería en una solución de electrolitos fuertes (NaCl en agua).

Ensamblaje de las baterías

La estructura en capas de las baterías de ion-li es bastante flexible, esto permite el ensamblaje de las baterías en forma de rollos cilíndricos o prismáticos (rectangulares) de diferente tamaño, Fig. 2 (a). Los materiales activos están prensados en tiras de aluminio y cobre, que en conjunto con el separador se enrollan (Fig. 2 (b)-(e)). En el extremo más externo se hace el contacto eléctrico de la batería. El rollo de ánodo/separador/cátodo se encuentra protegido por una carcasa metálica y a su vez todo se encuentra dentro de una carcasa de plástico. En esta última

capa se encuentran las indicaciones de uso y disposición como desecho, además de la marca comercial. En la Figura 2 se presentan las partes de una batería de ion-Li, en el proceso de desguace con el objetivo de ser reciclada.

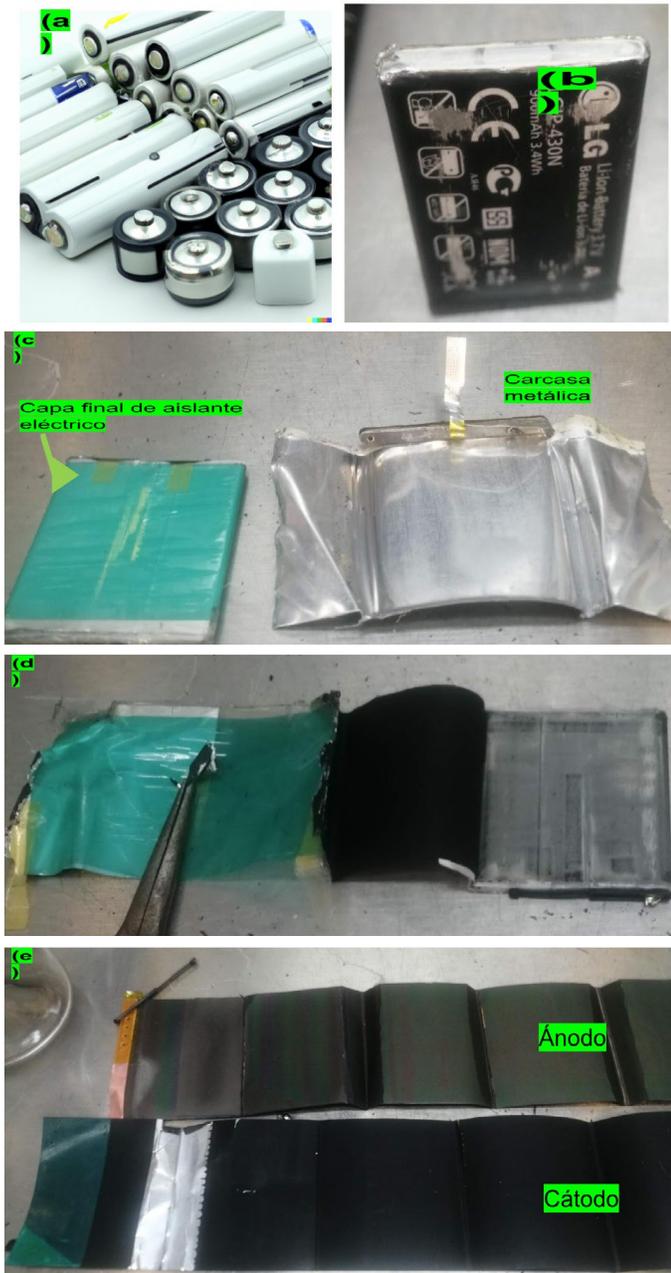


Figura 2. (a) Imagen de una batería de ion-Li generada con inteligencia artificial (DALL*E). (b) Batería de ion-Li de un teléfono celular de desecho. (c) Capa final de aislante eléctrico y carcasa metálica. (d) Inicio del rollo ánodo/separador/cátodo. (e) Ánodo y cátodo ya separados. (b)-(e) Fotos tomadas en el laboratorio 1 del IIM-Unidad Morelia.

El reciclaje de las baterías de ion-Li

En general, el reciclaje debe ser tanto económicamente rentable (debe generar ganancias) a la vez que debe ser amigable con el medio ambiente (no generar más residuos o necesitar gran consumo de energía). Así mismo, se deben recuperar tanto los materiales valiosos como aquellos que generan contaminación ambiental. En cuanto al reciclaje de baterías de ion-Li en específico existe poca investigación básica y pocas empresas privadas que han desarrollado sus propios procesos de reciclaje a nivel mundial. Esto último, en comparación con el número de investigaciones en nuevos materiales, aplicaciones y el nivel de comercialización de las baterías de ion-Li. Aunado a esto, el continuo avance en cuanto a materiales de electrodo hace que el reciclaje también se deba de adaptar, es decir, ir cambiando a medida del desarrollo de nuevos materiales de electrodo [5].

El reciclaje de baterías de ion-Li es un proceso complejo que involucra diversos pasos físicos, químicos o biológicos, dependientes o independientes entre sí. Algunos de ellos pueden ser realizados con ayuda de maquinaria especializada, pero también existen procesos manuales. El primer paso, después de la clasificación de baterías y la eliminación de carga residual, es remover la carcasa plástica y metálica que protege a los componentes electroquímicos. Esto se puede realizar de forma manual (desmantelar batería por batería) o bien de forma mecanizada en donde las baterías son fragmentadas en molinos especializados, y posteriormente tamizadas para separar los componentes plásticos, metálicos y polvos (Fig. 3).



Figura 3. Productos del proceso de obtención de polvos del ánodo y cátodo de baterías de ion-Li en el IIM-Unidad Morelia. (a) y (b) ánodos y cátodos cortados manualmente. (c) y (d) polvos de materiales electroactivos recuperados del ánodo y cátodo.

Aquí es necesario hacer un paréntesis y hablar del reciclaje de otro tipo de baterías. Entre las baterías ampliamente utilizadas y recicladas son los acumuladores de plomo (las baterías de los carros) y las baterías alcalinas. El proceso de reciclaje de baterías de plomo está bastante bien estandarizado y es usado a nivel industrial, muchas veces promovido por las mismas empresas que fabrican los acumuladores, talleres automotrices y a veces hasta el talachero de la esquina. El desguace puede ser manual o mecanizado, separando las placas de plomo (Pb) para ser re-fundidas en nuevas placas de Pb. Hay que tener cuidado con el ácido que estas baterías contienen y no contaminar el ambiente con Pb residual. El ácido se debe neutralizar. El proceso de reciclaje de este tipo de baterías es sencillo debido a que la estructura de las baterías de Pb es sencilla y masiva (son grandes bloques de Pb). Es decir hay una diferencia abismal en comparación con las baterías de ion-Li en cuanto a estructura y tamaño de los componentes. En cuanto a las baterías alcalinas, estas normalmente se muelen y son tamizadas para separar plástico y el metal de la carcasa. El material (polvo) remanente está

constituido de zinc (Zn), manganeso (Mn) y potasio (K); elementos que pueden ser usados como abono de cultivos como el maíz. O bien pueden ser separados químicamente y ser usados en otras industrias. Esto quiere decir que hay diferentes objetivos y avances tecnológicos para el reciclaje de los distintos tipos de baterías.

Para el caso de las baterías de ion Li, la recuperación se centra en el Li, Co y Ni. En segundo lugar está la recuperación de grafito (C). La idea principal es separar esos elementos, concentrarlos y finalmente purificarlos para ser reutilizados en nuevas baterías. La Tabla 1 presenta los principales procesos físicos, químicos y biológicos usados o propuestos para ser usados en el reciclaje de baterías de ion-Li. Es de notar que recientemente se ha propuesto el uso de ciertas bacterias para realizar la disolución, oxidación y captura selectiva de los metales como Fe, Co o Ni. Las desventajas de este proceso es que es lento y al final hay que pirolizar (quemar) la biomasa para quedarse con escoria rica en Fe, Co o Ni.

Regulaciones e infraestructura para el reciclaje en México

Hasta donde se investigó, México no cuenta con una normatividad específica para el reciclaje de basura electrónica, incluidas las baterías de ion-Li [6] [7]. Se encontraron normas que clasifican a las baterías de ion-Li como residuos de manejo especial y que estas deben ser confinadas en instalaciones adecuadas. Cabe mencionarse que el confinamiento no resuelve problemas de contaminación ni genera beneficios económicos por el aprovechamiento de los residuos. Por otro lado, sí está surgiendo un mercado (informal) para la compra de basura electrónica en México. Los mayores pro-

<i>Físicos</i>	<i>Químicos</i>	<i>Biológicos</i>
Separación manual de los componentes. Por ejemplo: separación de carcasas de plástico y metálicas.	Ataque (disolución) con ácidos o bases. Preferentemente se utilizan ácidos fuertes (H ₂ SO ₄ o HCl) con o sin presencia de otros aditivos como el peróxido de hidrógeno. También existe la disolución con álcalis fuertes. Una alternativa es el uso de ácidos naturales como el cítrico, que además de disolver, encapsulan los metales de interés Co y Ni.	Uso de bacterias y/u hongos que "comen" a los metales, es decir los concentran. Posterior pirolisis.
Separación mecánica: molienda mecánica de los componentes de interés (primordialmente el cátodo) y posterior tamizaje (en tamices vibratorios).	Extracción con agentes lixiviantes, coagulantes o secuestrantes * de iones metálicos y tratamientos posteriores como la calcinación o pirolisis. * Algunos de estos materiales son selectivos a iones metálicos y están comercialmente disponibles.	
Tratamiento térmico: Después de la molienda u otros procesos, el material resultante se puede pirolizar para eliminar todos los compuestos orgánicos y quedar con escoria rica en Co y Ni. Pero no de Li, pues se pierde en este proceso. Este proceso es caro por el consumo de energía.	Precipitación química: Se refiere a la adición de reactivos químicos para la formación de precipitados del material de interés, por ejemplo agregar CO _{3(aq)} ⁻² al Li _(aq) ⁺ para formar Li ₂ CO _{3(s)} . Esto supone añadir el costo de los reactivos químicos y la generación de algunos desechos.	
Agitación y/o ultrasonido: Después de agregar, agua, ácidos, bases o solventes (procesos químicos), la mezcla se somete a agitación y/o ultrasonido para mejorar la separación de los componentes activos de las láminas de Cu y Al. Este paso puede ser seguido de tratamiento químico, electroquímico o biológico.	Procesos electroquímicos: En muchos casos, los procesos electroquímicos pueden reducir en gran medida la generación de desechos, como en el electro-refinado de metales o la electrodiálisis. Estos procesos tienen asociado el costo de la energía eléctrica necesaria para realizar los procesos electroquímicos, pero se compensa por la eficiencia de los procesos.	

Tabla 1. Procesos físicos, químicos y biológicos usados o propuestos para ser usados en el reciclaje de baterías de ion-Li.

blemas identificados en ambos puntos son la inexistencia del confinamiento adecuado para todo el volumen de residuos generados, así como la falta de regulación de las pequeñas empresas de reciclaje formales o informales. Las soluciones son transversales, pues involucran invertir en estudios de ciencia básica para generar procesos productivos de reciclaje, así como una legislación específica en el tema que regule dichos procesos.

Perspectivas

La demanda de baterías ion-Li crecerá exponencialmente en la próxima década, esto va a generar una alta demanda metales como Li, Co, Ni, Cu y Al. Por otro lado, las baterías de ion-Li constituyen un nuevo problema medioambiental, son necesarios procesos de reciclaje económicamente y medioambientalmente viables. El reciclaje de baterías de ion-Li es un proceso difícil que involucra

muchos retos. Las investigaciones básicas y aplicadas son todavía insuficientes para resolver el problema. Es necesario tomar acción en el asunto y se deben de implementar investigaciones básicas y aplicadas para el reciclaje de baterías de ion-Li.

Agradecimientos

Se agradece al proyecto UNAM-DGAPA-PA-PIIT [IN200122] Nano-confinamiento de materiales de almacenamiento de hidrógeno.

Referencias

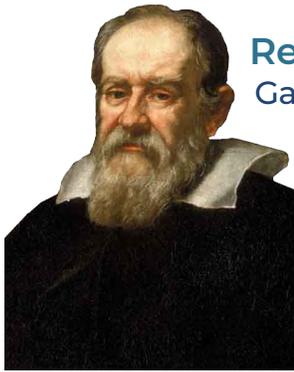
- [1] https://bacanoralithium.com/sonora_lithium_project/default.aspx.
- [2] P. Greim, A.A. Solomon, C. Breyer, Assessment of lithium criticality in the global energy transition and addressing policy gaps in transportation, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18402-y>.
- [3] J. Ordoñez, E.J. Gago, A. Girard, Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60 (2016) 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.
- [4] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- [5] S.J. Gao, W.F. Liu, D.J. Fu, X.G. Liu, Research progress on recovering the components of spent Li-ion batteries, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 37 (2022) 435–460. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60605-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60605-X).
- [6] https://foroconsultivo.org.mx/INCYTU/documentos/Completa/INCYTU_18-008.pdf.
- [7] https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/300512/Gu_a_para_el_consumo_sustentable_de_pilas.pdf.



Los Calculadores

José Luis Álvarez García

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM
Universidad Nacional Autónoma de México,
Coyoacán 04510, Ciudad de México, México
josel.alvarezgarcia@gmail.com



Resumen

Galileo Galilei funda la cinemática clásica; la funda en contra de la física aristotélica y este proceso tiene una larga historia. Comienza con las teorías aristotélicas que trataban de explicar el movimiento de los

Figura 1. Galileo Galilei. cuerpos, en particular la caída de los graves y el lanzamiento de proyectiles. Estas explicaciones jamás convencieron a los especialistas y a partir del siglo II a.n.e. aparecen críticas contra las explicaciones aristotélicas. Estas críticas cobran gran importancia y autonomía durante la Edad Media y el Renacimiento y constituirán el telón de fondo del derrumbamiento de la física aristotélica y la creación de la cinemática galileana. Parte fundamental de este largo proceso es la obra de los Calculadores del Merton College de la Universidad de Oxford en el siglo XIV.

Introducción

La cinemática clásica que funda Galileo (Fig. 1), y que es una de las bases de la gran síntesis newtoniana, tiene una larga his-

toria. El primer estudio sistemático sobre el movimiento de los cuerpos es debido a Aristóteles (Fig. 2) en el siglo IV a.n.e. Para el filósofo griego existían cuatro tipos de cambio o movimiento: cualitativo, cuantitativo, substancial y local. El

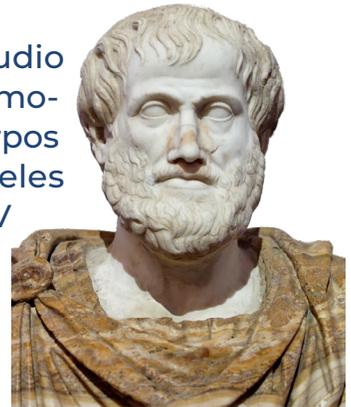


Figura 2. Aristóteles tipo de *movimiento local*, concretamente la caída de los cuerpos y el lanzamiento de proyectiles, es estudiado por Aristóteles, pero sus explicaciones jamás convencieron a los especialistas. Y son las críticas hechas como alternativas a las teorías aristotélicas sobre este tipo de cambio las que cobraron una gran importancia y autonomía durante la Edad Media y el Renacimiento y constituyen el telón de fondo del derrumbamiento de la física aristotélica y la creación de la cinemática que construye Galileo.

Las críticas a las explicaciones aristotélicas sobre el movimiento local aparecen desde el siglo II a.n.e. con Hiparco de Nicea (Fig. 3) y se continúan con Filopón de Alejandría

(Fig. 4) en el siglo VI. Con la Caída del Imperio Romano de Occidente en el siglo V, todo el tesoro del conocimiento clásico se traslada a Oriente. Y es en los centros de cultura y desarrollo del mundo musulmán donde se preservó y desarrolló dicho conocimiento, para retornar a Europa alrededor del siglo XI. Es la época en que el saber de la Antigüedad clásica comienza a ser recuperado por el Occidente europeo. Textos completos de Aristóteles, Platón, Galeno, Hipócrates, Euclides, Eratóstenes, Arquímedes, Apolonio, Hiparco y otros constituyen los materiales de estudio de las escuelas catedralicias, como la Escuela de Chartres (Fig. 5) y la Escuela de Notre Dame, que alcanzan su esplendor en el siglo XII y son el antecedente inmediato de las primeras universidades, que son Bolonia, Oxford y París (Fig. 6). La Universidad de Bolonia, que es la madre de todas las universidades, destaca por sus estudios de medicina y jurisprudencia, mientras que Oxford y París toman a la filosofía como su principal objeto de estudio, concentrándose en la física, metafísica y dialéctica aristotélicas.



Figura 3. Hiparco de Nicea.

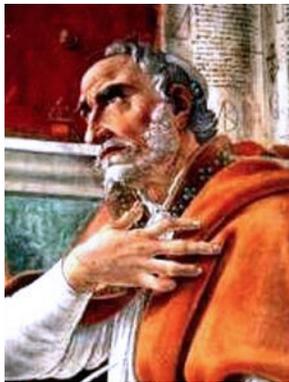


Figura 4. Filopón.

Ahora bien, todo el conocimiento de la Antigüedad clásica que comienza a ser recuperado a finales del siglo XI por Europa, vía los textos árabes donde los musulmanes habían vertido los trabajos de



Figura 5. Escuela de Chartres.



Figura 6. Universidades de Bolonia, Oxford y París.

los sabios griegos, tiene que adecuarse al dogma cristiano. La renovación del estudio de la naturaleza, el desarrollo de la instrucción de los laicos, el interés de disciplinas profanas como el derecho y la medicina hacen que los lazos existentes entre la ciencia sagrada y las artes profanas se vuelvan lo suficientemente laxos como para que estas últimas comiencen a emanciparse y ya no se las cultiva únicamente para comprender mejor la sacra pagina. El gusto por la dialéctica misma se hace más vivo, lo suficiente como para que su aplicación al dogma se vuelva inquietante. Asistimos en la historia, con diversos personajes y lenguajes, a la lucha entre la fe y la razón.

Tanto en Oxford como en París, reaparece un interés por el estudio de las matemáticas y los fenómenos de la naturaleza. Aristóteles pasa a ser la figura dominante en estas dos universidades. Textos completos del filósofo griego son estudiados, principalmente su física, metafísica y dialéctica para intentar dar base racional al dogma cristiano, conformando la tradición de la escolástica. Sin embargo, al mismo tiempo hay que adecuar la filosofía aristotélica al dogma cristiano. Este proceso es muy general y complejo, pero en lo que se refiere a las teorías aristotélicas sobre el movimiento local, esto es, la física aristotélica, está la estricta separación entre física y matemáticas, pues no deben mezclarse, pues son dos géneros diferentes. Pero, por otro lado, en este proceso de recuperación de la sabiduría antigua por parte de Occidente reaparece un interés por el estudio de las matemáticas y los fenómenos de la naturaleza, de tal manera que la estricta separación mencionada comienza a debilitarse.

La Universidad de Oxford

Aparecen personajes en las universidades de Oxford y París interesados en el estudio de las matemáticas y los fenómenos de la naturaleza. En la Universidad de Oxford están Robert Grosseteste (1175-1253) (Fig. 7) y Roger Bacon (1214-1294) (Fig. 8), figuras importantísimas como antecedentes del inicio del estudio combinado de ambas disciplinas.



Figura 7. Robert Grosseteste. Figura 8. Roger Bacon.

A pesar de lo sorprendente de las obras de Grosseteste y Bacon en el terreno científico –y para no caer en anacronismos– hay que dejar claro que su interés por la ciencia era esencialmente teológico. Para ellos, el conocimiento científico, junto con la revelación, solo formaba parte de una sapiencia destinada totalmente a la contemplación, la experiencia y el servicio de Dios. Es la época en que la lógica, la física, las matemáticas y la filosofía eran “siervas de la teología”.

Otra figura fundamental y de gran influencia en este periodo es William de Occam (1287-1347) (Fig. 9), también en Oxford. Principal representante del nominalismo, la propuesta filosófica de Occam es un empirismo epistemológico, el cual le lleva a plantear una crítica radical a todo elemento innecesario de cualquier doctrina filosófica. Este elemento metodológico de su filosofía es conocido como “navaja de Occam”. Talento logicista y filósofo, Occam fue ante

todo un teólogo profundo. Desde su punto de vista el mundo dependía totalmente de la insondable voluntad de Dios, quien, mediante su absoluto poder, podría haber hecho las cosas de un modo distinto al existente. De este razonamiento se infería que todas las cosas existentes son contingentes, esto es, podrían haber sido hechas de otra manera o no haber sido hechas del todo. Como consecuencia fundamental de la teoría del conocimiento que construye Occam se tiene que la base de todo conocimiento es el conocimiento intuitivo de los objetos singulares; el conocimiento abstracto que se añade a todo conocimiento intuitivo no supone ninguna operación del entendimiento para la formación del concepto que se tiene de un objeto singular.



Figura 9. William de Occam.

La incertidumbre generada por el nominalismo provocó que se reforzara y alentara la formulación de explicaciones probables y plausibles para los fenómenos físicos. Este tal vez fue el factor esencial que llevó a

algunos escolásticos a evitar el compromiso sobre la validez de los principios científicos y la cognoscibilidad de correlaciones causales. En sus exposiciones científicas, los fenómenos físicos contingentes eran analizados en forma hipotética. Al hacer hincapié en el rigor lógico y al no formular afirmaciones en torno a implicaciones existenciales, Occam puede haber alentado, en Oxford y París, una tendencia que inducía a imaginar todo tipo de posibilidades -e incluso aparentes absurdos- sin tomar en consideración su realidad física o posible aplicación. El signo característico de este

enfoque era la frase *secundum imaginationem*, (“de acuerdo con la imaginación”). En ningún lado era esta tendencia más evidente que en los tratados y análisis referidos a las posibles maneras en que era dable concebir las variaciones de las intensidades de las cualidades o movimientos. En los problemas físicos hipotéticos e imaginarios planteados en estas circunstancias, podían introducirse, casi a voluntad, variantes inobservables y distinciones formales, porque no era posible postular que las conclusiones alcanzadas fueran un reflejo de la realidad física o aplicable a ella.

Grosseteste, Bacon, y principalmente Occam, constituyen un antecedente fundamental en la obra de los eruditos del Merton College de la Universidad de Oxford y pensadores de la Universidad de París. En estos dos lugares se continuará con la actitud epistemológica de ir disolviendo las barreras entre la física y las matemáticas impuestas por la filosofía aristotélica. En la Universidad de Oxford en la obra de *los Calculatores* (Fig. 10), y en la Universidad de París en la obra de Jean Buridan, Nicole de Oresme y Alberto de Sajonia (Fig. 11). Ambos grupos están en la misma tradición de investigación y harán avanzar los estudios sobre el movimiento y constituyen un antecedente fundamental de la cinemática que construye Galileo.



Figura 10. Los Calculatores del Merton College de Oxford.



Figura 11. Jean Buridan, Nicole de Oresme y Alberto de Sajonia.

Los Calculatores

Los Calculatores fueron un grupo de pensadores del Merton College de la Universidad de Oxford que trabajaron durante la primera mitad del siglo XIV, antes de la Peste Negra (1348-49). El grupo estuvo compuesto por Thomas Bradwardine, William Heytesbury, Richard Swineshead y John Dumbleton. De todos ellos, es de Bradwardine y su obra del que se conoce más; nace alrededor de 1290, realiza sus estudios en Oxford, donde es maestro de teología en el año 1323 y prorector de la universidad en 1325. Capellán y confesor del rey Eduardo III, muere a causa de la Peste Negra en 1349. Escribió una *Geometría especulativa*, un *Tratado del continuo* y un *Libro de las proporciones*. Heytesbury (1313-1372) escribe *Reglas para resolver los sofismas*. Swineshead (siglo XIV) escribe un *Libro de cálculos*. Dumbleton (siglo XIV) es uno de los primeros que propone que las cualidades o formas de la física aristotélica se pueden expresar geoméricamente.

El campo de investigación de estos pensadores es amplio, pero en particular se dedican (junto con los de la Universidad de París) al estudio de tres temas: el problema de la variación de las formas, el del infinito y el del movimiento local.

Hay que recordar, brevemente, que Aristóteles estaba interesado en el fenómeno del cambio o movimiento en la naturaleza. Para él existían cuatro tipos de movimiento: cualitativo, cuantitativo, sustancial y local. El estudio de este último tipo de cambio o movimiento es el que consideraron los sabios medievales y es el que heredó la mecánica clásica, vía Galileo, Newton, etc. La física aristotélica en este último sentido es una física de cualidades y en ella no se pueden, ni deben, mezclarse física y matemáticas, pues son géneros diferentes. La filosofía aristotélica en general es la que domina al interior de las universidades de la Baja Edad Media (del siglo XI al XV, aproximadamente).

El problema de la variación de las formas puede presentarse de la siguiente manera: ciertas cualidades o formas aumentan o disminuyen; así, por ejemplo, el calor y la velocidad. La noción de intensidad se encuentra presente, con más o menos claridad, tras la de variación cualitativa. Atendiendo a esto se elabora un determinado número de conceptos expresados por un vocabulario especial, cuyos principales términos son los siguientes: *latitudo*, o conjunto de grados de una “forma” que aumenta,

disminuye o permanece estable; *intensio*, *remissio*: aumento, disminución, y, como es posible representarlos gráficamente, se los traducirá como “creciente” y “decreciente”. Más aún, la “*latitud*” puede ser constante o “uniforme” (*uniformis*), variada o “disforme” (*difformis*), y, además, “uniformemente disforme”, “disformemente disforme”, etc. Los problemas de variación planteados de ese modo llevan a los *Calculatores*, y concretamente a Swineshead, a introducir razonamientos que, desarrollados modernamente, equivaldrían a series infinitas. Este último autor, sin embargo, está lejos de poderlo plantear así. Pero la variación de las formas puede también expresarse geoméricamente. John Dumbleton es uno de los primeros en pensar en ello (junto con los eruditos de la Universidad de París, quienes harán progresar ese método). El método consiste esencialmente en lo siguiente: trazan dos ejes rectangulares, uno de los cuales (la abscisa) se llamará “longitud” y el otro (la ordenada) “latitud”. De este modo es posible representar, por ejemplo, la variación de una velocidad: la longitud corresponde al tiempo; la latitud a la intensidad de esa velocidad; su crecimiento (*intensio*) se representará, por consiguiente, mediante una línea ascendente; su disminución (*remissio*), por una línea descendente. No se trata de ninguna manera de una primera forma de la geometría analítica. Lo que intentan estos eruditos ante todo es dar una representación intuitiva y de una manera cualitativa, y no piensan, de ninguna manera, en hacer corresponder recíprocamente una curva y una ecuación; además no hay ninguna cuantificación numérica. El aumento de la cualidad es simplemente hecho visible bajo el aspecto de una línea, que permite formar un razonamiento geométrico.

La cuestión del infinito también representó otro de los temas de estudio de los *Calculatores*. Por un lado, para los geómetras, estaba la naturaleza del espacio y la conmensurabilidad, y, para los físicos, la infinitud del tiempo y la finitud del espacio en el cosmos aristotélico.

El otro tema es el del movimiento local. Recordemos que estos eruditos medievales utilizaban en sus estudios del movimiento la teoría del impetus, desarrollada por Juan Filopón en el siglo VI, siguiendo un concepto desarrollado por Hiparco de Nicea en el siglo II a.n.e. Era una teoría desarrollada para explicar el movimiento de proyectiles que la física aristotélica no explicaba satisfactoriamente. El *impetus* o *fuerza impresa* era una *cualidad* que el motor imprimía al móvil para causar su movimiento. Esta cualidad era de naturaleza perecedera y por lo tanto el movimiento no podía permanecer indefinidamente. Era una explicación alternativa a las que Aristóteles daba al fenómeno de lanzamiento de proyectiles. Sin embargo, tal explicación era hecha desde el interior de la propia filosofía aristotélica.

Los *Calculatores* o mertonianos manejaban definiciones de movimientos con rapidez uniforme y uniformemente acelerado, en los términos que mencionamos anteriormente. También aparece la definición de velocidad instantánea, casi exactamente igual a la utilizada por Galileo tres siglos más tarde. La famosa “regla mertoniana” o “teorema de la velocidad media” fue establecida ahí y es considerada generalmente como la más simple y primordial contribución a la física por parte de la ciencia medieval.

Ahora bien, para no caer en una posición anacrónica, hay que darnos cuenta de cuál era el contexto en que se daban estas ideas.

Si bien es cierto que hay una tendencia entre los pensadores de la Baja Edad Media a utilizar las matemáticas en sus estudios, prevalecía el principio aristotélico de no mezclar los géneros de la física y las matemáticas; tales estudios eran más que nada *ejercicios lógicos* y no se aplicaban a ningún fenómeno físico en particular. (Algo que sí comenzarán a hacer los pensadores en el siguiente siglo, como Tartaglia y Leonardo da Vinci, entre otros).

La finalidad de todos estos desarrollos era explicar mejor y darle una base racional al dogma cristiano, que era el propósito principal de la escolástica; por eso se decía que “la filosofía era la sierva de la teología”. Incluso, por ejemplo, se caían en temas que -para nosotros- resultan absurdos; se hablaba de cuestiones teológicas en términos de “cálculo”. Se razonaba en Oxford “de un amor a Dios y de un amor al prójimo que disminuyen ambos en progresión geométrica de razón $\frac{1}{2}$ ”; o se preguntaban si la intensidad del pecado podía adquirirse de un modo uniformemente disforme. Se tendía pues a incluir en la teología las matemáticas como hacían con la gramática y la lógica.

En sus estudios sobre la variación de las formas, los Calculatores desarrollaron un vocabulario cinemático cuya influencia en Galileo es claramente distinguible. Un resumen de estos conceptos es el siguiente:

- Movimiento (*motu*): concuerda con la noción actual de movimiento, aunque también llegó a ser empleado como rapidez, o en el sentido laxo de la palabra, velocidad (sin implicaciones vectoriales).
- Velocidad (*velocitas*): Rapidez o velocidad. Lo destacado aquí es que no se define como la razón de dos cantidades distintas, aunque es considerado como capaz de ser cuantificado.
- Cualidad o intensidad de movimiento (*qualitas motus, intensio motus, intensio velocitatis*): Se refiere a la velocidad sin tomar en cuenta su duración en el tiempo o lo largo de un intervalo dado.
- Cantidad de movimiento o velocidad total (*quantitas motus, quantitas totalis velocitatis*): Se refiere a la velocidad sobre un intervalo de tiempo, medida a través de la distancia atravesada en ese tiempo.
- Grado de movimiento o velocidad (*gradus motus, gradus velocitatis*): Se refiere a la forma numérica de designar la magnitud de la cualidad o intensidad del movimiento. Para el caso de un movimiento no uniforme se refiere a la magnitud de la velocidad instantánea.
- Velocidad instantánea (*velocitas instantanea*): Velocidad en la cual un punto en movimiento se movería en un cierto instante de manera uniforme.
- Latitud de movimiento o de velocidad (*latitudo motus, latitudo velocitas*): Se refiere a los incrementos positivos o negativos de la velocidad.
- Movimiento o velocidad uniforme (*motus uniformis*): Coincide con la definición actual de rapidez uniforme.
- Intensificación y remisión del movimiento (*intensio et remissio motus*): Si se está hablando de un incremento de la velocidad se refiere a la aceleración. Aunque en otro contexto también se podía entender como el grado de intensidad.
- Movimiento uniformemente disforme (*motus uniformiter difformis*): coincide con la actual aceleración uniforme.
- Movimiento disformemente disforme (*motus uniformiter difformiter difformis*): Dependiendo del autor bajo consideración puede significar aceleración uniformemente cambiante, es decir, un movimiento en el cual hay incrementos

de aceleración iguales en cualquier periodo de tiempo. Aunque también podría significar el movimiento en el cual en cualesquiera dos periodos sucesivos de tiempo la proporción de los excesos de velocidad es constante.

Queda muy claro que el tema del movimiento local fue de gran interés para los mertonianos. Sin embargo, todos sus estudios fueron hechos como *ejercicios lógicos* y, en esta época, nunca fueron aplicados a ningún fenómeno natural.

La regla mertoniana de la velocidad media

La importancia de este teorema radica en el hecho de que si se supone la caída de un cuerpo (movimiento en la naturaleza) como un movimiento uniformemente acelerado, se obtiene la ley de la caída libre. Esto, desde luego, no era realizado por los mertonianos. El salto de aplicar estos estudios a fenómenos naturales será efectuado por Galileo y algunos de sus antecesores. Un enunciado de este teorema es el siguiente:

“Un cuerpo que se mueve uniformemente adquiriendo o perdiendo un determinado incremento [de rapidez] recorrerá en algún tiempo dado una distancia completamente igual a aquella que debería recorrer si se estuviera moviendo con rapidez uniforme durante el mismo tiempo con el grado medio [de velocidad].”

Las siguientes figuras son distintas representaciones gráficas del teorema de la velocidad media. La figura (d) es la figura básica en la que se pueden descomponer todas las demás.

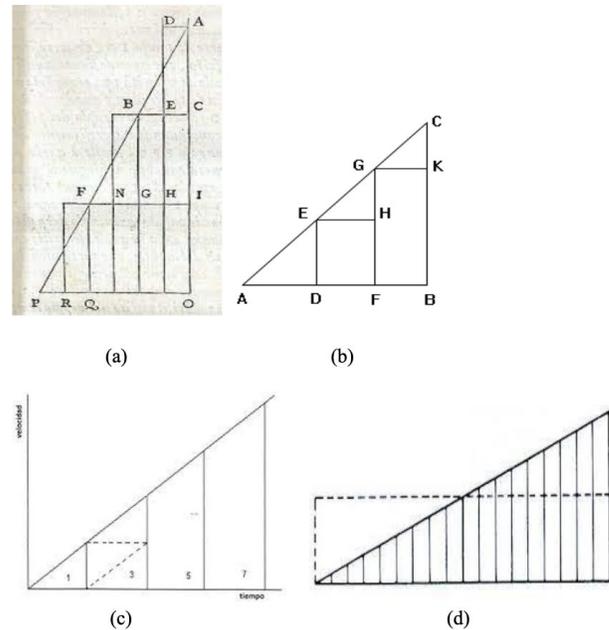


Figura 12. Representaciones gráficas del teorema de la velocidad media.

Utilizando la nomenclatura y los términos que empleaban los mertonianos, tenemos que en la figura (c) la longitud (abscisa) representa el tiempo, y la latitud (ordenada) representa la velocidad. La variación de la velocidad (en este caso aumento) corresponde al término *intensio*. No hay ninguna consideración numérica (darle valores numéricos al tiempo y los correspondientes valores de la velocidad), solo hay una comparación geométrica entre las áreas de los trapecios.

Si observamos todas las figuras y consideramos que el área bajo la recta representa la distancia recorrida por el cuerpo con movimiento uniformemente acelerado en intervalos iguales de tiempo, vemos en la figura (c) que el área del primer intervalo es igual a 1, luego el área del segundo trapecio es igual a 3, el área del tercer trapecio es 5, etc. Así, la distancia recorrida por un cuerpo que se mueve variando uniformemente su velocidad (aceleración constante), varía según

los números impares (1,3,5,7, etc.). Tenemos entonces que el ejercicio lógico respecto a la distancia recorrida por un cuerpo que se mueve variando su velocidad de manera uniforme en iguales intervalos de tiempo varía de acuerdo con los números impares (1,3,5,7, etc.). Este tipo de movimiento los mertonianos no lo refieren a ningún fenómeno de la naturaleza en particular.

La difusión de la regla mertoniana pasó a la Universidad de París, donde pensadores como Jean Buridan (discípulo de Occam), Nicole de Oresme y Alberto de Sajonia harán avanzar el método en sus estudios sobre el movimiento.

Conclusión

Por un lado, están los ejercicios lógicos realizados por mertonianos y parisinos sobre los diversos tipos de movimiento que ellos definen; por el otro, están las teorías alternativas a las aristotélicas para explicar el movimiento local, en particular la caída de los cuerpos y el lanzamiento de proyectiles (fenómenos que ocurren en la naturaleza). Estas teorías están basadas en el concepto de *impetus*, que es planteado por Hiparco de Nicea en el siglo II a.n.e. y cuyos estudios se desarrollan a lo largo de la Edad Media y el Renacimiento, adquiriendo gran importancia y autonomía y constituyen el telón de fondo de la caída de la física aristotélica y la creación de la cinemática que construye Galileo.

Estas dos posiciones filosóficas (estudios lógicos del movimiento y estudio de fenómenos de la naturaleza), se combinan en la epistemología galileana, la cual consiste en aplicar los estudios del movimiento uniformemente acelerado al movimiento de la caída de los cuerpos. Esta actitud de mez-

clar física y matemáticas, que reaparece en la Universidad de Oxford y que se continúa con los Calculadores del Merton College y los eruditos de la Universidad de París, irá demoliendo las barreras que imponía la doctrina aristotélica de no mezclar los distintos géneros de la física y las matemáticas.

Esta actitud de empezar a relacionar los estudios sobre el movimiento definidos por los Calculadores y los fenómenos naturales aparece en algunos estudiosos anteriores a Galileo, como Juan de Celaya y Domingo de Soto, incluso en personajes ya muy próximos al físico pisano como Tartaglia y Leonardo da Vinci, así como los propios maestros de Galileo como Bonamico, Benedetti y Guidobaldo del Monte. La diferencia estriba en que los estudios de todos estos personajes son apenas balbuceos para construir una nueva cinemática del movimiento. Galileo, entre muchas otras cosas, se percató de la asombrosa concordancia que hay entre las matemáticas y los fenómenos de la naturaleza. En la obra de Galileo (al igual que en la de Kepler) se cumple cabalmente el sueño pitagórico de encontrar regularidades matemáticas en la naturaleza. Sueño que había sido continuado por Platón y Arquímedes, y había sido interrumpido por la doctrina aristotélica de no mezclar géneros.

La Revolución Científica de los siglos XVI y XVII se da en dos frentes del conocimiento: la física del movimiento y la cosmología. Galileo participa en ambos. En el frente de la física del movimiento funda una cinemática acorde con la noción de una Tierra en movimiento.

En resumen: con la Revolución Científica se sustituye la física aristotélica por la galileana, que culminará en la gran síntesis

newtoniana; la matematización de la física; la existencia del vacío; el modelo heliocéntrico del Universo sustituye al modelo geocéntrico; el espacio físico (cualquier cosa que esto sea) se sustituye por el espacio euclidiano; los objetos físicos se sustituyen por los objetos geométricos; se construye el principio de la inercia; el movimiento pasa de ser un proceso a un estado de los cuerpos. En todos estos logros es fundamental la aportación de Galileo Galilei. Y en la obra del físico pisano es fundamental la obra de los Calculadores del Merton College de la Universidad de Oxford.

Bibliografía

1. Ingemar Düring, *Aristóteles*, Universidad nacional Autónoma de México, México (1987).
2. Johannes Hemleben, *Galileo*, Biblioteca Salvat, Barcelona (1988).
3. George Sarton, *Ciencia Antigua y Civilización Moderna*, Breviarios del Fondo de Cultura Económica, México (1960).
4. Jean Jolivet, Historia de la Filosofía, Vol.4, *La filosofía medieval en Occidente*, Siglo XXI Editores, España (1974).



El fascinante mundo de los catalizadores heterogéneos: Descubriendo los sitios activos, el lugar donde suceden las reacciones

Daniel G. Araiza y Rodolfo Zanella

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, México
rodolfo.zanella@icat.unam.mx

Resumen

La catálisis heterogénea busca modificar la rapidez con la que suceden las reacciones químicas, utilizando materiales sólidos. Comprender la forma en la que estos materiales controlan y regulan las reacciones químicas en su superficie es uno de los mayores desafíos en la investigación que se realiza en esta disciplina. La clave para comprender estos procesos son los sitios activos, ya que son el lugar en donde se llevan a cabo las reacciones químicas. En el caso de los catalizadores compuestos por nanopartículas metálicas y bimetálicas soportadas, la cantidad de sitios activos depende de parámetros como el tamaño y forma de la partícula, su composición y estructura cristalina, así como del tipo de soporte. Explorar y comprender los sitios activos y su evolución en función del tiempo de reacción es esencial para el diseño y desarrollo de catalizadores más eficientes, selectivos y durables. No obstante, la identificación de los sitios activos conlleva retos como caracterizar los catalizadores sólidos

en condiciones de operación (*in-situ*), es decir, en presencia de la mezcla reaccionante. Además de la descripción de los sitios activos y su localización en los catalizadores metálicos soportados, en esta contribución se describen algunas técnicas de caracterización útiles para identificarlos.

Palabras clave

Catálisis heterogénea, sitio activo, nanopartículas, metales, óxidos

Las reacciones químicas son procesos en los cuales la materia se transforma, por ejemplo, el oxígeno que inhalamos reacciona dentro del cuerpo, cumple su función (producir energía) y exhalamos dióxido de carbono, un compuesto diferente al oxígeno. La catálisis heterogénea es una rama de la química que se enfoca en modificar la rapidez con la que suceden las reacciones químicas, orientadas hacia la obtención de productos específicos de una manera eficiente, utilizando (casi siempre) la superficie de materiales sólidos llamados

catalizadores heterogéneos. Además de la rapidez (también llamada actividad) los catalizadores se caracterizan por ser selectivos (hacia la obtención de un producto en específico) y estables (que cumplan su función por periodos largos de tiempo). Estos a su vez se destacan por su versatilidad y amplio uso en diversas industrias, desde la petroquímica hasta la producción de fármacos, pasando por el abatimiento de la contaminación del aire y del agua, así como en la generación y transformación de energía. De hecho, más del 85 % de todos los combustibles y productos químicos se producen a través de procesos catalíticos (es decir, reacciones químicas donde se utilizan catalizadores heterogéneos)¹. En este marco, la comprensión de la forma en que estos materiales sólidos controlan y regulan las reacciones químicas en su superficie es, en la actualidad, uno de los mayores retos en la investigación fundamental en la catálisis heterogénea.

Pero, ¿te has preguntado cómo es posible que una pequeña cantidad de un material sólido pueda impactar tanto en una reacción química? Los sitios activos son la clave para estos procesos. Estas regiones específicas muy pequeñas en la superficie del catalizador son el lugar en donde interaccionan los reactivos con el catalizador, ya que permiten la adsorción de las moléculas reactantes y facilitan la formación de nuevos enlaces químicos necesarios para la transformación de las sustancias. En otras palabras, las superficies catalíticas interaccionan con los reactantes en fase líquida o gaseosa y promueven la generación de productos².

Los sitios activos pueden variar en su naturaleza, composición y estructura. Pueden ser átomos, defectos en la estructura

cristalina de las partículas presentes en el catalizador, las interfases que se forman entre las partículas y el material en que se encuentran soportadas, los grupos funcionales unidos a la superficie del catalizador, entre otros, Figura 1. Cada tipo de sitio activo puede tener un papel crucial en la actividad y selectividad de las reacciones químicas, así como en la estabilidad del catalizador.



Figura 1. Diferentes sitios activos y el efecto que tiene el soporte, así como la composición, morfología y tamaño de las nanopartículas, en los catalizadores heterogéneos soportados. Adaptado de Wang y colaboradores³.

Muchos de los catalizadores heterogéneos están constituidos por nanopartículas metálicas o bimetálicas soportadas en sólidos (óxidos, fases de carbono, fosfuros, nitruros, sulfuros, etc.) que pueden o no ser porosos. El tamaño extremadamente pequeño de estas partículas (un cabello humano tiene un grosor de 10 mil nanómetros) y sus propiedades únicas, les otorgan ventajas significativas sobre los materiales convencionales (también denominados de bulto) en términos de actividad y selectividad. Sin embargo, cuando se emplean nanopartículas soportadas sobre algún material, surge una pregunta fundamental: ¿cómo varía la proporción de sitios activos en función del tamaño de la nanopartícula? La respuesta es sencilla: el tamaño de la nanopartícula tiene un impacto directo en la proporción de sitios activos.

A medida que se reduce el tamaño de la nanopartícula, la superficie expuesta se incrementa (Figura 2(a)) y, por lo tanto, la proporción de átomos en la superficie aumenta en comparación con los átomos en el interior. Al seguir disminuyendo el tamaño, se llegará un punto en el cual habrá una mayor proporción de átomos en la superficie en relación con los átomos totales de la partícula³ (Figura 2(b)).

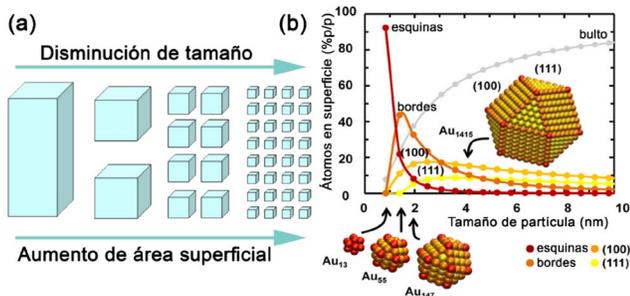


Figura 2. (a) Esquema en donde se observa que, al disminuir el tamaño de un cubo rectangular, conservando la masa, se aumenta el área superficial. (b) Fracción de átomos en superficie de una nanopartícula de oro en forma de cubo octaédrico en función de su tamaño a la nanoescala (Código de colores de átomos de oro: amarillo (planos (111)), naranja (planos (001)), ocre (bordes), rojo (esquinas), gris (bulto)). Adaptado de Zhu y colaboradores⁴.

Como resultado, asumiendo que los sitios activos provienen todos de la superficie, una partícula más pequeña tendrá una mayor cantidad de sitios activos en relación con su tamaño total y tenderá a exhibir una mayor eficiencia catalítica en comparación con sus contrapartes más grandes. Lo anterior ya que, en un caso ideal, cada sitio activo propiciaría que las moléculas se adsorban y reaccionen, incrementando la tasa de conversión en la reacción catalítica.

Sin embargo, es importante mencionar que la relación entre el tamaño de las nanopartículas y la proporción de los sitios activos puede no ser lineal, ya que, a escala nanométrica surgen, además, fenómenos cuánticos y efectos de superficie que pueden afectar

la actividad de las partículas, es decir, modificando la naturaleza y proporción de los sitios activos. En este sentido, los átomos en la superficie de las partículas presentan distintas actividades en función de su posición, por ejemplo, los átomos en los bordes o las esquinas de las partículas (que tienen un menor número de coordinación son generalmente más activos que los átomos en las superficies o caras planas de las mismas. Figura 3) 5. Cabe recordar que, el número de coordinación de un átomo en una nanopartícula es el número de átomos vecinos que están en contacto directo con él.

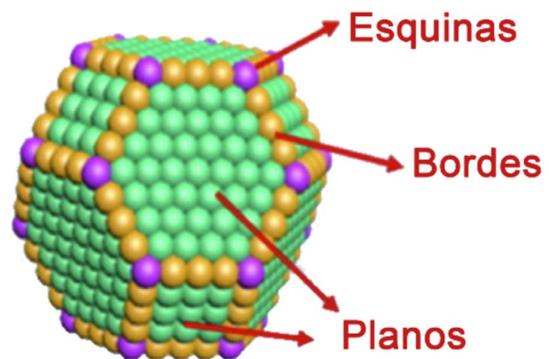


Figura 3. Esquema de una nanopartícula identificando la posición de los átomos con diferente coordinación. Adaptado de Peng y colaboradores⁶.

Además del tamaño, la forma de la nanopartícula también puede afectar la proporción y actividad de los sitios activos (Figura 4a). Las nanopartículas con formas truncadas o estructuras porosas proporcionan mayor área superficial en comparación con las partículas esféricas simples. Mayor área superficial incrementa la presencia de átomos expuestos, lo que resulta en mayor proporción de sitios activos en relación con el tamaño total de la nanopartícula (Figura 4b).

Asimismo, la composición y la estructura cristalina de la nanopartícula también desempeñan un papel importante en la efectividad de los sitios activos. Diferen-

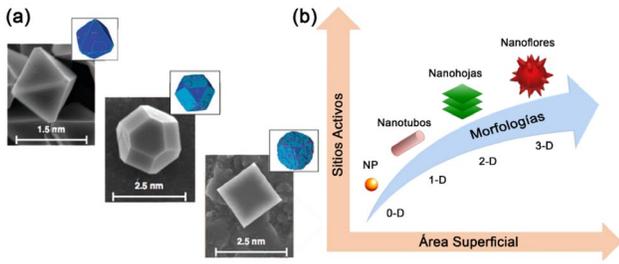


Figura 4. (a) Diferentes morfologías de nanopartículas y su distribución de átomos superficiales en bordes, esquinas y planos. Adaptado de Umemura y colaboradores⁷. (b) Relación entre el área superficial, la morfología y la proporción de sitios activos en diferentes nanopartículas. Adaptado de Gibi y colaboradores⁸.

tes nanopartículas metálicas u otro tipo de materiales utilizados como catalizadores heterogéneos pueden presentar propiedades catalíticas específicas. Al seleccionar cuidadosamente la composición y tipo de mezclado de las nanopartículas bimetálicas, es posible mejorar la proporción de sitios activos y optimizar su actividad catalítica (Figura 5a). Un aspecto adicional que debe considerarse es que, en el caso de soportes porosos, el tamaño de los poros en los que se depositan las fases activas puede influir en la proporción de sitios activos o la accesibilidad de los reactivos a estos (Figura 5b).

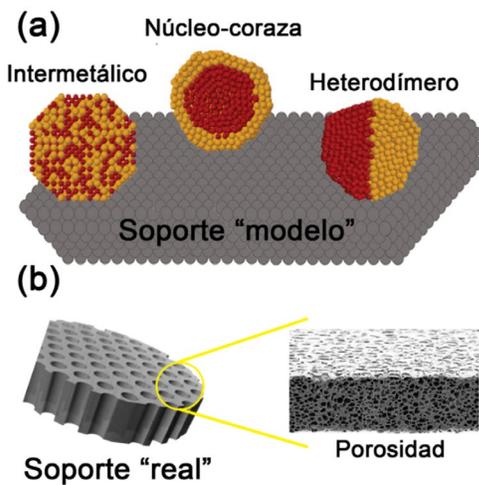


Figura 5. (a) Esquema de los diferentes patrones de mezclado de nanopartículas bimetálicas soportadas. Adaptado de Ferrando y colaboradores⁹. (b) Imagen de un soporte catalítico poroso.

Cuanto mayor sea la proporción de sitios activos en un material catalítico, mayor será la eficiencia del catalizador, y esta se puede incrementar de varias maneras. Una de ellas es mediante el diseño y la preparación del catalizador. Varios grupos de investigación trabajan en el desarrollo de técnicas y procesos que maximizan la exposición de los sitios activos en la superficie del catalizador. Esto implica controlar el tamaño, la forma y la distribución de las partículas catalíticas para lograr una mayor cantidad de sitios activos. Además, se pueden utilizar métodos de modificación de la superficie del catalizador para mejorar la proporción de los sitios activos. En resumen, cuantos más sitios activos estén disponibles, mayor será la rapidez de reacción y menor la cantidad de catalizador necesario para lograr la conversión o selectividad deseada (Figura 6).

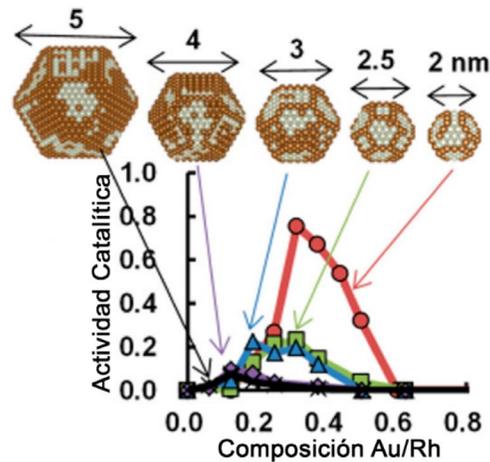


Figura 6. Actividad catalítica en la reacción de oxidación de NO de catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas de AuRh. El rendimiento se presenta en función del tamaño y composición bimetálica de la nanopartícula. Adaptado de Jinnouchi y colaboradores¹⁰.

Adicionalmente, la proporción de sitios activos también puede variar durante el ciclo de vida del catalizador. Durante el uso continuo, algunos sitios activos pueden perder su actividad debido a la acumulación de productos de reacción o contaminantes en

la superficie, cambios en el tamaño y forma de las nanopartículas, entre otros (Figura 7). Por lo tanto, el diseño de nanopartículas estables y la implementación de métodos de regeneración efectivos son esenciales para mantener una alta proporción de sitios activos durante la vida útil del catalizador.

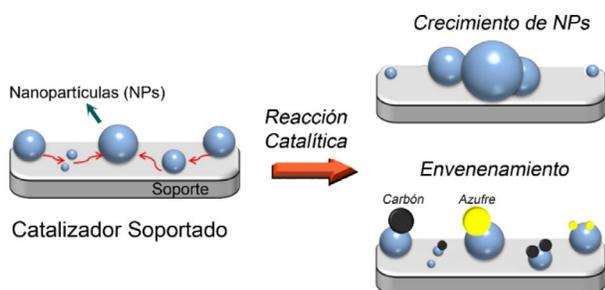


Figura 7. Cambios que experimentan las nanopartículas soportadas al ser empleadas como catalizadores durante las reacciones químicas. Adaptado de Yentekakis y colaboradores¹.

Así, explorar y comprender los sitios activos y su evolución en la catálisis heterogénea es esencial para el diseño y desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos. Sin embargo, la identificación de los sitios activos también implica retos, ya que los enfoques convencionales no son capaces de revelar la estructura real de los catalizadores, debido a que la caracterización de estos típicamente solo se lleva a cabo antes y/o después de la reacción. La falta de tal información cuando el catalizador está reaccionando ha limitado la elucidación de los sitios activos y la comprensión de los mecanismos catalíticos y, por tanto, el desarrollo de catalizadores con mejores actividades, selectividades y estabildades. En la actualidad, la comunidad científica trabaja arduamente para estudiar los sitios activos durante la reacción catalítica (es decir, en presencia de los reactivos ya sea en fase líquida o gaseosa), utilizando técnicas de caracterización avanzadas como la microscopía electrónica de transmisión de alta

resolución ambiental, las espectroscopias de infrarrojo, ultravioleta-visible y Raman, así como experimentos con luz sincrotrón como son la absorción o difracción de rayos X (Figura 8).

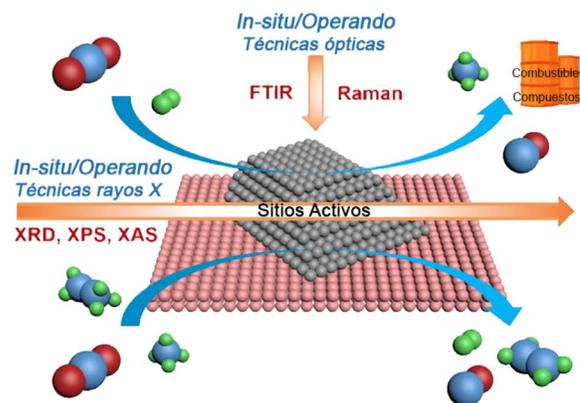


Figura 8. Esquema de las técnicas *in-situ/operando* que se utilizan para identificar la evolución de los sitios activos en catalizadores heterogéneos sólidos. Adaptado de Feng y colaboradores¹².

El estudio de los catalizadores heterogéneos mediante estas técnicas cobra relevancia, ya que, cuando los catalizadores están operando, las nanopartículas bimetálicas pueden experimentar cambios en la composición de su superficie, resultando en la segregación de uno de los componentes de la misma¹³, cambios en los estados de oxidación de uno o ambos metales¹⁴, aleación o desaleación de los metales, entre otros efectos¹⁵. Sin embargo, estos fenómenos aún no han sido totalmente entendidos y correlacionados con factores intrínsecos, como lo son el tamaño, la composición y la estructura de las nanopartículas, y con factores extrínsecos, o agentes externos, como la temperatura, los líquidos o gases de reacción y el soporte. Estos cambios resultan en la formación de estructuras superficiales, que son diferentes de aquellas de las nanopartículas inicialmente sintetizadas y son, de hecho, muchas veces los responsables de la actividad catalítica observada. Por lo tanto, es de suma

importancia entender qué parámetros y propiedades rigen estas transformaciones.

La elucidación de los sitios activos en el caso de los catalizadores bimetálicos generalmente resulta muy compleja debido a¹⁶: (i) la composición elemental de la superficie de las partículas, (ii) la modificación de propiedades geométricas y electrónicas, (iii) el tipo de soporte utilizado y (iv) la dinámica estructural (modificación de la morfología) bajo condiciones de reacción.

Por otro lado, la actividad catalítica de las superficies frecuentemente se adapta al ambiente de reacción (composición del gas o del líquido reactante, temperatura y presión) y las fases activas verdaderas solo pueden ser creadas y observadas cuando la reacción se está llevando a cabo¹⁷. Como mencionó acertadamente M. Boudart¹⁸: "Un catalizador es una estructura compleja y resistente en el espacio y en el tiempo. Un material catalítico toma vida al estar en contacto con los reactivos... un catalizador entendido como un objeto muerto o como una estructura fija es un modelo equivocado de lo que es un ciclo catalítico". Es decir, los catalizadores son entidades dinámicas que cambian no solo durante cada ciclo catalítico, sino también en una escala más larga de tiempo, a través de transformaciones de fase, restructuración de la superficie y crecimiento de partícula^{16,17,19}.

La comprensión de este tipo de materiales dinámicos y dependientes del medio que los rodea, hace necesario combinar estudios *in-situ* durante la operación real del catalizador con medidas simultáneas de actividad/selectividad (técnicas operando), para evaluar simultáneamente la estructura de los sitios activos del catalizador y la ac-

tividad/selectividad catalítica, así como el modelado teórico de estos fenómenos. Si bien en catalizadores monometálicos pueden ocurrir cambios en estructura y estado de oxidación, estos pueden ser mucho más importantes en el caso de partículas bimetálicas soportadas, en las que también puede existir la segregación preferencial de uno de los metales en la superficie que, además, puede variar en función de la atmósfera y de la temperatura de reacción, además, varios modelos teóricos han confirmado que el soporte puede ser fundamental para inducir la segregación preferencial de uno de los metales constituyentes de las nanopartículas bimetálicas, creando sitios únicos en la interfaz metal-soporte²⁰.

El grupo de Catálisis y Procesos de Superficie, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM, se ha enfocado desde hace algunos años en el estudio de las modificaciones que sufren las partículas monometálicas y bimetálicas soportadas en óxidos, cuando son utilizados como catalizadores para reacciones de abatimiento de la contaminación del aire, así como en la producción y purificación de combustibles limpios y sustentables como el hidrógeno. El uso de técnicas de caracterización en presencia de los reactantes y productos (es decir cuando los catalizadores están reaccionando) nos ha permitido elucidar y cuantificar los sitios activos presentes en el catalizador, pero principalmente, desarrollar materiales más eficientes y durables.

Conclusión

Los avances en la comprensión de los sitios activos están revolucionando la catálisis heterogénea. Los progresos en la síntesis de materiales catalíticos, la comprensión de los mecanismos de reacción y el desarrollo de

técnicas de caracterización sofisticadas que sean capaces de analizar a los catalizadores cuando se encuentran reaccionando están impulsando la optimización de la proporción de sitios activos en los catalizadores.

Maximizar la cantidad de sitios activos en la superficie del catalizador, así como la regeneración efectiva durante el ciclo de vida, es fundamental para lograr una mayor velocidad de reacción y por tanto para mejorar la eficiencia de las reacciones químicas. A través de la optimización del tamaño, la forma, la composición y la elección del tipo de soporte, es posible aumentar la proporción de sitios activos y mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores. Comprender y controlar estos factores es crucial para optimizar el diseño y la funcionalidad de los catalizadores heterogéneos sólidos en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas.

Explorar la naturaleza y funcionamiento de los sitios activos nos abre las puertas a un mundo de posibilidades para hacer la catálisis más eficiente y sostenible. Estos conocimientos permiten el diseño de catalizadores mejor adaptados para aplicaciones específicas, como la producción de energía limpia, la síntesis de productos químicos, la purificación del aire, entre muchas otras.

Referencias

1 G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44, 2636–2639.
2 S. Zhang, L. Nguyen, Y. Zhu, S. Zhan, C.-K. (Frank) Tsung and F. (Feng) Tao, *Acc Chem Res*, 2013, 46, 1731–1739.
3 C. Wang, Z. Wang, S. Mao, Z. Chen and Y. Wang, *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43, 928–955.
4 W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson and S. Sun, *J Am Chem Soc*, 2013, 135, 16833–6.

5 T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard and J. K. Nørskov, *Top Catal*, 2007, 44, 15–26.
6 X. Peng, X. Chen, Y. Zhou, F. Sun, T. Zhang, L. Zheng, L. Jiang and X. Wang, *J Catal*, 2022, 408, 98–108.
7 A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka and S. Kitagawa, *J Am Chem Soc*, 2011, 133, 15506–15513.
8 C. Gibi, C.-H. Liu, S. C. Barton and J. J. Wu, *Nanomaterials*, 2022, 12, 3930.
9 R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem Rev*, 2008, 108, 845–910.
10 R. Jinnouchi and R. Asahi, *J Phys Chem Lett*, 2017, 8, 4279–4283.
11 I. V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, S. Kampouri, M. J. Taylor, G. Kyriakou and R. M. Lambert, *Appl Catal B*, 2016, 192, 357–364.
12 K. Feng, Y. Wang, M. Guo, J. Zhang, Z. Li, T. Deng, Z. Zhang and B. Yan, *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 62, 153–171.
13 S. Dai, Y. You, S. Zhang, W. Cai, M. Xu, L. Xie, R. Wu, G. W. Graham and X. Pan, *Nat Commun*, 2017, 8, 204.
14 X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.-Y. Mou and J.-F. Lee, *J Catal*, 2011, 278, 288–296.
15 H. Nassiri, K.-E. Lee, Y. Hu, R. E. Hayes, R. W. J. Scott and N. Semagina, *J Catal*, 2017, 352, 649–656.
16 K. Föttinger and G. Rupprechter, *Acc Chem Res*, 2014, 47, 3071–3079.
17 M. A. Bañares, *Advanced Materials*, 2011, 23, 5293–5301.
18 M. Boudart, in *Combinatorial Catalysis and High Throughput Catalyst Design and Testing*, eds. E. G. Derouane, F. Lemos, A. Corma and F. R. Ribeiro, Springer Dordrecht, 1st edn., 2000, pp. 459–465.
19 P. A. Crozier and T. W. Hansen, *MRS Bull*, 2015, 40, 38–45.
20 G. Guisbiers, S. Mejia-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, R. L. Whetten and M. José-Yacamán, *Nano Lett*, 2014, 14, 6718–6726.



Óxidos cerámicos basados en ceria (CeO_2): materiales catalíticos con aplicación en la oxidación de hollín

W.N. Téllez-Salazar¹, L. G. Cuéllar-Herrera², J. A. Raya-Colín², C. Carrera-Figueiras³,
J. Ortiz-Landeros^{2*}

¹Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería Química Industrial, UPALM-Zacatenco, Avenida IPN S/N, Ciudad de México, CP 07738, México

²Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, UPALM-Zacatenco, Avenida IPN S/N, Ciudad de México, CP 07738, México

³Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Campus de Ciencias Exactas e Ingenierías, Periférico Norte, Km. 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, 97203, Mérida, Yucatán, México

* jortizla@ipn.mx

Palabras Clave

Catalizadores; CeO_2 ; Combustión de Hollín; Análisis Termogravimétrico; Catálisis Ambiental.

Resumen

El hollín es un contaminante carbonoso particulado producto de la combustión incompleta o pirólisis de materiales orgánicos, entre ellos, los combustibles fósiles. La emisión de hollín proveniente de motores diésel provoca severos daños al ambiente y a la salud, tales como dolor de cabeza, irritación ocular y de la piel, afecciones cardíacas e incluso cáncer pulmonar. Esto se debe a su composición química y reducido tamaño de partícula, que facilita su ingreso al cuerpo humano. Entre las diferentes tecnologías enfocadas a resolver esta pro-

blemática, los óxidos cerámicos basados en ceria han presentado un buen desempeño catalítico para disminuir la temperatura de combustión del hollín proveniente de los motores diésel y de este modo constituyen una alternativa para mitigar su emisión al ambiente; lo anterior, al promover la oxidación de esta sustancia contaminante a la temperatura de los gases de escape. Este artículo ofrece al lector no especializado en ciencia de materiales, una visión general de este pertinente tema de investigación mediante un caso de estudio. Específicamente, se describe brevemente la síntesis química de óxidos de ceria dopados con Sm y co-dopados con Sm y Ca. Estos óxidos fueron posteriormente impregnados con una fase activa de Mn y Co, utilizando el método de descomposición térmica. El

mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de hollín lo presentó el sistema ternario Ce-Sm-Ca impregnado con cobalto, obteniéndose una T50 de 378 °C, que permite considerarlo un material prometededor para ser utilizado como catalizador en la combustión de hollín a baja temperatura.

Introducción

El hollín y su formación

El hollín es un material particulado sumamente nocivo para la salud y el ambiente, está conformado principalmente por un núcleo carbonoso con pequeñas cantidades de sólidos inorgánicos y otras especies químicas adsorbidas. El material particulado se genera debido a la combustión (oxidación) incompleta de combustibles fósiles y es emitido, principalmente, en chimeneas industriales y en los gases de escape de los vehículos automotores, como los motores diésel, que son ampliamente utilizados en vehículos y maquinaria pesada [1].

La generación del hollín en vehículos se debe al hecho de que la temperatura que alcanzan los gases de escape de los motores diésel oscila entre los 200 a 400 °C, pero la temperatura de combustión del hollín es de alrededor de 600 °C. Entonces, el hollín formado termina emitiéndose a la atmósfera, al ser arrastrado por los gases de escape como material sólido suspendido (Figura 1). Este material carbonoso particulado se genera en varias etapas [1-2]; su formación tiene inicio debido a radicales presentes en la reacción que ocurre en fase gaseosa (mediante nucleación y crecimiento) es decir, se da la formación de pequeñas partículas sólidas estables en una fase fluida y su ulterior crecimiento en superficie formando agregados primarios. Posteriormente, se observa la formación de

aglomerados suaves de mayor tamaño a partir de los agregados primarios y de partículas individuales de hollín. Finalmente, estos aglomerados son arrastrados, desde la fuente emisora y su consecuente incorporación al medio ambiente.

El hollín, en la etapa de nucleación, consiste principalmente de compuestos volátiles, mientras que en los agregados predominan las partículas carbonosas de hollín, siendo este último, el más abundante en la composición del material particulado emitido. Las partículas primarias que se emiten por el escape son submicrométricas e incluso nanométricas, pero si la concentración de estas incrementa, el tamaño de las partículas también aumenta hasta el orden de micrómetros, debido a los fenómenos de crecimiento y aglomeración antes descritos. Las partículas individuales del hollín tienen forma esférica y son del tipo núcleo y coraza. El núcleo está constituido por partículas finas de material carbonoso, mientras que la coraza está conformada por estructuras en forma de plaquetas y es química y estructuralmente diferente, ya que otras especies químicas tóxicas que se encuentran en el ambiente pueden adsorberse o condensarse en el hollín, esto debido a su alta área expuesta y porosidad.

En el hollín pueden encontrarse metales, a nivel de trazas, tales como plomo, manganeso, zinc, cadmio, fósforo, calcio y cromo. Se han detectado aproximadamente 90 especies de contaminantes orgánicos, incluyendo dibutilftalato, que es uno de los más peligrosos debido a su naturaleza bioacumulativa, es un compuesto tan persistente que se ha encontrado en alimentos y leche materna [1-3].



Figura 1. Esquemática de la emisión de partículas de hollín. En el inserto de la imagen se muestran las partículas individuales que conforman los aglomerados de hollín.

Afectaciones derivadas de la emisión de hollín y regulaciones vigentes

El hollín provoca efectos adversos en el ambiente y la salud debido a que presenta tamaños de partícula que van desde los nanómetros hasta las micras (por lo tanto, es un material que puede permanecer suspendido en el ambiente) y que, por sus dimensiones, es considerado un contaminante primario que está dentro de la fracción respirable. Es de los denominados PM 2.5, partículas ultrafinas menores a 2.5 micrómetros en tamaño que pueden acceder fácilmente a las vías respiratorias, acumulándose y provocando afectaciones en el sistema respiratorio, enfermedades cardiovasculares y de la piel. Incluso, los precursores de la formación del hollín, debido a que son hidrocarburos aromáticos, pueden poseer características cancerígenas [2].

Los estándares de calidad del aire, como la norma Euro-VI o la NOM-044-SEMAR-NAT-2017, en Europa y en México respectivamente, establecen límites máximos permisibles en cuanto a la cantidad de partículas emitidas por los motores diésel, expresados en miligramos de hollín por kilómetro de distancia que recorre un automóvil. Debido a ello, es imperativo utilizar combustibles

alternativos o sistemas de postratamiento para la reducción de las emisiones del material particulado, puesto que no se puede evitar completamente que este se genere. Los filtros y modificaciones en la formulación de combustibles representan alternativas para reducir la emisión de material particulado [4]. Por ejemplo, al ser el hollín un subproducto inevitable del proceso de combustión del diésel, en su formación y oxidación influyen varios factores, tales como las propiedades del combustible, la temperatura, la presión, las condiciones de operación de los motores, el método de inyección y la concentración de oxígeno en el ambiente [1-4]. En este sentido, los combustibles de origen vegetal se consideran combustibles oxigenados y queman mejor el combustible, debido a que proveen oxígeno extra en el proceso, representando así una alternativa efectiva para reducir las emisiones de hollín. Por su parte, los Filtros de Partículas Diesel (FPD) se utilizan comúnmente para retener físicamente el material particulado y evitar que se emita al ambiente. El material particulado se deposita fácilmente en las paredes porosas de los filtros cerámicos, pero en determinado momento, debido a la gran acumulación, el escape del motor se bloquea y presuriza, haciéndose necesario regenerar el componente filtrante. Para regenerar un FPD en el cual se ha acumulado hollín en forma excesiva existen dos métodos, llamados de *regeneración pasiva*, cuando se tiene un sistema de calentamiento adicional que aumenta la temperatura del filtro para promover la ignición y combustión completa del hollín acumulado. Por su parte, la *regeneración activa* consiste en agregar un metal o nanopartículas de un óxido metálico en el combustible y el uso de catalizadores para reducir la energía de activación de la reacción de combustión del hollín [4].

Alternativas en el control de la emisión de hollín: oxidación catalítica

Un catalizador es una sustancia con propiedades tales que permiten modificar la velocidad con la cual se lleva a cabo una reacción química. Comúnmente la acelera, con la premisa de que el catalizador no participa en ella, es decir, no se transforma o se consume durante el proceso químico. De manera general, el aumento en la velocidad de la reacción se explica por la reducción de la energía de activación del proceso en cuestión, por el cambio del mecanismo mediante el cual la reacción tiene lugar o ambas. En el tema que nos atañe, es posible utilizar catalizadores para llevar a cabo la oxidación del material carbonoso particulado y promover su combustión a temperaturas más bajas, es decir, a la temperatura que alcanzan los gases de escape. Algunos de los materiales más estudiados y que cumplen con esta función son los basados en el óxido de cerio, también conocido como ceria (CeO_2). Debido a sus propiedades redox, es un material que ha mostrado buen desempeño como catalizador en las reacciones de oxidación, además de ser más económico que los metales nobles que también pueden utilizarse para tal fin. El uso de la ceria como un catalizador disminuye la temperatura de la reacción de combustión e implica un mecanismo donde participan las especies de oxígeno provenientes del catalizador sólido y no del oxígeno molecular presente en el ambiente; por lo tanto, implica la disminución de la energía de activación y un cambio en el mecanismo de reacción.

El desempeño catalítico de la ceria se ha logrado mejorar mediante su modificación estructural al incorporar en su red cristalina

diferentes cationes, tales como metales de transición, metales de tierras raras, metales alcalinos y alcalinotérreos [5]. En la reacción de oxidación del hollín es muy importante el grado de interacción entre el hollín y el catalizador, es decir, los puntos de contacto entre ellos. Además, el catalizador debe tener la capacidad de resistir a las condiciones ambientales en el escape, puesto que pueden sufrir desactivación. La desactivación de los catalizadores en los motores diésel se debe a su degradación térmica y al envenenamiento por la deposición en su superficie de especies químicas tales como compuestos de azufre y fósforo provenientes del combustible. La desactivación de la ceria y la temperatura a la cual promueve la combustión catalítica del hollín son las principales desventajas por las cuales no se ha consolidado su uso como catalizador a nivel comercial y en este sentido los esfuerzos realizados por los estudiosos del tema están enfocados a la obtención de materiales que presenten alta estabilidad y una reducción significativa de la temperatura de oxidación del hollín por debajo de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Una característica deseable en los catalizadores es que posean un área específica grande (área expuesta, considerando una cantidad de material expresada en m^2/g). También, se ha demostrado que la ceria dopada con metales de transición, tales como Fe y Zr, así como con elementos del grupo de las tierras raras, La, Pr, Sm y Tb, mejoran su actividad catalítica en la oxidación de hollín en presencia de oxígeno [1-5]; esto se debe a que el dopaje mejora la capacidad del material para transportar iones oxígeno a través de su volumen, pues son dichas especies las que reaccionan en la superficie del material con el carbón de las partículas de hollín. El mecanismo aceptado describe la interacción entre el catalizador y el oxígeno

no molecular en el ambiente circundante lo cual, a su vez, involucra la formación de especies activas denominadas "oxígeno activo" y formadas mediante el intercambio de átomos de oxígeno con el catalizador. Es decir, la ceria y el oxígeno contenido en los gases producen abundantes especies de "oxígeno activo" en la superficie del catalizador (iones oxígeno) que pueden oxidar el hollín de manera eficiente [7]. Sin embargo, las especies de "oxígeno activo" deben transferirse del catalizador de ceria a las partículas de hollín (por ejemplo, en la interface catalizador-hollín) antes de que se recombinen con otro ion para formar O_2 . Este proceso de transferencia ocurre por difusión de iones de oxígeno en el volumen del material, por lo que promover las llamadas propiedades de almacenamiento de oxígeno resulta una estrategia usada para el desarrollo del catalizador (Figura 2).

Evaluación del desempeño catalítico de los óxidos mixtos de ceria

El desempeño catalítico de los óxidos cerámicos estudiados para la combustión de hollín se puede evaluar mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico o, por sus siglas en inglés, TGA (*thermogravimetric analysis*). Brevemente, esta técnica consiste en aumentar gradualmente la temperatura de una muestra ubicada al interior de un horno mientras se miden los cambios de peso que dicha muestra experimenta. Lo anterior se logra mediante el uso de una microbalanza, es decir, una balanza con legibilidad del orden de $1 \mu\text{g}$ (0.001 miligramos). Los datos obtenidos son registrados en una computadora y pueden procesarse mediante la construcción de curvas de porcentaje de la masa inicial de la muestra versus la temperatura. Entonces, teniendo

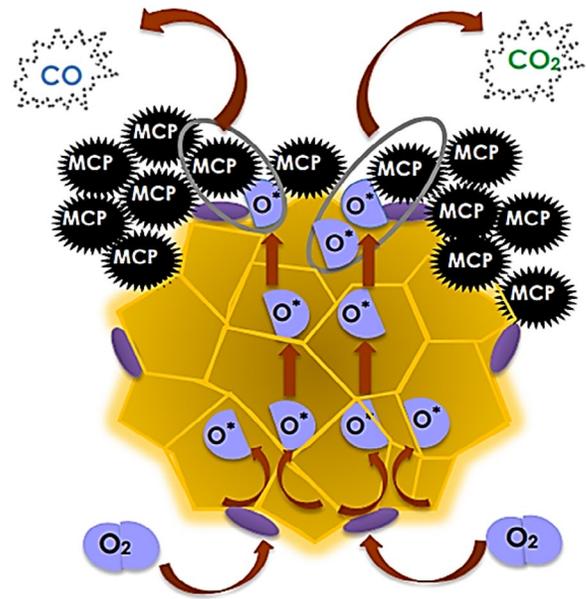


Figura 2. Esquemización del mecanismo de combustión catalítica de hollín o material carbonoso particulado (MCP) a baja temperatura.

en mente que el catalizador de combustión no experimenta cambios en peso por efecto de su calentamiento; al menos en condiciones experimentales estudiadas, el análisis por TGA de mezclas de catalizador y hollín permite determinar la temperatura a la cual tiene lugar la combustión de hollín por acción del catalizador, ya que se observará una pérdida en peso en la mezcla cuando la fracción de hollín se oxide y se elimine de la muestra como gases de combustión. Generalmente, se reportan tres temperaturas denominadas T_{10} , T_{50} y T_{90} , que hacen referencia a los porcentajes de conversión del hollín. Por ejemplo, T_{50} indica la temperatura a la cual el 50 % en peso del hollín se ha oxidado. Los estudios termogravimétricos pueden involucrar el estudio del efecto de otras especies oxidantes presentes en la fase gaseosa como son los óxidos de nitrógeno NO_x o bien se pueden realizar cálculos de la cinética del proceso [7-8]. Por supuesto, la actividad catalítica está influenciada por la composición del hollín, la proporción en la mezcla

de catalizador-hollín, el modo de contacto entre el catalizador con el hollín, la atmósfera de reacción y el flujo del gas de reacción. A nivel laboratorio, el negro de humo Printex-U se utiliza ampliamente como material modelo del hollín. Aunque este compuesto se constituye principalmente de carbono y difiere del hollín real, el cual presenta una composición más compleja, el Printex-U sirve muy bien para la comparación y estudio del efecto de las características de los materiales diseñados en su actividad catalítica para la reacción de combustión. Para el estudio catalítico, se preparan mezclas de catalizador: hollín en proporciones que van desde 5:1 hasta 20:1 en masa. Cuando incrementa la proporción de hollín respecto a la del catalizador, la temperatura de oxidación del hollín se desplaza a valores mayores, debido a que disminuyen los puntos de contacto existentes entre el catalizador y el hollín. En este trabajo se muestra un caso de estudio sobre la preparación y evaluación por TGA de diferentes óxidos basados en ceria para disminuir la temperatura a la cual ocurre la reacción de oxidación de hollín. La estructura del texto permite que el lector no especializado encuentre un ejemplo claro de cómo la ciencia e ingeniería de los materiales pone especial atención en el diseño de las propiedades de los materiales para promover su aplicación en la solución de problemas globales, como es el caso de la contaminación ambiental.

Materiales y métodos

Síntesis química de los catalizadores basados en la ceria

Los materiales de estudio, con fórmula general $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-\delta}$ se sintetizaron por el método de citrato precursor. En la preparación de las fases cerámicas, se utilizó ácido cítrico anhidro

y sales de nitratos de los metales correspondientes en una relación molar de catión metálico y ácido cítrico de 1:2. Los reactivos se disolvieron con agua desionizada y posteriormente se realizó la evaporación lenta de la solución obtenida a 85 °C hasta la obtención de un gel viscoso. Entonces, el aumento de la temperatura del sistema a 300 °C promueve el proceso de combustión del precursor; el cual involucra la remoción del material orgánico presente y la formación del óxido cerámico. El polvo cerámico obtenido se calcinó a 600 °C durante 15 h para completar la eliminación de los compuestos orgánicos restantes, así como la cristalización del material.

En una segunda etapa se realizó el depósito de Co y Mn siguiendo la técnica denominada descomposición térmica de precursores metal-orgánicos. Para tal propósito, se usó acetilacetonato de cobalto y acetilacetonato de manganeso en la cantidad necesaria para obtener un 3 % en peso de Co y Mn. En la figura 3 se describe el procedimiento experimental de preparación de las muestras de estudio.

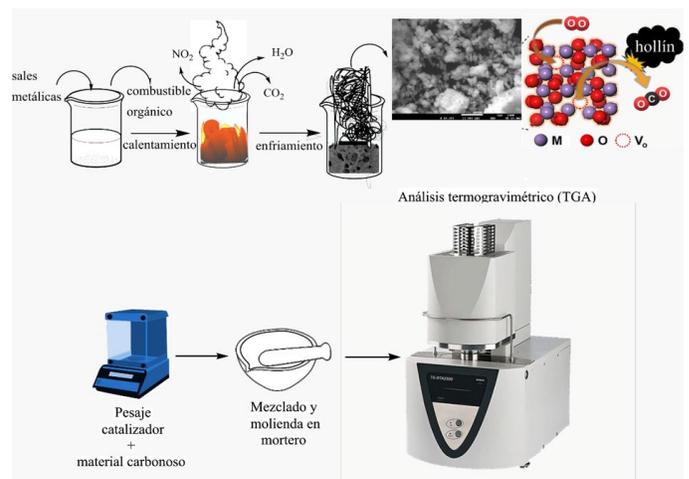


Figura 3. Procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de los óxidos cerámicos y su evaluación en la combustión catalítica de hollín.

Caracterización de los catalizadores basados en la ceria

En el estudio de la composición, morfología, propiedades estructurales y microestructurales de los materiales se utilizaron diferentes técnicas de caracterización, incluyendo difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) equipada con microanálisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Finalmente, el estudio del desempeño catalítico del material se evaluó con la técnica de análisis termogravimétrico previamente descrita. Mediante el uso de un equipo marca Netzch modelo Regulus 2500 se pudo estimar la temperatura a la cual ocurre la reacción de combustión del hollín, utilizado como modelo Printex-U de la marca Degussa. En estas pruebas, se preparó una mezcla catalizador:hollín en proporción 9:1 en peso, para realizar los estudios de termogravimetría dinámica en atmósfera de aire.

Resultados y discusión

En la Figura 4 se muestran los resultados del análisis por DRX, una técnica muy utilizada en ciencia de materiales para la identificación de compuestos cristalinos. Los difractogramas obtenidos muestran solo las reflexiones correspondientes al CeO_2 , este resultado indica que los cationes de Sm y Ca se incorporaron en la red cristalina de la ceria sin rebasar los límites de solubilidad para formar así una solución sólida. Las reflexiones observadas se indexaron con base en la carta JCPDS No. 34-0394 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), que corresponde a la estructura cúbica tipo fluorita.

Cuando a la ceria se incorporan efectivamente cationes divalentes o trivalentes con radio iónico ligeramente diferente al del

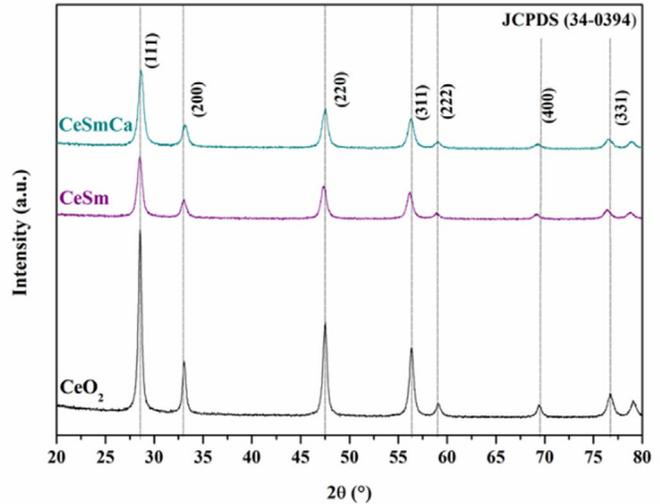
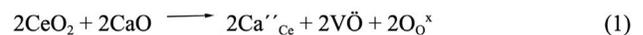


Figura 4. Difractogramas de la CeO_2 y de los óxidos cerámicos base ceria $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CeSm) y $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (CeSmCa).

Ce^{4+} se forman soluciones sólidas y se distorsionó la red de ceria. Con ello, se genera un gran número de vacancias de oxígeno, es decir, posiciones en la red del material con ausencia del átomo correspondiente. Estos defectos cristalinos mejoran la capacidad de almacenamiento de oxígeno y las propiedades redox de la ceria [7, 9]. En el presente caso, la formación de vacancias extrínsecas en la CeO_2 debido a la adición de Ca y Sm como cationes dopantes divalentes y trivalentes respectivamente, se puede escribir como sigue, utilizando la llamada notación de Kröger-Vink:



Por ejemplo, en la ecuación (1) se interpreta: en el lado de los reactivos, la ceria reacciona con el óxido de calcio y en el lado de los productos se tiene que dos átomos de calcio sustituyen a cerio con excedente de dos cargas negativas ($'$), más dos vacancias de oxígeno con cargas positivas ($\ddot{\text{O}}$), más oxígeno para balancear las cargas. En

la figura 5 se muestra un modelo de la estructura cristalina de la ceria. Se puede describir como un empaquetamiento cúbico de los iones Ce que ocupan las posiciones de una red llamada cúbica centrada en las caras. En este arreglo, los iones oxígeno se encuentran rodeados por cuatro iones cerio, al estar ubicados en los huecos tetraédricos. Además, se esquematiza la presencia de los cationes Sm sustituyendo iones Ce en la red de la ceria y la consecuente formación de vacancias de oxígeno previamente descrita por la ecuación (2).

En el caso de la obtención de materiales co-dopados, ambos cationes Sm^{3+} y Ca^{2+} están sustituyendo cationes Ce^{4+} en la red de la ceria. Este tipo de estrategias de modificación estructural se fundamentan, además de la química de defectos descrita en las ecuaciones (1) y (2), en el hecho de que la combinación de cationes de tamaños distintos (uno más grande y uno más pequeño) disminuye el grado de distorsión de la red, lo cual podría dificultar el movimiento de iones oxígeno a través del volumen del cristal.

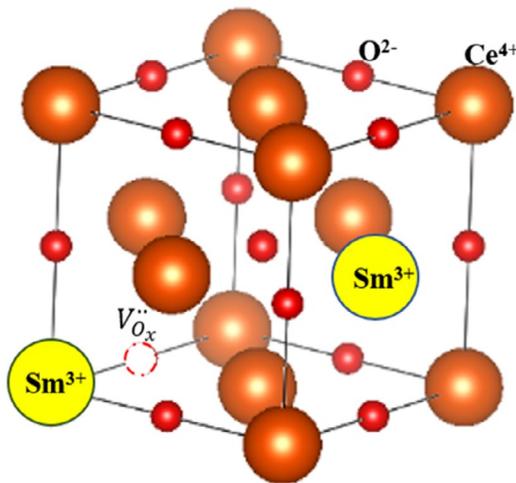


Figura 5. Modelo de la estructura que presenta el óxido de cerio o ceria, esquematizando la incorporación de átomos sustitucionales que generan defectos en la red cristalina.

En la Figura 6, se muestran los resultados de microscopía electrónica. El microscopio electrónico de barrido es un equipo especializado capaz de producir imágenes de alta resolución. Se denomina electrónico, ya que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz visible para formar una imagen. En este caso, la morfología de los óxidos sintetizados corresponde a agregados irregulares porosos. Esta morfología es característica de los materiales obtenidos por métodos de combustión, los cuales involucran la liberación de gases de combustión dando lugar a la formación de agregados porosos y frágiles. En la Figura 6, se observan agregados de tamaño micrométrico en un intervalo de entre 0.5 a 3 μm . Estos agregados están formados por partículas individuales más pequeñas y aparentemente densas.

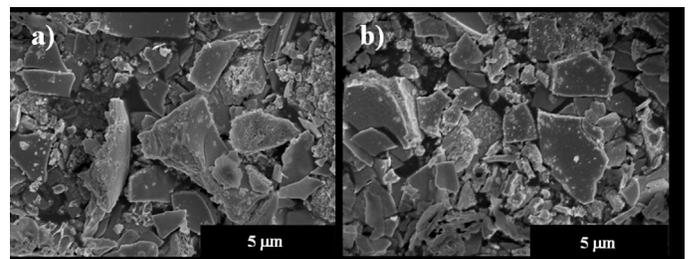


Figura 6. Imagen de MEB de los óxidos cerámicos sintetizados por combustión: (a) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ y (b) muestra $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.6}$

La técnica de EDS es una técnica analítica acoplada al MEB que permite la caracterización composicional, específicamente, el análisis de los elementos químicos presentes en un material. En la figura 7, se muestran los espectros de EDS de los catalizadores preparados, una vez que se impregnaron con la fase metálica. El análisis demuestra la presencia de Co y Mn en las muestras, es decir, evidencia la deposición de partículas de la fase activa. Los resultados muestran un depósito más eficiente en el caso del Mn, obteniéndose entre 2.85-3.36 % en peso en

relación con el Co con 1.06-1.16 % en peso. La presencia en el espectro EDS de señales correspondientes a los elementos C y Au se debe a la cinta y recubrimiento usados en la preparación de las muestras para su análisis por MEB. Por supuesto, se debe tener presente que esta técnica de análisis es una técnica semicuantitativa y que un estudio más detallado al respecto de las fases metálicas activas pudiera incluir el uso de técnicas especializadas de caracterización superficial, sin embargo, el presente trabajo se acotó a la obtención y evaluación de los materiales impregnados.

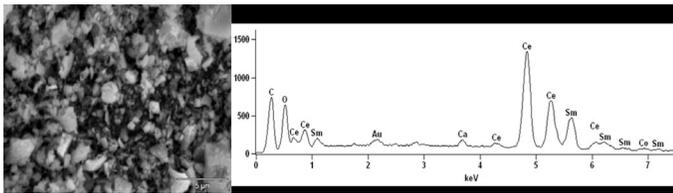


Figura 7. Espectro de EDS mostrando la señal de Co, del catalizador $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ impregnado con 3 % en peso de Co. La imagen corresponde a la zona de la muestra donde fue realizado el análisis. Las señales de Au y C se deben a la preparación de la muestra para su análisis por MEB.

En lo que respecta a la combustión catalítica, la figura 8 muestra el análisis termogravimétrico de los diferentes catalizadores, es decir, dopados o co-dopados con impregnación de cobalto o manganeso. Además, se muestran los resultados obtenidos para una mezcla de Printex-U mezclado con alúmina (Al_2O_3). Este material, al no poseer propiedades catalíticas para la combustión de hollín, sirve como material de referencia, ya que no modifica la temperatura de combustión del hollín. De manera general, todas las curvas muestran un evento de pérdida de peso de entre 10-11 % que tiene lugar por arriba de los 300 °C. Considerando las características de las mezclas analizadas, en donde el catalizador constituye un 90 % en peso y el componente que se puede eliminar por

combustión es únicamente el Printex-U, dicho cambio en peso observado corresponde adecuadamente a la cantidad de material carbonoso utilizado. Además, considerando la temperatura a la cual se reduce el 50 % de la masa correspondiente al hollín en las diferentes muestras, se puede observar cómo se logra una la reducción significativa en la temperatura de combustión mediante el uso de catalizadores de óxido de ceria, especialmente en los materiales impregnados con Co. El valor menor de $T_{50} = 378$ °C se obtuvo en el caso de la muestra codopada con Sm y Ca y posteriormente impregnada con Co, con una disminución de la T_{50} de más de 200 °C si se toma de referencia a la alúmina, evidenciando el mejoramiento de las propiedades del catalizador al combinar las estrategias de codopaje e impregnación de una fase metálica activa. Finalmente, tomando de referencia el mecanismo de reacción esquematizado en la Figura 2, se argumenta que la dispersión de una fase activa de Co en la superficie del catalizador mejora su desempeño al promover la formación e intercambio de iones oxígeno, en la interface gas-sólido, mismas especies que están involucradas en la oxidación del hollín. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para los valores de T_{10} , T_{50} y T_{90} correspondientes a las diferentes muestras evaluadas.

Conclusiones

Se logró sintetizar los óxidos del sistema binario $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ y el ternario $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ sin presencia de fases secundarias y su posterior modificación por impregnación de Co y Mn como fases activas del catalizador. La presencia de Co y Mn se corroboró mediante el análisis de los catalizadores por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por EDS.

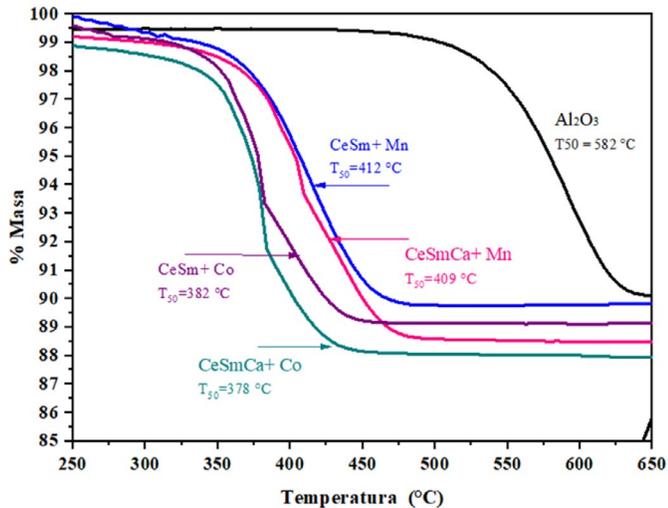


Figura 8. Termogramas (TGA) mostrando las temperaturas (T_{50}) a las cuales se lleva a cabo la oxidación catalítica del Printex-U sobre diferentes catalizadores impregnados con Mn y Co en una atmósfera de aire seco.

Valores de T_{10} , T_{50} y T_{90} (temperatura en °C)

Muestra	T_{10}	T_{50}	T_{90}
Al_2O_3	532	582	617
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$	432	472	507
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Ca_{0,05}O_{2-\delta}$	419	464	494
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta} + Mn$	368	412	443
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Ca_{0,05}O_{2-\delta} + Mn$	369	409	454
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta} + Co$	352	382	422
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Ca_{0,05}O_{2-\delta} + Co$	353	378	413

Tabla 1. Valores de T_{10} , T_{50} y T_{90} calculada a partir de los termogramas obtenidos en el análisis realizado a diferentes catalizadores.

Se demostró la capacidad catalítica de los materiales sintetizados por medio del análisis termogravimétrico. Además, utilizando los óxidos mixtos impregnados con Co y Mn se logró disminuir la temperatura de combustión del Printex-U usado como modelo del hollín. En este análisis, los materiales impregnados con Co mostraron los mejores resultados, presentando una temperatura de combustión del hollín entre los 378-382 °C en una atmósfera de aire. Este resultado es importante, dado que los gases de escape se emiten en este intervalo

de temperatura. En general, los materiales sintetizados presentan buenas características catalíticas que los hacen atractivos para su uso en la reacción de combustión catalítica de hollín. El presente trabajo es un ejemplo de que el estudio de materiales y su perfeccionamiento puede aportar a resolver problemas emergentes que hoy en día enfrentan las sociedades, como los relacionados con el medioambiente.

Referencias

- [1] Neha, Prasad, R., Singh, S. V. "A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines". *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103945.
- [2] E. Jiaqiang, W. Xu, Y. Ma, D. Tan, Q. Peng, Y. Tan, L. Chen. "Soot formation mechanism of modern automobile engines and methods of reducing soot emissions: A review". *Fuel Process. Technol.* 235 (2022) 107373.
- [3] R. Prasad, V.R. Bella. "Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control". *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 5(2): (2010) 69-86.
- [4] R. Dong, Z. Zhang, Y. Ye, H. Huang, C. Cao. "Review of Particle Filters for Internal Combustion Engines" *Processes*, 10(5) (2022) 993.
- [5] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli. "Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO_2 and CeO_2-ZrO_2 " *Catal. Today* 114 (2006) 40-47.
- [6] A.M. Hernández-Giménez, D.L. Castelló, A. Bueno-López. "Diesel soot combustion catalysts: review of active phases" *Chem. Pap.* 68 (2014) 1154-1168.
- [7] W.N. Téllez-Salazar, O. Ovalle-Encinia, D. Ramírez-Rosales, X. Ma, H.J. Dorantes-Rosales, H.A. Lara-García, J. Ortiz-Landeros. "Chemical synthesis and evaluation of $Co_3O_4/Ce_{0.9}Zr_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ mixed oxides for the catalytic-assisted combustion of soot" *Chemical Engineering Science* 234 (2021) 116443.
- [8] M. A. de la Rosa-Guzmán, H. Romero-Mijangos, L. G. Cuéllar-Herrera, J. A. Fabián-Anguiano, B. H. Zeifert, H. A. Lara-García, J. Ortiz-Landeros, W. N. Téllez-Salazar. "Development of a fluorite/perovskite composite for the catalytic combustion of soot" *MRS Advances*, 6 (2021) 989-995.
- [9] W. N. Téllez-Salazar, J. A. Fabián-Anguiano, O. Ovalle-Encinia, B. H. Zeifert, A. Ezeta-Mejía, I. C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros "Synthesis of superficially modified $Ce_{1-x}(Zr+Y)_xO_{2-\delta}$ solid solutions and thermogravimetric analysis of their performance in the catalytic soot combustion". *Mater. Res. Express*, 8 (2021) 015501.



Aplicaciones de la técnica EBSD en el análisis de la textura cristalográfica y recristalización del magnesio y sus aleaciones

José Antonio Estrada Martínez, David Hernández Silva

Instituto Politécnico Nacional

Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Alcaldía

Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México

jestradam1202@alumno.ipn.mx

Introducción

La Difracción de Electrones Retrodispersados, mejor conocida como EBSD por sus siglas en inglés (Electron Backscatter Diffraction) es una técnica de caracterización relativamente nueva y bastante bien aceptada por los investigadores en ciencia de materiales, ya que ha abierto nuevas perspectivas en el análisis de la textura cristalográfica. Esta permite determinar la orientación cristalográfica de cada uno de los granos, la textura local, la correlación de orientación entre un punto de la microestructura y otro, identificar las fases presentes y su distribución dentro de un policristal, así como analizar las características de los límites de grano del material [1-4].

Por otra parte, el magnesio y sus aleaciones son ampliamente usados en la industria automotriz y aeroespacial, debido a que es el metal estructural más ligero y el uso de este tipo de materiales conduce a una

mejora en la eficiencia del combustible y, por lo tanto, reduce la emisión de gases contaminantes y el impacto ambiental. Sin embargo, el magnesio tiene algunas limitaciones, como lo son su alta anisotropía mecánica y su baja formabilidad a temperatura ambiente, a consecuencia de su estructura hexagonal compacta (hcp), por lo cual, debe ser conformado a altas temperaturas. No obstante, los productos obtenidos poseen una formabilidad marginal por la fuerte textura adquirida por los granos al rotar durante dichos tratamientos termomecánicos y la baja contribución de los procesos de recristalización a la nucleación de nuevos granos con orientación aleatoria, lo que ha dado origen a un sinnúmero de investigaciones que pretenden esclarecer el fenómeno de la formación de la textura del magnesio y proponer alternativas con la cuales esta pueda evitarse, siendo la Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD) una de las principales herramientas en esta labor [5-7].

Antecedentes

Para comprender mejor la técnica de EBSD, primero tenemos que hablar sobre textura cristalográfica. En algunos metales, existe una tendencia a la aparición de ciertas orientaciones cristalográficas, provocada principalmente por procesos termomecánicos, esta tendencia se conoce como orientación preferencial o más concretamente, textura. Es decir, una familia de planos o direcciones dentro de los granos de la muestra se orienta de manera preferencial hacia una dirección o plano de la geometría total de la muestra. Para un mejor entendimiento de este fenómeno, establezcamos 2 sistemas de referencia, uno correspondiente a una muestra ortogonal de un material laminado definido por las direcciones de laminación (RD), la dirección normal (ND) y la dirección transversal (TD). El segundo sistema está constituido por el sistema cristalino del metal, para el caso del magnesio, recordemos que tiene una estructura HCP. Ahora, con ayuda de estos sistemas de referencia, describiremos la textura basal del magnesio, la cual, consiste en la aparición de una orientación preferencial en la que la dirección cristalográfica (0001) se orienta paralelamente a la dirección normal de la muestra (ND), o bien, el plano basal de los cristallitos se orienta paralelo al plano de laminación de la muestra [4].

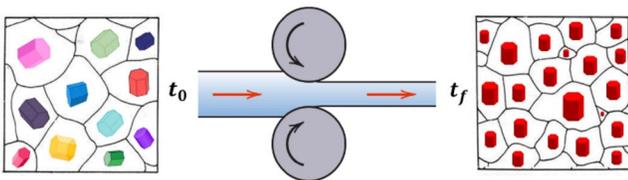


Figura 1. Representación de la formación de la textura basal del magnesio durante el laminado. Se observa como la microestructura inicial es aleatoria y, después del proceso de laminación, las celdas de cada grano tienden a orientarse con su eje c paralelo a la dirección ND de laminación o, en otras palabras, el plano basal se orienta paralelo al plano RD-TD de la lámina.

El método más común para la medición de la textura cristalográfica es la medición de figuras de polo mediante la Difracción de Rayos X, usando un goniómetro de texturas. Este tipo de mediciones nos dicen la fracción volumen de la muestra que tiene una orientación en particular a partir de las intensidades medidas para cada una de las familias de planos cristalográficos de interés, por ejemplo {0001}, que estuvieron orientados para difracción dentro de la muestra. Por tanto, los valores que se obtienen son un valor promedio del volumen total de la muestra y, debido a la penetración del haz de rayos X, normalmente el volumen irradiado comprende miles de granos, por esta razón a este tipo de estudio de la textura se le conoce como "macrotextura". Sin embargo, la macrotextura (medida por rayos X) no nos dice cómo se distribuyen estos granos dentro de todo el material. El estudio que abarca la ubicación espacial de estos granos, es decir, la topografía de orientación se ha denominado "microtextura" y necesita de una técnica en la que el haz generado fuese varias veces más pequeño que el tamaño de los granos que conforman al metal, esto dio origen a la Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD).

La EBSD se basa en colocar una muestra dentro de la cámara del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de manera que se forme un ángulo, típicamente de 70° , entre el haz de electrones y la superficie de la muestra. Esta inclinación mejora la proporción de electrones difractados que no son absorbidos por la muestra y logran salir de ella.

Cuando un haz de electrones entra en un sólido cristalino, se dispersa en todas las direcciones. Esto significa que algunos de estos electrones van a incidir precisamente

en el ángulo de Bragg (θ) de cada una de las familias de planos del cristal, y a su vez sufrir una dispersión elástica para dar origen a un haz difractado. Dado que la difracción de los electrones a través del ángulo de Bragg se produce en todas las direcciones, el lugar geométrico del haz difractado es una superficie en forma de cono, conocido como cono de Kossel, que se abre a partir de la normal de los planos de difracción un ángulo de $90-\theta$. Por el tamaño del haz de electrones, se puede considerar que este se encuentra entre los planos de la red cristalina, por lo tanto, se formaran 2 conos por cada familia de planos, uno de cada lado del haz. Si algún medio de grabación/detector (una pantalla de fósforo conectada a una cámara) se coloca de tal manera que intercepte los conos de difracción dentro de la cámara del MEB, justo frente a la muestra, en dicha ventana cada cono generará una proyección de dos líneas paralelas, conocidas como bandas de Kikuchi [1-4].

Ahora, para poder comprender mejor la naturaleza de las bandas de Kikuchi es necesario revisar ciertas consideraciones, una de ellas es que la longitud de onda λ del haz de electrones está controlada por el voltaje de aceleración U del microscopio electrónico y se puede calcular a partir de la relación de Broglie [4]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1+eU/(2m_0C^2))}}$$

donde h =constante de Planck, e =carga del electrón, m =masa del electrón, m_0 =masa del electrón en reposo y C =velocidad de la luz. Para un voltaje de aceleración típico de un microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, $U=20$ kV, la longitud de onda resultante es de 0.00859 nm.

A partir de la sustitución de valores típicos de longitud de onda de los electrones y de distancias interplanares en la ley de Bragg [1] se puede calcular el ángulo de Bragg θ , el cual resulta en aproximadamente 0.5° , donde d_{hkl} =distancia interplanar, n =orden de reflexión y λ =longitud de onda del haz de electrones.

$$2d_{hkl} \text{Sen}\theta = n\lambda$$

Recordemos que el ángulo medio del vértice del cono Kossel es igual a $90-\theta$, lo cual quiere decir que el ángulo total del vértice del cono será cercano a los 180° , describiendo a un cono prácticamente plano. Esta es la razón por la cual se obtienen como proyección una banda delimitada por dos líneas brillantes que parecen ser paralelas (bandas de Kikuchi), cada banda tendrá un ancho distinto y corresponderá a un plano cristalográfico distinto. El ancho de cada una de las bandas será igual 2θ y, tomando en cuenta esta consideración, el ancho de la banda estará relacionado con el espacio interplanar, d_{hkl} , mediante la ley de Bragg. Debido a que todos los planos de la red cristalina difractan, siempre aparecerá más de una banda de Kikuchi en la pantalla y los ángulos entre estas corresponderán a los ángulos interplanares. La intersección de las bandas corresponderá a un eje de zona (polo) y los ejes de zona principales se reconocen por la intersección de varias bandas. Al conjunto de estas bandas de Kikuchi se le conoce como patrón de Kikuchi el cual contiene, de manera implícita, la simetría del cristal.

Después de la adquisición del patrón de Kikuchi, un software especializado lo almacena y comienza su preprocesamiento de manera automática para obtener las condiciones óptimas de reconocimiento

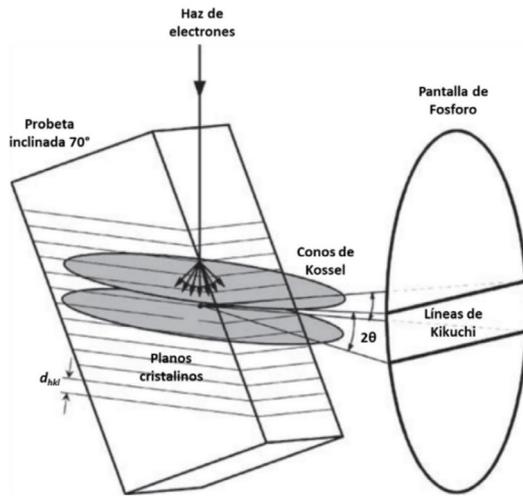


Figura 2. Esquema de la formación de los patrones de Kikuchi por EBSD en MEB.

de bandas y el indizado de los patrones. Por lo general, el procesamiento consiste en la sustracción del fondo, la mejora del contraste y una calibración que determina el promedio de varios patrones medidos.

El siguiente paso del procesamiento es la transformación del patrón mediante el método de la transformada de Hough [1,4]. En el cual, cada punto con coordenadas (x_i, y_i) de la imagen original se transforma en una curva sinusoidal en un espacio de acumulación, comúnmente llamado espacio de Hough, descrito por las coordenadas ρ y θ según la relación:

$$\rho = x_i \cdot \cos\theta + y_i \cdot \sin\theta, \quad \theta \in (0^\circ, 180^\circ), \rho \in (-R, R)$$

donde ρ =distancia desde el origen y R =radio de la imagen. En la figura 2 se observa que los puntos que constituyen a una línea en la imagen original, mediante la transformada de Hough, se convertirán en curvas sinusoidales que se intersecan en un punto común dentro del espacio de Hough, que está definido por las coordenadas ρ y Φ de la línea original. Por lo tanto, la transformada de Hough convierte la difícil labor

de detectar líneas en la imagen original en una más fácil, detectar puntos en el espacio de Hough.

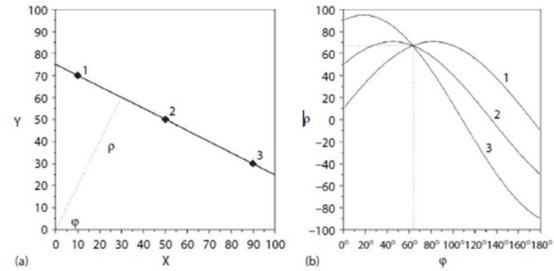


Figura 3. Representación esquemática de la transformada de Hough. (a) Línea con tres puntos en la imagen original o patrón de EBSD; (b) curvas resultantes de aplicar la transformada de Hough a los puntos de (a) [4]

Para dicha transformación de una imagen en escala de grises como un patrón EBSD, se debe tomar en cuenta la intensidad de cada punto en la imagen original. Es decir, la intensidad $I(x,y)$ en cada píxel de la imagen de EBSD se suma al valor de los píxeles $I(\rho, \theta)$ en el espacio de Hough, que inicialmente se fijan en cero. Este procedimiento se conoce como transformada de Hough ponderada en escala de grises. Para obtener una imagen transformada homogéneamente sin efectos de sombreado solo se considera un círculo con un diámetro de $2R$ del patrón cuadrado durante la transformación.

El siguiente paso es la identificación de los picos en el espacio de Hough. Una línea brillante con un ancho de un píxel en la imagen original se convertiría en un único punto brillante en la transformada de Hough, que se podrá identificar fácilmente mediante métodos computarizados de localización de puntos. La indexación de patrones se realiza de forma automática por el software del sistema. Este identifica los puntos dentro del espacio de Hough y los compara con patrones teóricos de la base de datos del software que a su vez corresponden al sistema de planos que difractan en el sistema cristalino en estudio [1].

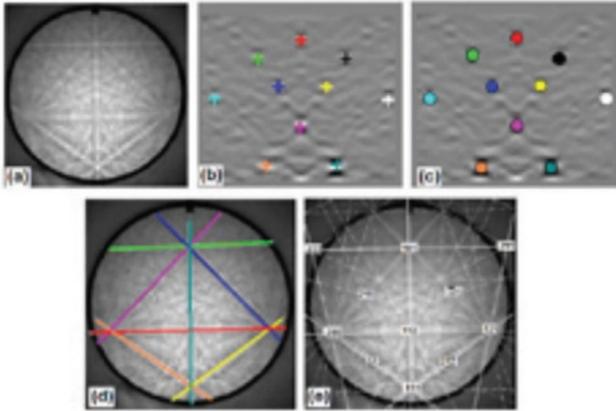


Figura 4. a) Patrón de Kikuchi capturado, (b) Transformada de Hough correspondiente al patrón en (a), (c) picos identificados en la transformada de Hough; (d) líneas de Kikuchi correspondientes a los picos identificados en la transformada de Hough, (e) patrón de difracción indizado [2].

El software realiza el procedimiento descrito anteriormente para cada punto de la zona de estudio seleccionada y para cada punto es creado un conjunto de datos que contienen las coordenadas (x_p, y_p) del punto analizado y los tres ángulos de Euler, que hacen que los ejes de la celda unitaria coincidan con los ejes coordenados de referencia de la muestra (φ_1 , Φ y φ_2). Estos datos obtenidos son procesados con algún software especializado para EBSD y con este se construye un mapa de orientación, el cual, colorea cada punto (x_p, y_p) en función del código de colores del triángulo estándar para cada estructura cristalina.

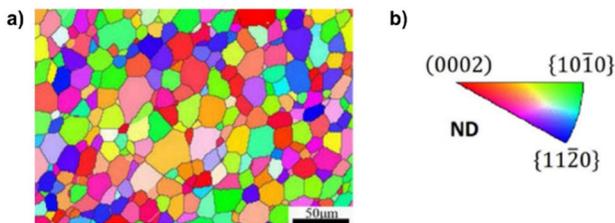


Figura 5. (a) Mapa de EBSD obtenido para una muestra de una aleación Mg-3.0Y, (b) IPF estándar para la estructura HCP [8].

De esta manera, los sistemas de EBSD de hoy en día están constituidos por tres principales componentes: el microscopio electrónico de barrido, el dispositivo de adquisición

de patrones (cámara) y el software de control del equipo e indizado de patrones.

Sin embargo, toda técnica tiene sus limitantes y para EBSD una de estas limitantes es que el tamaño de grano del material debe ser mayor a varias decenas de nanómetros de diámetro. Otra limitante es que prácticamente no debe existir deformación superficial en la muestra y la superficie debe ser razonablemente plana y libre de capas extrañas. Además, las muestras deben ser compatibles con los requisitos generales de la microscopía electrónica, es decir, deben ser conductoras y no se deben descomponer en el vacío o bajo el haz de electrones.

Aplicaciones de EBSD en el análisis de la textura y recristalización del magnesio y sus aleaciones

Determinación de los mecanismos de recristalización dinámica

El EBSD permite distinguir cuál de los mecanismos de recristalización dinámica se ha encontrado activo durante el proceso de deformación en caliente. Durante los tratamientos termomecánicos del magnesio y sus aleaciones, la microestructura se modifica continuamente como resultado de la recristalización dinámica (DRX). Los mecanismos de recristalización dinámica se pueden definir principalmente en dos categorías basadas en las características de la nucleación y crecimiento: recristalización dinámica continua (CDRX) y recristalización dinámica discontinua (DDRX). La recristalización dinámica continua ocurre mediante un proceso de recuperación, el reordenamiento de las dislocaciones para formar subgranos y la continua absorción de dislocaciones en límites de grano de ángulo bajo (LAGB) finalmente origina la

formación de límites de grano de ángulo alto (HAGB). En contraste, la recrystalización dinámica discontinua es un proceso de recrystalización dinámica convencional con nucleación en límites de grano dentados mediante el abombamiento y crecimiento de grano a través de la migración del límite de grano.

M.G. Jiang [9] y colaboradores, estudiaron una aleación de magnesio comercial AZ31, la cual, fue extruida indirectamente a 300 °C con una relación de extrusión de 20 y una velocidad de 10 mm/s. Mediante un análisis de características microestructurales (límites de grano, sublímites de grano, etc.) y los mapas de orientación obtenidos por EBSD, determinaron los mecanismos de deformación presentes.

Las figuras 6 y 7 muestran los datos de la muestra de extrusión interrumpida a 7,5 mm por debajo de la salida del dado de extrusión obtenidos mediante EBSD. La figura 6 muestra una zona no recrystalizada, nombrada por los autores como región 1 (R1), en la cual, se muestran tres granos de la microestructura inicial (Parent Grains) etiquetados como P1, P2 y P3, se puede observar que dentro de ellos se formaron muchos sublímites de grano (sub-GB). Se aprecia que el grano P2 se dividió en tres partes, P21, P22 y P23, mediante la formación de estos. Los perfiles de desorientación descritos por las flechas AB y CD en P2 y P3 (miden el ángulo de desorientación que hay de un punto a otro de la microestructura con respecto al origen de una trayectoria seleccionada), muestran que los ángulos de desorientación llegan a alcanzar un valor de hasta 15° y 30°, respectivamente, lo que sugiere la alta actividad de dislocaciones en estos granos.

También, se observa una fuerte acumulación de sub-GB dentro de P22 principalmente y, adyacente a ellos, se puede observar la nucleación de granos finos etiquetados del 1-12 en la Fig. 6a. La nucleación de estos granos estuvo asociada con la absorción continua de dislocaciones en estos sub-GB. Como se indicó anteriormente, este tipo de nucleación de granos se clasifica como mecanismo CDRX. Si se observan los granos etiquetados como 1-4, 7-8 y 12 en la Fig. 6a, están completamente aislados y rodeados por sub-GB, esto ratifica la conversión in situ de los subgranos a los granos recrystalizados, a través del aumento continuo en la desorientación de los LAGB. En cuanto a la cristalografía, los granos recrystalizados mediante CDRX adquirieron una orientación de fibra [2110], exhibiendo una desviación de los granos originales con una fibra [1010], lo que dio lugar a la formación de la textura de doble fibra [1010]-[2110].

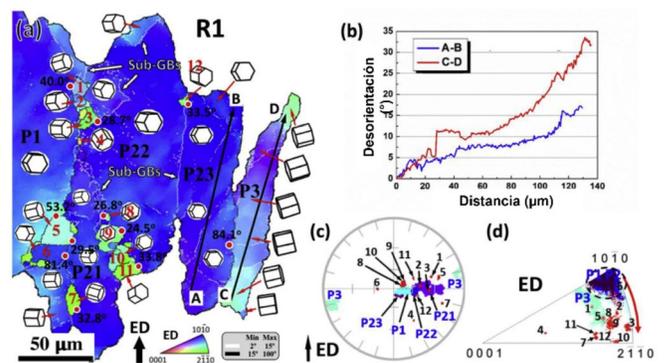


Figura 6. Mapa de EBSD en el que se observa el mecanismo de recrystalización dinámica continua (CDRX) y su efecto sobre la nucleación de nuevas orientaciones en una región sin recrystalizar (R1): (a) mapa de figura de polo inversa, (b) perfiles de desorientación a lo largo de las flechas AB y CD en (a) y las correspondientes orientaciones cristalográficas de los granos no recrystalizados y recrystalizados representados en (c) figura de polo (0001) y (d) figura de polo inversa [9].

La figura 7 muestra las regiones recrystalizadas R2 y R3, en las cuales se identificaron granos de la microestructura original, subgranos y granos recrystalizados. En las Fig.

7a y d se puede observar que los granos progenitores presentaban formas irregulares y límites de grano dentados. Además, los subgranos fueron aislados por sublímites de grano de sus granos originales y se formaron nuevos granos recristalizados pequeños (<5 mm) a lo largo de los límites de grano dentados y en los puntos triples formados por granos de la microestructura inicial. Los límites de grano existentes en P4 se curvieron hacia los granos adyacentes, lo que conducía a la formación de varios subgranos S3-S6 con LAGB desarrollados detrás de las secciones abombadas. Mientras tanto, los granos finos recristalizados 1, 3 y 4 se formaron recientemente en los puntos triples de sus granos progenitores y 2, 5-7 se formaron en los límites de grano dentados de sus dos granos progenitores. Los hechos anteriores revelan evidencias adecuadas de un proceso de recristalización dinámica discontinua con nucleación convencional y crecimiento del núcleo en HAGB preexistentes dentadas por abombamiento del límite de grano. Las orientaciones cristalográficas correspondientes de los granos progenitores, subgranos y granos recristalizados (Fig. 7b, c, e y f) muestran que los subgranos compartían casi la misma orientación con sus granos progenitores, mientras que la mayoría de los granos DDRX evidentemente tenían orientaciones desviadas de sus granos progenitores sin alguna orientación preferencial. Por lo tanto, el DDRX contribuyó a la formación de una microestructura de grano fino y al debilitamiento de la textura basal.

Análisis de la desorientación en los límites de grano/macla

Los softwares de procesamiento de datos de EBSD permiten construir mapas conocidos como mapas de desorientación de

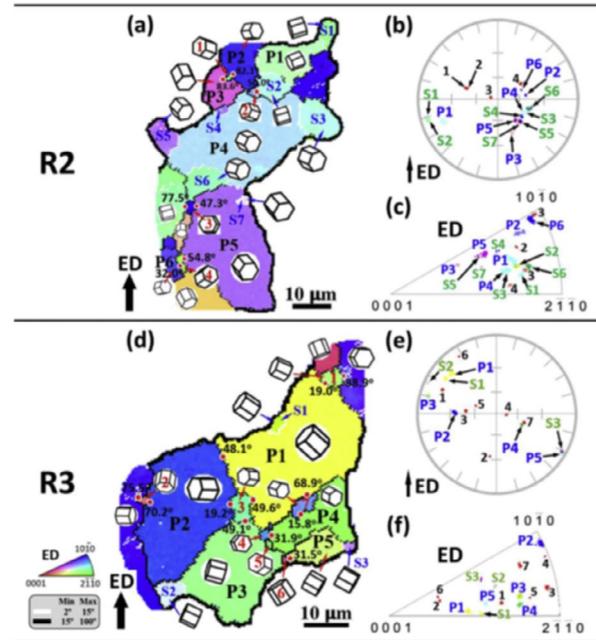


Figura 7. Mapa de EBSD en el que se observa el mecanismo de recristalización dinámica discontinua (DDRX) y su efecto sobre la nucleación de nuevas orientaciones en las regiones recristalizadas R2 y, (a, d) mapas de figura polo inversa y orientaciones cristalográficas correspondientes de los granos originales, subgranos y granos recristalizados representados en (b, e) figura de polo (0001) y (c, f) figura de polo inversa[9].

límite de grano, estos clasifican a los distintos sublímites y límites de grano de la microestructura de acuerdo con el ángulo de desorientación de acuerdo con los granos que separan y los representa en un color distinto para cada intervalo de desorientación que el usuario establezca. También, existe *mapas de desorientación de límite de macla*, estos permiten identificar cada tipo de macla posible en un metal a partir del plano de maclado y el eje y ángulo de rotación característicos de cada modo de maclado.

Talal Al-Samman y colaboradores [10] estudiaron monocristales de magnesio puro sometidos a deformación por compresión plana (PSC, por sus siglas en inglés: Plane Strain Compression) a 370 °C y una velocidad de deformación constante de 10^{-3} s^{-1} . Las muestras se comprimieron hasta una

deformación verdadera de 1 a lo largo del eje c de la celda hexagonal, mientras que el dado permitió la extensión del monocristal en la dirección $\langle 1120 \rangle$. Las curvas de esfuerzo-deformación mostraron un rápido aumento en el esfuerzo seguido por un importante ablandamiento y finalmente un estado estacionario. La microestructura de la muestra después de la deformación se caracterizó por la presencia de bandas de macla totalmente recrystalizadas. Todos los granos nuevos en estas bandas retuvieron la misma orientación del eje c que la macla de compresión dentro de la cual se encontraron (figura 8a, b). El plano basal en estos granos rotó aleatoriamente alrededor del eje c , formando un componente de textura de fibra (figura 8b). El análisis de los mapas de EBSD reveló que estas bandas recrystalizadas corresponden a maclas de compresión recrystalizadas $\{1010\}$, pues se puede observar en la figura del polo (0002) en la figura 8b, que la normal al plano basal de los granos recrystalizados presenta un ángulo de inclinación de $\sim 56^\circ$ con respecto a la normal del plano basal de la matriz (figura 8a) y se sabe que la formación de maclas de compresión $\{1011\}$ se asocia típicamente con una rotación de los planos basales en el mismo ángulo alrededor de uno de los tres ejes $\langle 1120 \rangle$ posibles. De esta manera, las maclas de compresión quedan favorablemente orientadas para el deslizamiento basal y, por lo tanto, pueden acumular mucha más deformación que la matriz, lo que finalmente conduce a su recrystalización. Sin embargo, este proceso de recrystalización queda confinado dentro de la banda de la macla y no se expande hacia la matriz, debido a que la orientación de esta hace que la posibilidad de que exista deslizamiento de dislocaciones dentro de ella sea prácticamente nula, lo cual, sugiere que la constante

concentración de dislocaciones dentro de la macla y su posterior proceso de recuperación dinámica dieron origen a un proceso de endurecimiento y ablandamiento, el cual, a su vez, terminó con la recrystalización de nuevos granos y dio origen al estado estacionario que se puede observar en la curva de esfuerzo deformación.

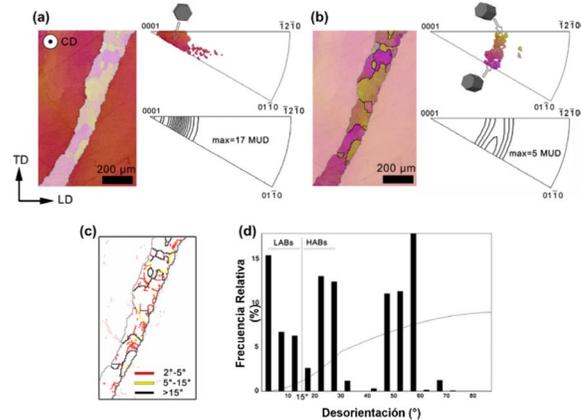


Figura 8. Mapa de EBSD de una banda recrystalizada rodeada por dos áreas de matriz obtenido de un monocristal de magnesio puro deformado en PSC a 370°C y $\varepsilon = 1$. (a) Subconjunto de datos asociados a la matriz; (b) subconjunto de datos asociados a la banda recrystalizada; (c, d) mapa de desorientación de límites de grano y su correspondiente perfil de distribución de desorientación [10].

El mecanismo de recrystalización presente fue recrystalización dinámica continua (CDRX), este mecanismo es caracterizado por una alta actividad del deslizamiento de dislocaciones dentro de la macla y, en consecuencia, la formación de subgranos, los cuales se transforman gradualmente en límites de grano de ángulo alto. Ambos tipos de límites de grano, HAGBs (línea negra-pertenecientes a los granos recrystalizados) y subgranos o LAGBs (líneas amarillas y rojas-pertenecientes a los subgranos) fueron identificados dentro la banda de la macla en la figura 8c. La figura 8d nos muestra el perfil de desorientaciones que existe en los límites de grano de la microestructura analizada, el pico localizado entre 20° y 30° probablemente se trate de a una relación

de orientación típica, para metales hexagonales, 30° $[0001]$ entre los componentes de textura de deformación y los nuevos componentes de textura que generalmente aparecen durante el crecimiento de granos recrystalizados. El pico localizado entre 45° y 60° puede ser atribuido a las maclas de compresión $\{10\bar{1}1\}$ iniciales.

J. A. Estrada-Martínez y colaboradores [11], estudiaron monocristales de magnesio puro, laminados en dos orientaciones distintas a 400°C , a distintos porcentajes de reducción de espesor, con el propósito de observar el efecto que tiene la orientación inicial sobre la actividad del maclado y el desarrollo de textura. En ambas orientaciones el eje c fue dispuesto en la dirección de laminación (RD). Para la orientación 1, la dirección $[1120]$ fue paralela a la dirección normal (ND), mientras que esta misma dirección de la muestra fue paralela a la dirección $[1010]$ del cristal para la orientación 2. Los mapas de EBSD revelaron que los monocristales iniciales se convirtieron en policristales, en donde la mayoría de los granos tenían su eje c casi paralelo a la ND, y esta reorientación fue explicada por maclado de tensión $\{1012\}$ al observarse este tipo de maclas en el mapa de desorientación de macla (figura 9a). Sin embargo, las variantes activas de este maclado fueron diferentes en cada una de las dos orientaciones, de acuerdo con el análisis de los factores de Schmid realizado (figura 9b). Para la orientación 1, las variantes de macla $(0112)[0111]$, $(1102)[1101]$, $(1102)[1101]$ y $(0112)[0111]$ tenían un factor de Schmid de 0.37, mientras que en la orientación 2 las variantes $(1012)[1011]$ y $(1012)[1011]$ tienen un factor de Schmid de 0.49. Cuando la dirección 1010 es paralela a la ND (orientación 1), la reorientación por maclado de tensión da como resultado que el eje c de

la celda de magnesio sea paralelo al ND. En cambio, las variantes de macla de tensión activas cuando la dirección de compresión es la 1120 (orientación 2) reorientan el eje c a 30° de la ND. Al usar un monocristal y la deformación en una dirección específica, el mecanismo de deformación activo y su contribución a la textura final podrían describirse satisfactoriamente con respecto a la orientación inicial.

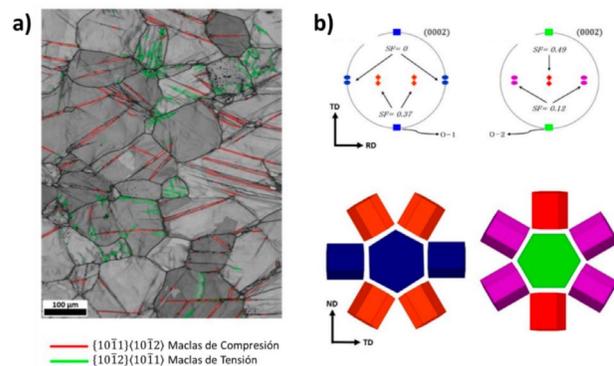


Figura 9. a) Mapa de desorientación de límite de macla para la orientación 1 a 30 % de reducción de espesor b) Figuras de polo (0002) calculada mostrando las orientaciones iniciales O-1 y O-2, así como sus correspondientes variantes de macla de tensión y representación esquemática de las mismas [11].

Mapas de factor de Schmid

En las aleaciones de magnesio deformadas, los cuatro sitios de nucleación propuestos para la nucleación de granos recrystalizados son los límites de grano, las bandas de corte, las maclas de deformación y las partículas de segunda fase. Los granos nucleados en estos últimos tres sitios adquieren orientaciones aleatorias y contribuyen a la debilitación de la textura basal característica del magnesio. Debido a que los sistemas de deslizamiento activos son insuficientes para el acomodo de la deformación, siempre se producen maclas y este es uno de los principales mecanismos de deformación observados en las aleaciones de magnesio. La deformación posterior a la formación de

la macla se acomoda dentro de ella, debido a la mayor facilidad del deslizamiento de dislocaciones originada por el cambio de orientación en la zona macla con respecto a la matriz. A causa de esta energía almacenada, la recrystalización dentro de las bandas de macla se convierte en el proceso de recrystalización dominante y, por lo tanto, influye fundamentalmente en la evolución de la textura en las aleaciones de magnesio. Por lo anterior, la correlación exacta que existe entre la evolución de la recrystalización con los tipos de maclas y el efecto que esto tiene sobre la evolución de la textura ha sido y sigue siendo objeto de estudio hasta la actualidad.

Los sitios de nucleación de recrystalización dentro de los gemelos, en las intersecciones del límite de macla-macla o macla-grano (GB) han sido ampliamente estudiados. La recrystalización dentro de $\{1012\}$ maclas de tensión (TTW) rara vez ocurre, ya que la matriz dentro de estas maclas generalmente está orientada desfavorablemente para el deslizamiento basal. Por el contrario, la recrystalización dentro de maclas de compresión $\{1011\}$ (CTW) y maclas dobles $\{1011\}$ - $\{1012\}$ (DTW) a menudo se observa como resultado del deslizamiento basal que ocurre dentro de las maclas. Esto da como resultado una acumulación en la energía interna almacenada, ya que las dislocaciones no pueden penetrar los límites gemelos y facilitan la recrystalización y posterior crecimiento de grano. Sin embargo, los granos recrystalizados dentro de los CTW y DTW generalmente no pueden crecer más allá de los límites de macla, por lo que contribuyen de forma limitada a la modificación de la textura final del material, aunque se ha reportado que los granos recrystalizados que se originan en las intersecciones ma-

cla-macla de maclas dobles y macla-grano pueden expandirse hacia los granos deformados circundantes.

Dikai Guan y colaboradores [12] estudiaron una aleación WE43 comercial en barra T5 extruida. De esta barra fueron cortados bloques rectangulares y fueron sometidos a tratamiento térmico y laminación en frío en la dirección de extrusión. El tratamiento de solubilización se llevó a cabo en un horno tubular con flujo continuo de argón a 525 °C durante 24 h, seguido de enfriamiento rápido con agua fría. A continuación, la muestra tratada térmicamente se laminó en frío hasta una reducción del 20 % en un solo paso. La microestructura de laminación fue obtenida mediante mediciones de EBSD, la zona evaluada fue marcada para poder realizar posteriores escaneos de EBSD en la misma zona después de 5, 11, 18.5, 28.5, 58, 98, 198 y 378 min. de recocido a 490 °C, seguido de un enfriamiento rápido con agua y así poder dar seguimiento al proceso de recrystalización estática de manera localizada. De esta manera, los mecanismos de recrystalización relacionados con varios tipos y variantes de macla, intersecciones de límites de macla-macla y macla-grano pudieron ser determinados con precisión.

La figura 10 muestra mapas del factor Schmid de tres granos en particular de la muestra laminada en frío que contienen principalmente maclas de tensión. Para el grano A, el Factor de Schmid promedio dentro de las maclas de tensión fue de ~ 0.24 . Por lo tanto, no se produjo recrystalización dentro de estos TTW, como se esperaba. En contraste, el factor de Schmid promedio para las maclas de tensión de los granos B y C fue de ~ 0.42 , pero no hubo recrystalización dentro de estos, sino que estas TTW fueron

consumidas por los granos recristalizados adyacentes durante los recocidos posteriores, lo que fue atribuido a lo siguiente: en primer lugar, el esfuerzo cortante crítico resuelto (CRSS) requerido para la formación de TTW es relativamente bajo, mientras que CTW y DTW requieren esfuerzos altos para formarse. Por lo tanto, la cantidad de energía de deformación elástica que se libera durante el recocido es mucho mayor en el caso de CTW y DTW que en TTW. En segundo lugar, la interacción entre los límites de macla con las dislocaciones pues se sabe que los TTW absorben eficientemente las dislocaciones basales cerca de los límites de la macla de tensión y esto provoca que los TTW crezcan fácilmente. Además, también se ha descubierto que el deslizamiento basal puede transmitirse fácilmente a través de los límites de maclas de tensión, lo que podría aliviar de manera efectiva la tensión local y las acumulaciones de dislocaciones a lo largo de los límites de macla.

Finalmente, los autores concluyeron que, independientemente de la orientación del cristal de la banda de la macla de tensión con respecto a la orientación del esfuerzo aplicado, no se acumularon dislocaciones basales, lo que provoca que no haya la suficiente energía de deformación elástica para activar la recristalización dentro de la macla. En consecuencia, no se produce recristalización durante el recocido dentro de las maclas de tensión. Por otra parte, debido al fácil deslizamiento basal dentro de las maclas de compresión y maclas dobles, la acumulación de dislocaciones alrededor de los límites de las maclas fue factible y solo este tipo de maclas actuaron como sitios de nucleación efectivos para la recristalización, siendo las maclas dobles, aquellas que originan granos con

orientación más aleatoria y que contribuyen al debilitamiento de la textura basal del magnesio.

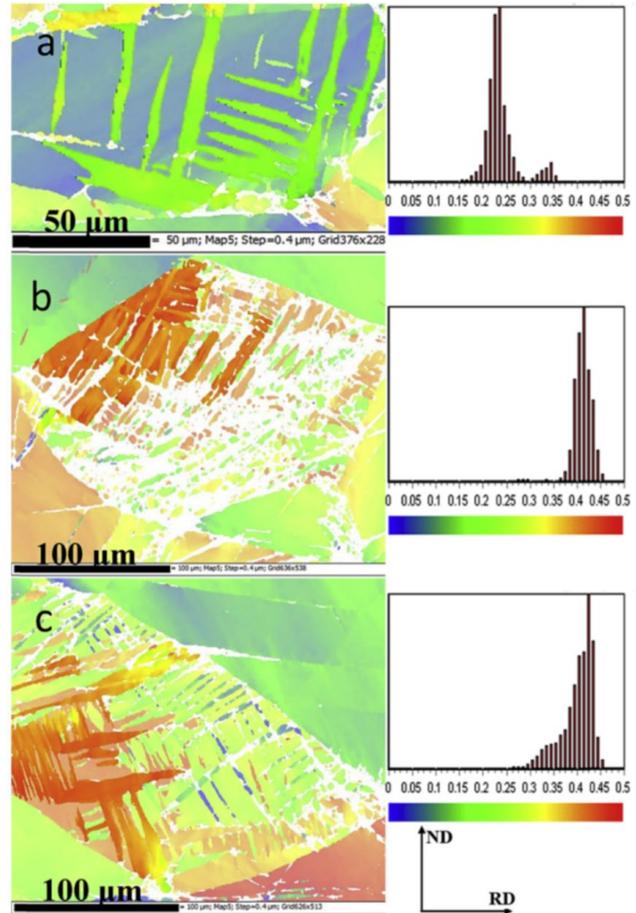


Figura 10. Mapas de factor de Schmid para deslizamiento basal y sus respectivas funciones de distribución en (a) grano con maclas de tensión, (b) grano con interacción de límites de maclas TTW-TTW y maclado doble y (c) granos que contienen maclas de tensión, interacción de límites de maclas TTW-TTW y maclado doble [12].

Referencias

- [1] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, D. P. Field. "Electron backscatter diffraction in materials science" New York: Springer, 2 (2009), 35-52.
- [2] C.E. Boehm. Introduction to EBSD (Electron Back-scattering Diffraction). Principle and applications, Laboratoire de simulation des matériaux LSMX, Francia, 2007.
- [3] D. J. Dingley. "Diffraction from sub-micron areas using electron backscattering in a scanning electron microscope" Scanning Electron Microscopy, 2 (1984), 569-575.
- [4] V. Randle, O. Engler. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping, CRC Press, Estados Unidos, 2000

- [5] C. Bettles, M. Gibson. "Current wrought magnesium alloys: strengths and weaknesses" *The Journal of The Minerals*, 57(2005), 46-49.
- [6] K. U. Kainer. *Magnesium: proceedings of the 6th international conference-magnesium alloys and their applications*, John Wiley & Sons, Alemania, 2006.
- [7] C. Bettles, M. Barnett. *Advances in wrought magnesium alloys: fundamentals of processing, properties and applications*, Woodhead Publishing, Reino Unido, 2012
- [8] C. Zhao, Z. Li, J. Shi, X. Chen, T. Tu, Z. Luo, F. Pan. "Strain hardening behavior of Mg-Y alloys after extrusion process" *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(2019), 672-680.
- [9] M. G. Jiang, C. Xu, H. Yan, G. H. Fan, T. Nakata, C. S. Lao, B. H. Lu. "Unveiling the formation of basal texture variations based on twinning and dynamic recrystallization in AZ31 magnesium alloy during extrusion" *Acta Materialia*, 157(2018), 53-71.
- [10] T. Al-Samman, K. D. Molodov, D. A. Molodov, G. Gottstein, S. Suwas. "Softening and dynamic recrystallization in magnesium single crystals during c-axis compression" *Acta materialia*, 60(2012), 537-545.
- [11] J. A. Estrada-Martínez, D. Hernández-Silva, T. Al-Samman. "Hot rolling of magnesium single crystals" *Metals*, 11(2021), 443.
- [12] D. Guan, W. M. Rainforth, L. Ma, B. Wynne, J. Gao. "Twin recrystallization mechanisms and exceptional contribution to texture evolution during annealing in a magnesium alloy" *Acta Materialia*, 126(2017), 132-144.



El camino histórico hacia los materiales reticulares porosos

Viniegra Margarita, Martín Nancy, Peralta Ricardo A.

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-I,
Ciudad de México 09340, México
nmartin@izt.uam.mx

Introducción

El interés científico por los materiales porosos ha experimentado un crecimiento exponencial en las últimas décadas, debido al desarrollo de nuevas tecnologías. La porosidad, o fracción vacía, es una medida de los espacios vacíos en un material. Estos poros pueden estar ubicados en su superficie o en su estructura interna. La porosidad está asociada con la densidad del material, con la naturaleza de sus compuestos y con la existencia de espacios vacíos entre ellos¹. Según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry - Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*), los materiales porosos pueden dividirse, por su diámetro de poro, en tres diferentes tipos: Macroporos (> 50 nm), Mesoporos (2-50 nm) y Microporos (> 2 nm) (Figura 1)².

Estas dimensiones les proporcionan diferentes propiedades a los materiales, las cuales pueden ser explotadas para una diversidad de aplicaciones. Es importante resaltar que el conocimiento de los materiales porosos ha existido por más tiempo de lo que inicialmente podríamos pensar. Por consiguiente,

consideramos presentar en este trabajo cómo los materiales porosos, en cuanto a su uso, han evolucionado con el tiempo.

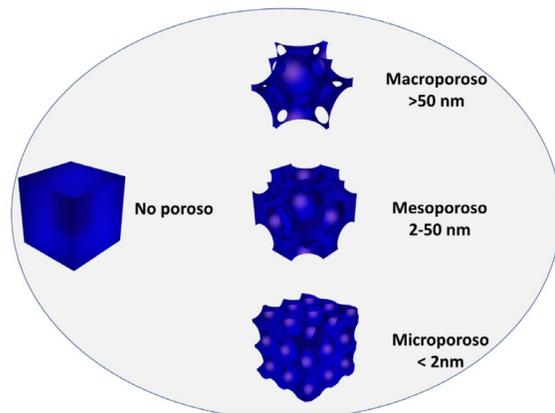


Figura 1. Representación de las dimensiones en tamaño de materiales porosos

Reseña histórica y aplicaciones

El uso como adsorbentes de los materiales porosos se remonta al antiguo Egipto, aunque, como es de esperarse, no existe mucha información acerca de esto, con excepción de unos cuantos papiros encontrados. Los documentos que se hallaron datan de alrededor de 1500 a.C. y recopilan información del uso de carbón poroso para la indigestión³ que se consumía mezclando el carbón vegetal con goma arábiga.

El empleo del carbón vegetal como absorbente continuó a lo largo de la antigüedad (y de la era moderna temprana) para tratar enfermedades gastrointestinales. Además, los hindúes utilizaron el carbón activado para la purificación de agua. La armada británica también llegó a usarlo para carbonizar el interior de los barriles de madera y mejorar así la vida útil del agua potable. Sin embargo, el carbón manchaba el agua, haciéndola menos apetecible para su consumo. El uso de carbón vegetal en el reino animal también ha sido reportado, con teorías que sugieren que los monos colobos rojos de Zanzíbar lo utilizan para la adsorción de compuestos fenólicos⁴. En nuestros días, el uso del carbón vegetal también incluye ser un buen aditivo para los alimentos del ganado (este mejora su crecimiento y salud).

En Mesoamérica, también se llegaron a utilizar materiales porosos para hacer pigmentos, como el conocido “azul maya”. Se trata de un sorprendente pigmento de gran estabilidad térmica y química. Se utilizó durante el período prehispánico tardío, tanto en la cerámica como en los murales de los templos, probablemente desde el siglo VI d.C. Este pigmento “azul maya” es un antiguo material nanoestructurado que se forma al impregnar la arcilla “paliorskita” (mineral arcilloso microfibroso) con el colorante índigo⁵. Otros materiales porosos que han sido ampliamente utilizados por los humanos son las arcillas o minerales a base de caolinita, por sus propiedades adsorbentes y antidiarreicas. A fines del siglo XX, las arcillas de caolinita eran vendidas en los mercados de África occidental como medicamentos antidiarreicos orales. Incluso, actualmente, es un ingrediente en medicamentos comerciales, como el Kaopectate⁶.

Un uso más científico de estos materiales se dio en Europa, en 1773, con el químico farmacéutico sueco Carl Scheele, quien estudió la adsorción de diferentes gases dentro de diversos carbones vegetales⁷. Scheele observó que al calentar un recipiente que contenía carbón vegetal, este expulsaba gases que previamente había adsorbido. Sus propiedades se investigaron y se analizó la capacidad de adsorción de varios gases por diferentes materias primas. Luego, Lowitz realizó experimentos que demostraron la capacidad de los carbones para la decoloración de algunas disoluciones acuosas. A lo largo de los siglos XVIII y XIX surgió la necesidad de sistemas avanzados de filtración y purificación. La purificación del azúcar era uno de los principales problemas, ya que podía tener algunos venenos que provocaban severos problemas de salud al ser ingeridos. Debido a esto, se requería de una alta refinación del azúcar que repercutía sustancialmente en el precio del producto. A finales del siglo XIX se aplicaron carbones activados para la purificación del azúcar en el proceso de refinación⁸.

Por otro lado, en Tennessee (EEUU) se utilizaron distintos carbones para el proceso del condado de Lincoln (como se le conocería más tarde), mediante el cual se producía el auténtico whisky de Tennessee. Los materiales de adsorción a base de carbono ganaron popularidad a medida de un creciente conocimiento en estos sistemas y una mayor comprensión de la teoría de los gérmenes a fines del siglo XIX, es por esto por lo que la purificación de bebidas por estos métodos se popularizó. Todos estos resultados llevaron a que el carbón finalmente se utilizara en la Primera Guerra Mundial en las máscaras antigás dada su mejor capacidad de adsorción en comparación de adsorbentes tradicionales de algodón o fibra vegetal⁹.

En la segunda mitad del siglo XX se incrementó el interés por este material en la ciencia y la tecnología. Si bien el carbón vegetal no era tan ampliamente considerado como algunos de los nuevos materiales que entraban en escena, los investigadores continuaron estudiando sus propiedades de adsorción. Quizás uno de los estudios más importantes fue el de su estructura química, realizada mediante difracción de rayos X por Rosalind Franklin. Esta brillante científica, mejor conocida por sus contribuciones a la estructura del ADN, también desempeñó un papel importante en la comprensión acreditada moderna de carbones porosos, al desarrollar varios análisis sobre la estructura de estos materiales durante la década de 1940¹⁰.

Durante la misma década comenzaron las primeras investigaciones sobre otra importante clase de materiales porosos conocidos como zeolitas (derivado del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra)). Axel Fredrick Cronstedt, un sueco mineralogista, fue el primero en estudiar las zeolitas naturales derivados minerales de aluminosilicatos (con poros muy ordenados). Durante su análisis, Cronstedt observó que al calentar las zeolitas se producía vapor de agua. Este efecto es un signo que ahora reconocemos como desorción de agua de los poros zeolíticos¹¹.

La determinación estructural de zeolitas, arcillas y carbones se llevó a cabo unas pocas décadas después de que William Henry Bragg y William Lawrence Bragg descubrieran la técnica de difracción de rayos X. Algunos de los primeros estudios estructurales de materiales porosos fueron realizados en 1930 por Linus Pauling, quien estudió la sodalita y el mineral arcilloso mica¹².

Las primeras zeolitas sintéticas, lévyne o levynite, se produjeron más de un siglo después del descubrimiento de estos materiales, en 1862 por Henri Sainte-Claire-Deville. Sin embargo, todavía había poco interés por estos sistemas hasta que Richard Barrer estableció el campo de la investigación moderna de zeolitas sintéticas en la década de los cuarenta. A raíz del trabajo de Barrer, en 1948, Robert M. Milton comenzó a estudiar la síntesis industrial de zeolitas en la empresa Union Carbide. Milton produjo zeolitas a partir de precursores solubles de silicio y aluminio y estos materiales sintetizados fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos X en polvo, lo que permitió una detección rápida y fácil de los materiales sintetizados¹³. En 1951, Milton comenzó a impulsar el estudio y uso de zeolitas como catalizadores, debido a sus fuertes propiedades de adsorción y química atómicamente precisa. Su trabajo inicial mostró que las zeolitas podrían ser muy beneficiosas como catalizadores de rompimiento (craqueo) de moléculas de hidrocarburos y en 1959 la zeolita Y ya se estaba utilizando como catalizador de isomerización de hidrocarburos. Esto condujo a una ardua investigación de zeolitas por la comunidad científica. Muchos nombres de gran prestigio dedicaron su tiempo a este tema, personas como Donald Breck, Jule Rabo y Edith Flanigen, las estudiaron para la industria química de productos básicos¹⁴. Los procesos de zeolita desarrollados en los últimos cincuenta años varían desde reacciones para transformar el metanol y producir olefinas, a alquilaciones aromáticas que se producen en los sitios ácidos de estos materiales. En la industria, las zeolitas tienen tres principales usos. El más importante es la catálisis, pero otros incluyen la separación de gases y el intercambio iónico.

Por su parte, los metales porosos se probaron por primera vez en 1943, cuando se generaron intencionalmente poros en aluminio al agregar mercurio al aluminio fundido. El concepto de usar metales porosos en aplicaciones biomédicas se investigó mucho más tarde y el primer trabajo se realizó en 1972, cuando se estudió el empleo de metales porosos para la osteointegración. Ha habido esfuerzos continuos para usar aleaciones porosas de titanio en ortopedia. En los últimos años se ha dedicado tiempo al desarrollo de andamios metálicos porosos para la posible regeneración de tejidos en humanos y se espera que en un futuro próximo sea posible aplicarlo¹⁵.

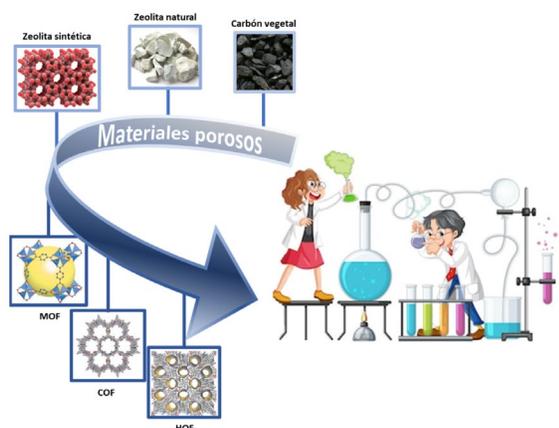


Figura 2. Evolución de los materiales porosos con el tiempo

Los primeros aerogeles de sílice (dióxido de silicio) como materiales adsorbentes son anteriores al uso de las zeolitas. Samuel Kistler desarrolló minuciosamente el primer aerogel en 1931¹⁶. Más tarde, se produjeron sílices mesoporosas más ordenadas, llamadas MCM (*Mobile Composition of Matter, por sus siglas en inglés*) o las SBA (Santa Barbara Amorphous, por sus siglas en inglés). Dos ejemplos notables en estos sistemas son el MCM-4130 y SBA-1531, los cuales se descubrieron en la década de 1990 y se caracterizaban por tener un ta-

maño de poro superior a las zeolitas antes descubiertas (~2 nm), además de que se podían aprovechar las propiedades químicas de estos materiales. Los aerogeles tienen algunas propiedades únicas que los hacen también atractivos para aplicaciones en la ciencia y la tecnología, como son la adsorción, su uso para sensores, como materiales con una constante dieléctrica baja, como catalizadores o soportes, como medio de almacenamiento, para aislantes y ropas térmicas, entre otras. La NASA, por ejemplo, utilizó aerogeles para atrapar partículas de polvo espacial a bordo de la nave espacial Stardust¹⁷. También los empleó para el aislamiento térmico del Mars Rover y los trajes espaciales de los astronautas.

Los materiales PPN (*Porous Polymer Networks, por sus siglas en inglés*) surgieron a fines de la década de 1940, con estructuras basadas en sistemas poliméricos. Cabe resaltar que estos materiales no son intrínsecamente porosos y están hechos de poliestirenos y poliestirenos sulfonados. Los PPN aprovechan los grupos funcionales orgánicos rígidos que existen dentro de ellos y que tienen geometrías bien conocidas. Neil McKeown, uno de los pioneros de la adsorción con PPN y que denominó el término de PIMs (*Polymers of Intrinsic Microporosity, por sus siglas en inglés*), generó materiales con diversos tamaños de poro y altas capacidades de adsorción de gas¹⁸. Es posible usar los sistemas PPN como materiales de almacenamiento y separación de gases, como agentes de encapsulación para la liberación controlada de fármacos, para la industria de la transformación, como sensores, como soportes para la inmovilización biomolecular o andamios celulares, para procesos de limpieza y purificación y hasta en electrodos para almacenamiento de energía y revestimiento antirreflectante¹⁹.

A fines de la década de 1980 era evidente que los complejos de coordinación y los polímeros de coordinación podían ser altamente cristalinos. Una gran parte de este trabajo inicial sobre polímeros de coordinación cristalinos 2D y 3D provino de Richard Robson²⁰. Más tarde, Susumu Kitagawa avanzó en el campo mediante el diseño de materiales híbridos orgánicos e inorgánicos porosos durante las décadas de 1980 y 1990²¹. El desarrollo de materiales de coordinación porosos creció en popularidad a fines de la década de 1990 gracias a Omar Yaghi, con el desarrollo de materiales porosos que eran altamente estables y permanentemente porosos, llamados MOFs (*Metal Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés)^{22,23}.

Los MOFs son materiales con una red metal-orgánica; esta estructura supramolecular de coordinación está compuesta por ligantes orgánicos que forman materiales altamente porosos. Los MOFs han demostrado ser candidatos prometedores para la adsorción de gases, especialmente para la absorción de dióxido de carbono, dióxido de azufre, metano e hidrógeno. Recientemente, se desarrollaron materiales capaces de un extraordinario desempeño en el almacenamiento volumétrico y gravimétrico de metano, dicho proyecto ya ha sido aprobado por el Departamento de Energía de EEUU y se encuentra en desarrollo²⁴. El interés sobre los MOFs ha sido base para producir diversos materiales con los mismos principios que son la porosidad, estabilidad y el alto orden dentro de las estructuras.

Las primeras aplicaciones catalíticas de los MOFs se centraron en utilizar los iones metálicos o nodos del material. Las reac-

ciones se realizaron, principalmente, en los cationes metálicos de la estructura, que actuaron como sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, se racionalizó que se podía tomar ventaja del tamaño de poro y de los grupos funcionales orgánicos para realizar catálisis selectiva y obtener productos estereoquímicamente selectivos. Un avance en este rubro llegó cuando estos materiales se modificaron post-sintéticamente PSM (*Post-Synthetic Modification*, por sus siglas en inglés) a mediados de la década de 2000. PSM permite la introducción de grupos funcionales capaces de llevar a cabo reacciones química adicionales²⁵.

Los PCCs (*Porous coordination cages*, por sus siglas en inglés) fueron descubiertos por primera vez en 1990, por Makoto Fujita, y son análogos a complejos moleculares que permiten un fácil manejo, ya que, una vez sintetizados, presentan la característica distintiva de ser permanentemente porosos en estado sólido²⁶. Estos sistemas son solubles en ciertas condiciones y esta propiedad los dota de una rica reactividad, tanto en solución, como en estado sólido.

Otros materiales porosos modernos incluyen estructuras orgánicas covalentes, COFs (*Covalent Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés) y estructuras orgánicas unidas por hidrógeno, HOFs (*Hydrogen-bonded Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés). El primero es análogo a los MOFs, pero no contiene metales en su estructura. Estos materiales demostraron resultados prometedores para muchas aplicaciones, con la ventaja de poseer una estructura orgánica 2D o 3D totalmente unida por enlaces covalentes, a menudo con altos niveles de cristalinidad y selectividad. Los HOFs son una clase de mate

riales moleculares que forman estructuras porosas a través de interacciones de enlaces de hidrógeno no covalentes. Estas interacciones a menudo reducen rigidez en la estructura altamente porosa, pero muchos son solubles en solventes orgánicos y, por lo tanto, más procesables y fáciles de regenerar en solución.

En un futuro relativamente cercano se espera que estos nuevos sistemas, como los MOFs, PCCs, COFs o HOFs, sean la lanza para la mejora de tecnologías existentes o el desarrollo de nuevas tecnologías. Estos materiales han demostrado ser potencialmente útiles en el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico, catálisis, foto y electro catálisis, dosificación de fármacos, luminiscencia, baterías de iones de litio, tratamiento de agua y captura de gases problemáticos como dióxido de carbono o dióxido de azufre²⁷.

Existe una enorme variedad de materiales porosos que presentan diferentes arquitecturas moleculares, con diversas formas reticulares y una amplia gama de tamaños de poro (Figura 2), los cuales han demostrado ser sistemas con propiedades excepcionales tanto físicas, como mecánicas y químicas. Por tanto, dadas sus amplias capacidades como la separación o filtración de flujo, absorción de sonido o reducción de ruido, amortiguación, protección electromagnética, aislamiento térmico y resistencia al fuego, así como de intercambio de calor, catálisis, procesos electroquímicos, de reparación y plástico médico, estos materiales pueden ser utilizados en una gran diversidad de industrias como la aeroespacial, la electrónica, de comunicaciones y transporte, de energía atómica, médica, protección del medio ambiente,

metalurgia, maquinaria, construcción, electroquímica, petroquímica y bioingeniería (Figura 3)^{28, 29}.



Figura 3. Materiales porosos y sus diferentes aplicaciones en diferentes ramas

Conclusiones

En muchos sentidos, los materiales porosos utilizados en la era premoderna parecen poco sofisticados y sencillos, en comparación con los materiales de última generación fabricados con precisión a escala molecular. Sin embargo, a pesar del aumento de la complejidad de la estructura, seguimos utilizando muchos de estos materiales por motivos similares.

Las nuevas técnicas experimentales y computacionales han permitido avanzar en la investigación de estos sistemas, mejorando nuestra comprensión y control a nivel molecular. En los últimos años hemos logrado una mejor comprensión de la estructura y de la dinámica de los materiales porosos a escala molecular gracias a nuevas técnicas, como la difracción de rayos X con luz del sincrotrón, dispersión de neutrones, el análisis de la función de distribución de pares, las simulaciones computacionales de las estructuras y la microscopía electrónica. Por ejemplo, la difracción de rayos X

con luz del sincrotrón permitió la primera visualización directa de complejos organometálicos asilados dentro de la estructura de los MOFs²⁵.

Todos estos ejemplos son un claro indicio de que en un campo tan antiguo como el de los materiales porosos siempre hay cosas nuevas que aprender, y nunca es demasiado tarde para mirar hacia atrás e investigar con nuevos ojos los sistemas experimentados por generaciones anteriores.

Bibliografía

- Ahumada, M.; Jacques, E.; Calderon, C.; Martínez-Gómez, F., Porosity in Biomaterials: A Key Factor in the Development of Applied Materials in Biomedicine. In Handbook of Ecomaterials, Martínez, L. M. T.; Kharissova, O. V.; Kharisov, B. I., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2019; 3503-3522.
- Zdravkov, B.; Čermák, J.; Šefara, M.; Janků, J., Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry* 2007, 5 (2), 385-395.
- Bryan, C. P.; Smith, G. E., *The Papyrus Ebers: Ancient Egyptian Medicine*. Martino Fine Books: 2021.
- Struhsaker, T. T.; Cooney, D. O.; Siex, K. S., Charcoal Consumption by Zanzibar Red Colobus Monkeys: Its Function and Its Ecological and Demographic Consequences. *International Journal of Primatology* 1997, 18 (1), 61-72.
- Ouellet-Plamondon, C.; Aranda, P.; Favier, A.; Habert, G.; van Damme, H.; Ruiz-Hitzky, E., The Maya blue nanostructured material concept applied to colouring geopolymers. *RSC Advances* 2015, 5 (120), 98834-98841.
- McMahan, Z. H.; DuPont, H. L., Review article: the history of acute infectious diarrhoea management--from poorly focused empiricism to fluid therapy and modern pharmacotherapy. *Alimentary pharmacology & therapeutics* 2007, 25 (7), 759-69.
- Scheele, C. W.; Forster, J. R.; Kirwan, R., *Chemical Observations and Experiments on Air and Fire*. J. Johnson: 1780.
- Hagemann, N.; Spokas, K.; Schmidt, H.-P.; Kägi, R.; Böhler, M. A.; Bucheli, T. D. Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs Water [Online], 2018.
- Jacob, V., *One Hundred Years of Chemical Warfare: Research, Deployment, Consequences*. Edited by Bretislav Friedrich, Dieter Hoffmann, Jürgen Renn, Florian Schmaltz, and Martin Wolf. *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57 (30), 9216-9217.
- Harris, P. J. F., Rosalind Franklin's work on coal, carbon, and graphite. *Interdisciplinary Science Reviews* 2001, 26 (3), 204-210.
- Colella, C.; Gualtieri, A. F., Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, 105 (3), 213-221.
- Pauling, L., The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. 1930, 16 (7), 453-459.
- Flanigen, E. M., Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., Eds. Elsevier: 2001; Vol. 137, 11-35.
- Kulprathipanja, S., Aspects of Mechanisms, Processes, and Requirements for Zeolite Separation. In *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, 2010; 203-228.
- Wang, M.; Guo, L.; Sun, H., *Manufacture of Biomaterials*. In *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, Narayan, R., Ed. Elsevier: Oxford, 2019; 116-134.
- Azum, N.; Rub, M. A.; Khan, A. A. P.; Asiri, A. M., Chapter 19 - Aerogel applications and future aspects. In *Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation*, Khan, A. A. P.; Ansari, M. O.; Khan, A.; Asiri, A. M., Eds. Elsevier: 2021; 357-367.
- Jones, S. M.; Sakamoto, J., Applications of Aerogels in Space Exploration. In *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebel, M. M., Eds. Springer New York: New York, NY, 2011; 721-746.
- McKeown, N. B.; Gahnem, B.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; Tattershall, C. E.; Mahmood, K.; Tan, S.; Book, D.; Langmi, H. W.; Walton, A., Towards Polymer-Based Hydrogen Storage Materials: Engineering Ultramicroporous Cavities within Polymers of Intrinsic Microporosity. 2006, 45 (11), 1804-1807.
- Lu, W.; Yuan, D.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blümel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H.-C., Porous Polymer Networks: Synthesis, Porosity, and Applications in Gas Storage/Separation. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (21), 5964-5972.
- Hoskins, B. F.; Robson, R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society* 1989, 111 (15), 5962-5964.
- Liu, B., Interview with Professor Susumu Kitagawa. *ACS Materials Letters* 2019, 1 (5), 564-567.
- Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev* 2012, 112 (2), 673-4.
- Viniegra, M., Entrevista a Profesor Omar Yaghi. *Boletín de la Sociedad Química de México* 2016, 10 (3), 21-22.
- Mahmoud, E., Mitigating Global Methane Emissions Using Metal-Organic Framework Adsorbents. *Applied Sciences* 2020, 10 (21).
- Peralta, R. A.; Huxley, M. T.; Evans, J. D.; Fallon, T.; Cao, H.; He, M.; Zhao, X. S.; Agnoli, S.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J., Highly Active Gas Phase Organometallic Catalysis Supported Within Metal-Organic Framework Pores. *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142 (31), 13533-13543.
- Kawano, M.; Kawamichi, T.; Haneda, T.; Kojima, T.; Fujita, M., The Modular Synthesis of Functional Porous Coordination Networks. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129 (50), 15418-15419.
- Liu, Y.; Chen, L.; Yang, L.; Lan, T.; Wang, H.; Hu, C.; Han, X.; Liu, Q.; Chen, J.; Feng, Z.; Cui, X.; Fang, Q.; Wang, H.; Li, L.; Li, Y.; Xing, H.; Yang, S.; Zhao, D.; Li, J., Porous framework materials for energy & environment relevant applications: A systematic review. *Green Energy & Environment* 2023.
- Liu, T.; Liu, G., Porous organic materials offer vast future opportunities. *Nat Commun* 2020, 11 (1), 4984.
- Liu, P. S.; Chen, G. F., Chapter Three - Application of Porous Metals. In *Porous Materials*, Liu, P. S.; Chen, G. F., Eds. Butterworth-Heinemann: Boston, 2014; 113-188.



Ladrillos cerámicos sustentables y avanzados para la construcción del futuro

*Edgar Moreno Bernal¹, Marina Vlasova²

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Circuito Exterior S/N Circuito de la, Investigación Científica, CU, 04510 Ciudad de México, CDMX

² Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM. Avenida Universidad 1001, Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México
eddmorber@gmail.com

Introducción

El incremento de la población en todo el mundo ha llevado a un aumento en la demanda de viviendas y edificios, lo que a su vez ha propiciado la búsqueda de materiales de construcción avanzados que permitan construir muros de carga y muros divisores en edificios modernos. Los ladrillos cerámicos convencionales son muy populares debido a su bajo costo en el mercado, pero tienen un impacto ambiental que no se encuentra controlado al momento de ser producidos. El combustible empleado para la fabricación de estos materiales puede ser aserrín, madera, aceite quemado, llantas, basura, entre otros, lo cual genera emisiones de gases de efecto de invernadero. Por lo tanto, es necesario buscar otras formas de producir estos materiales de manera sostenible, utilizando técnicas y materiales más ecológicos.

En la fabricación de los ladrillos cerámicos es importante que estos cumplan con las normativas y estándares de seguridad estructural establecidos por las autoridades

locales y nacionales correspondientes. Si las empresas que fabrican estos materiales no cumplen con estas normativas, pueden poner en riesgo la seguridad estructural de las construcciones en las que se utilicen sus productos. Esto puede llegar a tener consecuencias graves: daños a la propiedad, lesiones o incluso la pérdida de vidas humanas. Por eso, es importante señalar que las empresas dedicadas a la fabricación de ladrillos cerámicos artesanales trabajen en extensa colaboración con las autoridades correspondientes (municipales, estatales y federales) con la finalidad de asegurarse que sus productos cumplan con los estándares requeridos en términos de seguridad estructural (por ejemplo, las normas: NMX-C-ONNCCE-2013, NMX-C-024-ONNCCE-2012 y NMX-C-038-ONNCCE-2013).

La ciencia y tecnología de los materiales avanzados resulta útil para analizar y mejorar las propiedades mecánicas, térmicas, acústicas y eléctricas de los ladrillos cerámicos. A partir del estudio estructural del material, y la relación de estas carac-

terísticas con sus propiedades finales, es posible lograr que los productos cerámicos más eficientes, seguros y cómodos para los usuarios finales. Un claro ejemplo de ello es la creación de ladrillos cerámicos inteligentes que puedan transmitir y recibir información a través de señales eléctricas.

La idea de utilizar los ladrillos cerámicos como sensores estructurales para monitorear el estado de los edificios es muy interesante y prometedora. Este tipo de tecnología resultaría muy útil para detectar posibles problemas estructurales en los edificios, como grietas o fracturas, y tomar medidas preventivas antes de que ocurran daños mayores. Otro ejemplo puede ser para el caso del control de temperatura. El uso de ladrillos cerámicos como resistencias térmicas puede ser muy útil en zonas con temperaturas extremas, ya que permitiría mantener un ambiente cálido y confortable dentro de los recintos, sin necesidad de recurrir a otros sistemas de enfriamiento o calefacción. Por otro lado, el uso de ladrillos cerámicos como material aislante puede ser muy útil para proteger los recintos contra los campos electrostáticos y drenar las cargas eléctricas a través de los muros electro conductivos, lo que podría mejorar la seguridad eléctrica de los edificios.

Con base a los requerimientos actuales, la producción de las cerámicas debe centrarse en el desarrollo de una tecnología de ahorro de energía y recursos para proporcionar una reducción sustancial de los costos de producción de ladrillos y los costos de construcción y transporte en general [1-3]. La integración de desechos de origen orgánico e inorgánico en el proceso tecnológico en su fabricación [4-11], puede

ser una opción interesante para mejorar la eficiencia y sostenibilidad de la producción de materiales cerámicos reciclados.

Un ejemplo resulta de utilizar desechos inorgánicos como el poliestireno expandido (EPS), vidrio, plásticos y otros residuos de origen industrial, no biológicos que pueden ser incorporados en la matriz cerámica para mejorar sus propiedades físico-químicas. Esta operación reduciría la dependencia de los recursos fósiles y evitaría que la ecología del medio ambiente se deteriora sustancialmente debido a la actividad vital humana [12].

Los ladrillos cerámicos porosos tienen propiedades de aislamiento térmico y acústico debido a la presencia de poros en su composición. Además, la reducción en su peso de un 35 % frente al ladrillo convencional facilita el transporte y la manipulación en la construcción. La presencia de poros en las seis superficies geométricas del ladrillo cerámico también puede mejorar la adherencia del repellado que se aplique en sus superficies, lo que resulta en una mayor durabilidad del repellado adherido.

Uno de los métodos para obtener cerámicos porosos es la introducción de compuestos inorgánicos de EPS en la masa de arcilla a sinterizar. Estos compuestos pueden actuar como un agente aditivo durante la combustión inicial, generando poros en la masa arcilla [13-15].

Los poros en la cerámica porosa suelen tener un tamaño que va desde alrededor de ~ 3mm hasta ~ 1mm y pueden tener, la mayoría de las veces, una forma de ranura [16]. Sin embargo, es importante destacar que el tamaño y la forma de los poros puede

variar mediante técnicas de procesamiento específico. Por ello es posible utilizar partículas esféricas de poliestireno expandido (EPS) para generar poros de forma esférica en la cerámica porosa.

Durante el proceso de sinterización, el EPS se descompone y se evapora, lo que da lugar a la formación de poros esféricos en la cerámica [17]. Este método puede utilizarse para generar poros grandes y uniformes, y también puede controlarse la cantidad de EPS utilizada para ajustar el tamaño y la distribución de los poros. Sin embargo, resulta importante tener en cuenta que la introducción de EPS puede tener un impacto negativo en la resistencia mecánica y la estabilidad de la cerámica, por lo que es necesario encontrar un equilibrio entre la cantidad de EPS utilizado y las propiedades deseadas de la cerámica porosa.

La problemática de procesar los residuos de embalaje de EPS se vuelve cada vez más urgente en vista del aumento del volumen de los desechos de este material que contamina el medio ambiente. Hoy en día, existen métodos de reciclaje limitados para el procesamiento del EPS de embalaje. Un ejemplo es la molienda de desechos de este tipo y, después, la introducción como relleno en block de hormigón [18, 19]. Otro caso es la fusión de los desechos de EPS con la trituración del producto, convirtiéndolo en polvo, y posteriormente agregando el polvo en la matriz cerámica a utilizar para usarla como aditivo en el proceso tecnológico siguiente; despolimerización de residuos de EPS [20, 21]. Prácticamente todos los tipos de procesamiento de EPS resultan ser costosos desde el punto de vista económico, lo que retrasa su procesamiento a gran escala.

Método de elaboración de cerámicos porosos

Este es el método para realizar cerámicos porosos, reutilizando desechos de embalaje de EPS, botellas de vidrio y como matriz principal la arcilla roja.

Se requieren partículas de vidrio con un tamaño de 0.125 mm, por lo tanto, las botellas de vidrio se trituran en una prensa hidráulica. Los fragmentos de vidrio triturados son introducidos a un molino planetario para pulverizarlo, luego se tamiza el polvo escogiendo el tamaño de partícula deseado. En el caso del EPS los desechos de embalaje son triturados por fricción en una superficie rugosa logrando trazas de forma esférica que ya tiene el aglomerado desde su fabricación, se escoge el aglomerado con un tamaño de partícula esférica de entre 1 a 3 mm o del tamaño deseado.

El siguiente paso es la homogenización de los materiales introduciendo los materiales en el molino planetario durante 20 min. a 200 rpm. A la mezcla obtenida se le agrega agua para obtener una masa plástica, la cual se introduce en moldes. Las muestras se secan a la intemperie a temperatura ambiente, donde no les de la luz directa del sol durante dos días, para poder introducir las al interior de los hornos de cocción. El proceso de sinterización se realizó en ambiente al aire (tipo I) y con deficiencia de oxígeno (tipo II), a una temperatura máxima de 1000 °C y un tiempo de 8.5 horas. En el proceso de sinterización de los especímenes tipo I, la velocidad de aumento de la temperatura es de 50 °C/min. Se percibió la emisión de sustancias tóxicas derivadas de la degradación térmica del EPS, las cuales ocurren en el rango de temperatura entre 350-500 °C. Para el proceso de sinterización de los

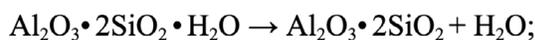
especímenes tipo II, usando las mismas condiciones, las muestras están completamente confinadas, minimizando así las emisiones de sustancias tóxicas.

Análisis Estructural

Las cerámicas sinterizadas están compuestas por silimanita, cristobalita y cuarzo (Fig. 1). Los picos de difracción correspondientes a estas fases se encuentran en un halo ancho, lo que indica la presencia de una fase amorfa o vítrea. Además, la cantidad de cada fase en la cerámica depende de la composición de las mezclas iniciales de arcilla-vidrio. Se observa que cuanto mayor sea el contenido de arcilla en las mezclas iniciales, mayor será el contenido de silimanita en la cerámica. Por otro lado, cuanto mayor es la cantidad de vidrio introducido en las mezclas iniciales, mayor será la intensidad del halo registrado en los patrones de difracción de rayos X.

El contenido de cuarzo y cristobalita en la cerámica también está influenciado por diferentes factores. Por un lado, depende de la descomposición del mineral de arcilla, que se produce a diferentes temperaturas, por ejemplo:

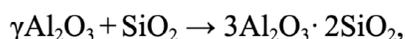
A 550 °C:



A 850 °C:



A 900 °C:



También la falta de homogeneidad de la composición de la arcilla roja que, junto con la montmorillonita y la caolinita, contiene

cuarzo y cristobalita en forma de inclusiones de arena [22, 23]. Es debido a esto que el contenido de cuarzo varía en la composición de la cerámica: la participación del cuarzo en la formación de la fase vítrea de la nueva composición (como lo demuestra un cambio en el máximo del halo en 2θ) y la transición de una parte de SiO_2 (cuarzo) en SiO_2 (cristobalita).

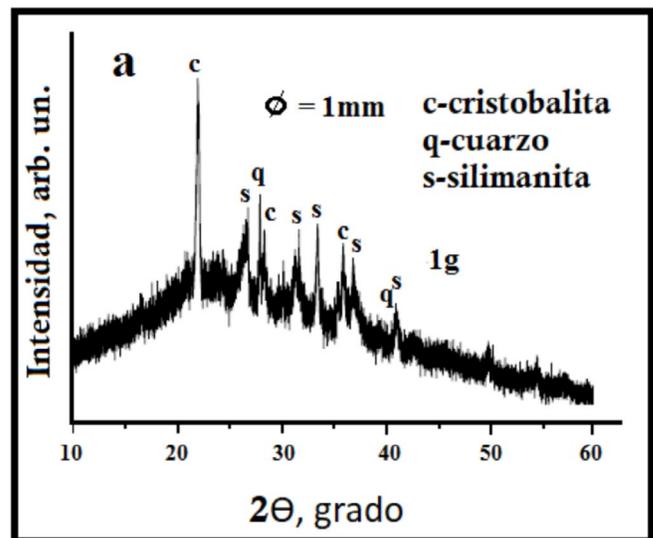


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de arcilla roja y vidrio sinterizados

Durante la sinterización en ausencia de oxígeno no se observó la liberación de gases de termodescomposición del EPS en el horno. Después de la sinterización en condiciones de deficiencia de oxígeno se detectó la presencia de una fase de carbono amorfo en los patrones de difracción de rayos X de las cerámicas [13], que se caracterizan por un halo con un máximo de $2\theta \sim 26\text{-}27^\circ$ (Fig. 2a). En las cerámicas sintetizadas en el aire, se observó un halo con un máximo en $2\theta \sim 22^\circ$, debido a la presencia de la fase vítrea [24, 25] (ver Fig. 2b). En las cerámicas carbonizadas, se registró una línea estrecha en $2\theta = 26.5^\circ$, que se asigna a micropérlas de carbono grafitizadas [26]. También se detectó un pico de baja intensidad en $2\theta = 44^\circ$, lo que sugiere la formación de una

forma específica de carbono, es decir, las bombillas de carbono [24, 25]. El pico a $2\theta = 23.77^\circ$, que se asigna a forsterita (Mg_2SiO_4 o $(Mg_{1.81}Fe_{0.18}Ni_{0.01})\Sigma = 2Si_{1.00O_4}$), indica la interacción entre el vidrio y los componentes de arcilla que contienen óxidos metálicos, incluyendo óxidos de hierro y magnesio.

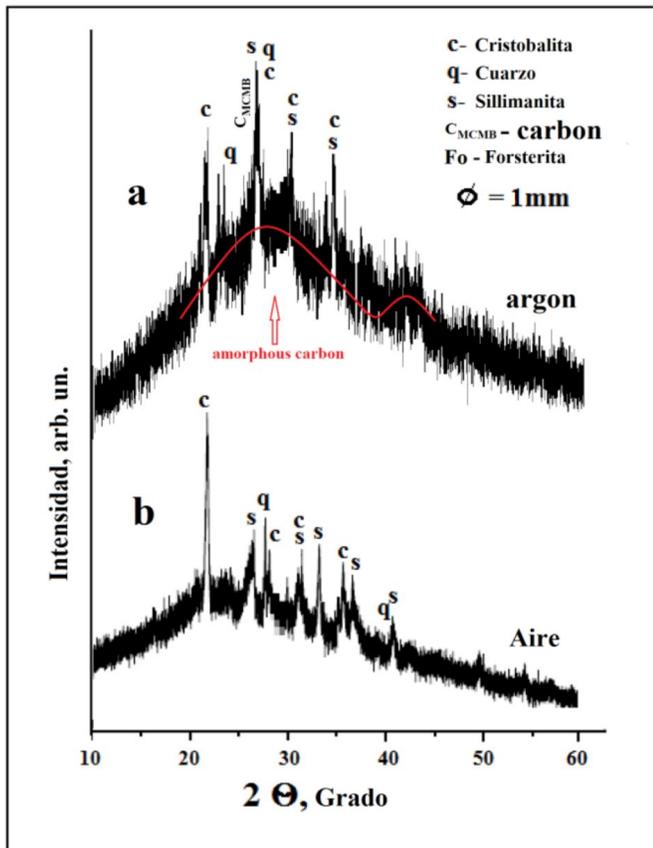


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las cerámicas obtenidas a partir del 50 % en peso arcilla + 50 % peso de vidrio + 1 g de mezcla de EPS en atmósfera al vacío (a) y aire (b) en $T_{sint} = 1000^\circ C$ para $t_{sint} = 8.5 h$. $d_{EPS} = 1mm$

Caracterización microestructural y morfológica

Durante la fractura de cerámica con cualquier contenido de EPS introducido en las composiciones iniciales se observan lugares de combustión de partículas esféricas de EPS (Figs. 3a, c, d). El tamaño de los poros formados se correlaciona con el diámetro de las partículas esféricas introducidas.

Poros finos de diferente tamaño y forma (Figuras 3b, c) perforan toda la cerámica. En las paredes de poros grandes, poros más finos, que indican los lugares de liberación de productos de combustión gaseosos de EPS, están presentes. El microanálisis local en diferentes lugares mostró la presencia de elementos que son característicos de los lugares de localización de sílice (Figuras 3b, b', lugar 1), silicato de aluminio (Figuras 3b, b', lugar 3) y vidrio (Figuras 3 b, b', lugar 2).

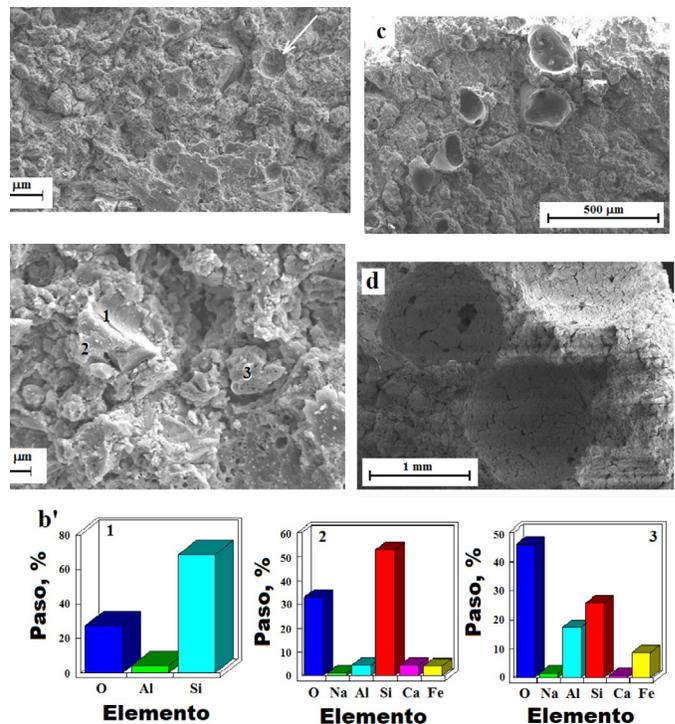


Figura 3. Micrografías de una fractura de la cerámica porosa a diferentes aumentos (a – c) y microanálisis local de elementos (b') en los lugares indicados en (b).

Propiedades mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas de las muestras reveló que la resistencia a la compresión aumenta en las muestras que se preparan a partir de mezclas con un contenido de vidrio de alrededor del 50 % en peso (Fig. 4), lo cual coincide con lo reportado en bibliografía [13]. En cambio, cuando se incrementa el contenido de EPS y, por lo tanto, el número de poros en la

cerámica, la resistencia a la compresión (F_{compr}) disminuye (Figura 4b, curvas 1, 2). Estos cambios son más notorios cuando se usan partículas de EPS de mayor diámetro ($d \sim 3 \text{ mm}$). Al utilizar partículas de EPS de menor diámetro ($d \sim 1 \text{ mm}$), se puede sintetizar cerámica con F_{compr} constante, siempre y cuando el contenido de EPS se mantenga dentro de ciertos límites (Fig. 4a).

De acuerdo con los requerimientos estándar, se pueden utilizar cerámicas con F_{compr} de alrededor de 80 kg/cm^2 para el trabajo de albañilería de paredes estructurales, mientras que cerámicas con F_{compr} de alrededor de $70\text{-}40 \text{ kg/cm}^2$ se pueden utilizar para el trabajo de albañilería de paredes interiores de separación.

Propiedades térmicas

Los resultados obtenidos del estudio sobre la disminución de la temperatura durante el paso de un flujo de calor a través de un espécimen poroso indican que la temperatura disminuye en $50 \text{ }^\circ\text{C}$ en todas las muestras a una distancia de 7.6 cm de la fuente de calentamiento, lo que clasifica el material sinterizado como cerámicos termoaislantes. La conductividad y la difusividad térmicas de los ladrillos varían según la composición del espécimen cerámico y su porosidad. A medida que aumenta la porosidad de la cerámica, debido a un aumento en el contenido de EPS, se produce una disminución eficiente de la temperatura de calentamiento de la muestra. Sin embargo, con un gran contenido de vidrio, se observa una tendencia inversa. Además, al aumentar los contenidos de EPS y vidrio en las mezclas iniciales y el diámetro de las partículas de EPS, se intensifica el calentamiento de la cerámica. En conclusión, para lograr buenas propiedades de aislamiento

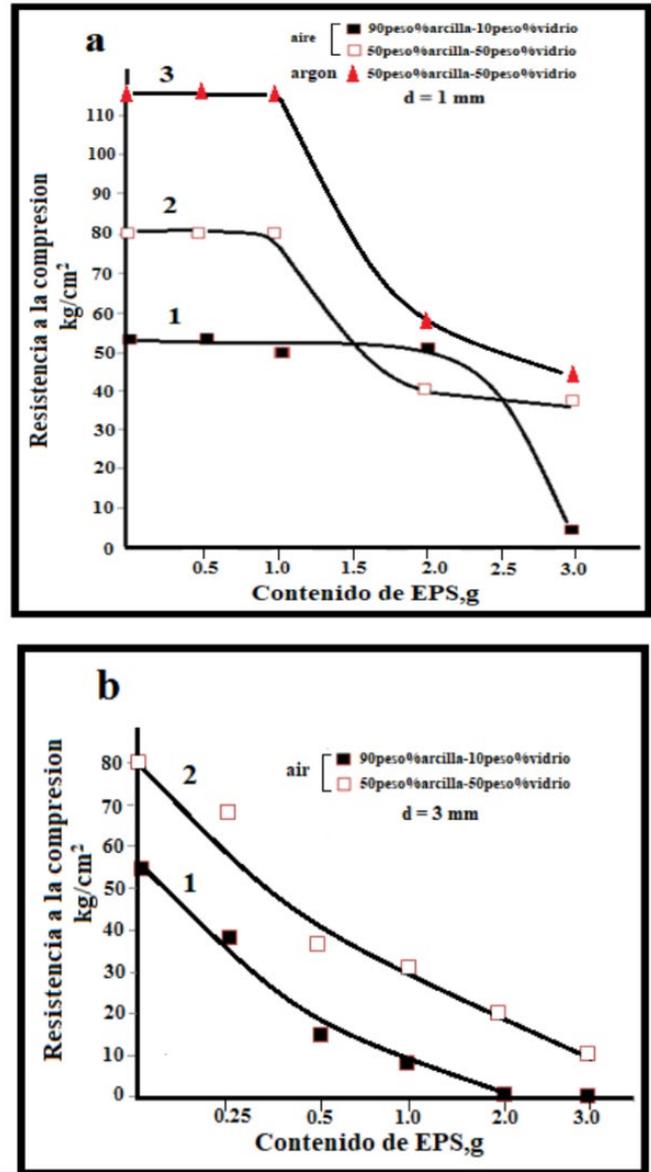


Figura 4. Cambio en la resistencia a la compresión de muestras de cerámica con cambio en el contenido de EPS y vidrio en las mezclas iniciales y el diámetro de las partículas de EPS. En (a), el diámetro de EPS es de 1 mm . En (b), el diámetro de EPS es de 3 mm .

térmico en las cerámicas, se recomienda utilizar partículas de EPS con $d = 1 \text{ mm}$ e introducir al menos 50% en peso de vidrio.

Propiedades acústicas

Los materiales porosos exhiben una mayor absorción de sonido que los materiales densos. En las cerámicas sintetizadas se reducen las vibraciones predominante-

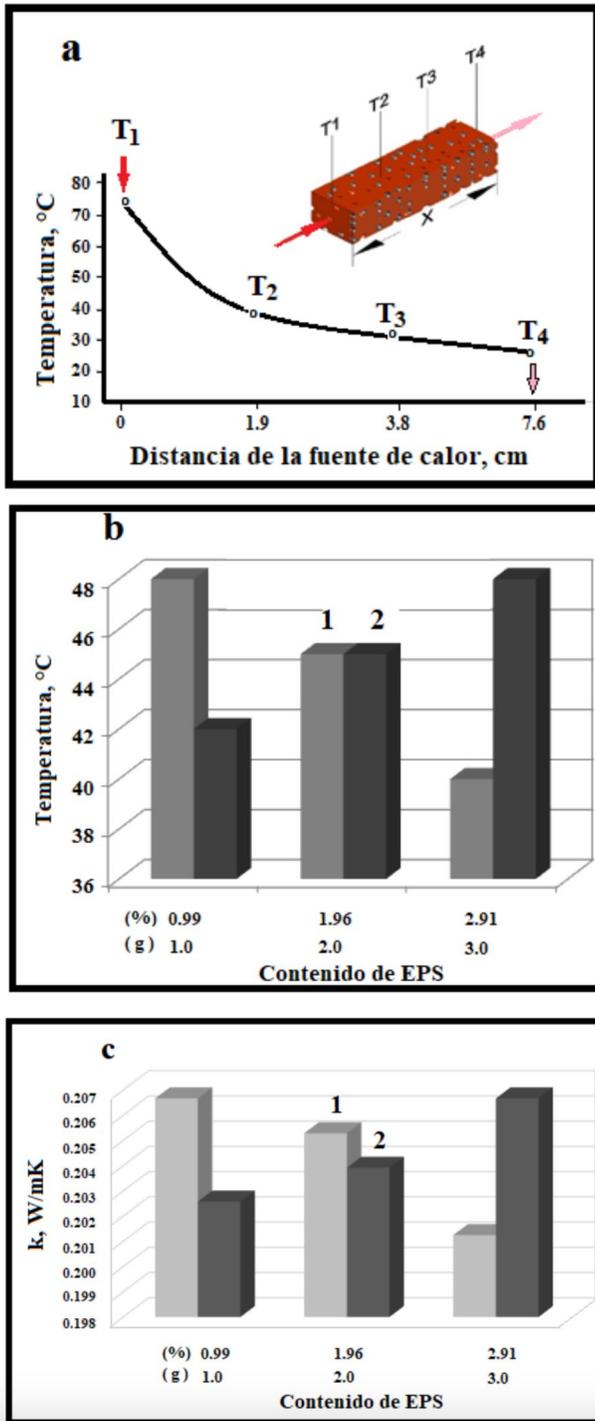


Figura 5. Carácter generalizado del cambio de la temperatura en las cerámicas porosas (a) temperatura de muestras de diferente composición a una distancia de 7.6 cm de la fuente de calentamiento (b) y el coeficiente de conductividad térmica (c) (1) para 90 % en peso arcilla + 10 % en peso de mezclas de vidrio; (2) por 50 % en peso arcilla + 50 % en peso de mezclas de vidrio. El diámetro de las partículas de EPS es de 1 mm. El tiempo de calentamiento es de 60 min.

mente de alta frecuencia. En el caso de utilizar mezclas con un gran contenido de la fase de vidrio y un diámetro de poro más pequeño, la absorción de las vibraciones de sonido a $f = 15000$ Hz se intensifica (ver Fig. 6). Los valores medios del coeficiente de absorción del sonido (α) durante el paso del sonido a través de una pared con un espesor de 2,3 cm se presentan en la Tabla I.

En la Tabla I se puede observar que los valores de α aumentan a medida que aumenta la porosidad del material y el diámetro de los poros. El contenido de la fase de vidrio en el material cerámico también influye en la absorción del sonido. Hay que tener en cuenta que, para ladrillos estándar, $\alpha \sim (0.04-0.07)$, que es mucho más pequeño que α en los ladrillos porosos. Por lo tanto, la cerámica sintetizada ha mejorado las propiedades de absorción de sonido.

Propiedades de electro conductoras de ladrillos carbonizados

En resumen, la introducción de vidrio que contiene iones de metales alcalinos en la arcilla durante la fabricación de cerámicas

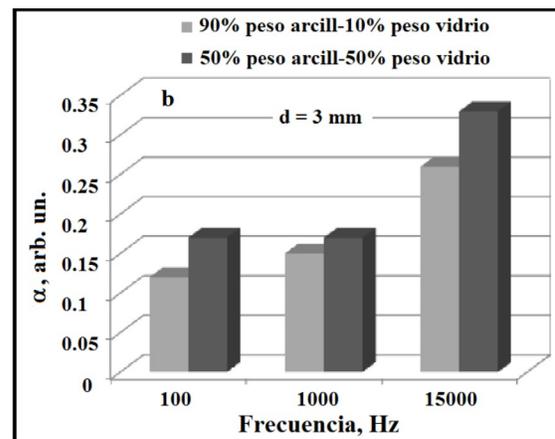


Figura 6. Cambio en el coeficiente de absorción del sonido (a) en muestras de diferentes composiciones con diferentes diámetros de poros. La cantidad de EPS en la mezcla es de 1 g.

Tipo de ceramicos	D _{poros} , mm	Peso, g	α (Valor promedio)
90% peso arcilla + 10% peso vidrio	1	1.0	0.122
		2.0	0.137
	3	3.0	0.140
		0.3	0.134
		0.5	0.150
50% peso arcilla + 50% peso vidrio	1	1.0	0.173
		2.0	0.182
	3	3.0	0.188
		0.3	0.139
		0.5	0.149
		1.0	0.162

Tabla I. Valores medidos del coeficiente de absorción acústica en cerámicas porosas

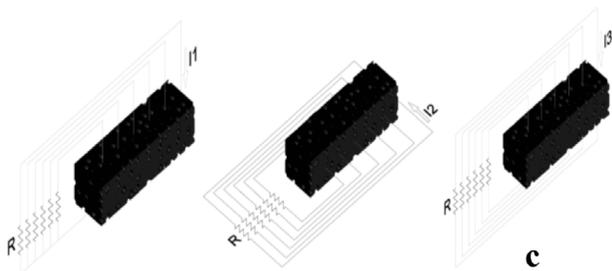
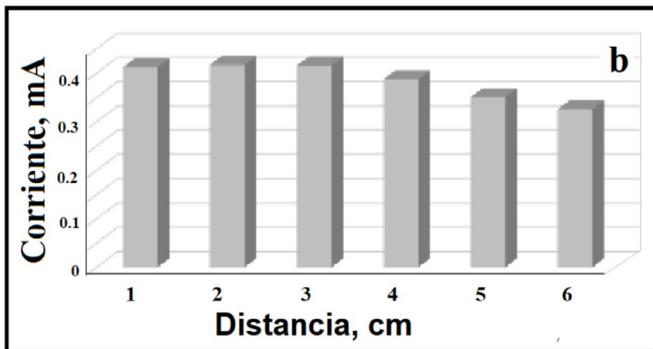
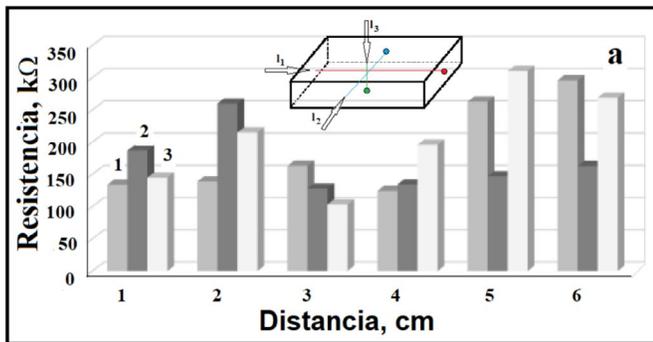


Figura 7. Cambio en la conductividad eléctrica (a) en lugares locales de cerámica carbonizada con un diámetro de poro $d \sim 1$ mm y en la corriente (b) en la dirección I1 (consulte el esquema de medición en la Fig. 7 a), (c) dirección de las mediciones de resistencia en I1, I2 e I3

porosas puede aumentar su conductividad eléctrica. Además, la presencia de componentes de carbono electro-conductores en la cerámica carbonizada puede contribuir a su conductividad eléctrica. En la investigación realizada se encontró que las cerámicas porosas con un diámetro de poro de ~ 1 mm presentan resistencias de alto valor en la dirección I1, mientras que en las direcciones I2 y I3 (ver figura 7 c) hay una dispersión en los valores de resistencia debido a la especificidad del paso de la corriente a través del sistema de canales cerámicos entre los poros. En consecuencia, sería posible ajustar la conductividad eléctrica de las cerámicas porosas al variar el contenido y el tamaño de las partículas de EPS en las mezclas iniciales.

Referencias

1. V. Hocenski, Z. Hocenski, S. Vasilic, IEEE Intern. Conf. Industrial Technol (2006).
2. A.P. Parra Parra, M. Vlasova, P. A. Márquez Aguilar, T. Tomila, Sci. Sinter. 49, 207-224 (2017). <https://doi.org/10.2298/SOS1703207P>.
3. M. Vlasova, P. A. Márquez Aguilar, V. González Molina, A. Trujillo Estrada, M. Kakazey, Sci. Sinter. 50, 275-289 (2018). <https://doi.org/10.2298/SOS1803275V>.
4. Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Heating. 2011. Ed. C. Sikolidis, Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. ISBN 978-953-307-504-4.
5. A. G. Liew, A. Idris, C. H. K. Wong, A. A. Samad, M. Johari, M. M. Noor, A. M. Bakri, Waste Manage. 22, 226-233 (2004). doi:10.1177/0734242X04044989.
6. A. Acosta, I. Iglesias, M. Aineto, M. Romero, J. Ma. Rincon, Waste Manage. 22, 887-889 (2002). doi:10.1016/S0956-053X(02)00075-2.
7. V. Ducman, T. Kopar, Material Technology (MTAEC9) 41(6), 289-293 (2007). ISSN 1580-2949.
8. A. A. Shakir, A. A. Mohammed, International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS) 2(3), 145-156 (2013). ISSN: 2252-8814.
9. L. Zhang, Constr. Build. Mater. 47, 643-655 (2013). doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043.
10. M. V. Vasić, L. L. Pezo, J. D. Zdravković, M. Vrebalov, Z. Radojević, Sci. Sinter. 50, 487-500 (2018).

11. N. Tangboriboon, S. Moonsri, A. Netthip, W. Sangwan, A. Sirivat, *Sci. Sinter.* 51, (2019).
12. A. Subrahmanayam, K. V. S. G. Muralikrishna, *International Journal of Science and Research (IJSR)* 7(4), 1453-1460 (2018). Paper ID: ART20181931 doi: 10.21275/ART20181931.
13. M. Vlasova, A. Parra Parra, P.A. Márquez Aguilar, A. Trujillo Estrada, V. González Molina, M. Kakazey, T. Tomila, V. Gómez-Vidales, *Waste Manage.* 71, 320-333 (2018). doi: 10.1016/j.wasman.2017.10.051.
14. M. S. Mohammed, I. A. Abd El-Shafey, R. M., Osman, I. Khattab, *Polym. Composite* 35 (1) 174-179 (2014). <https://doi.org/10.1002/pc.22647>.
15. L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, R. Taurino, *Waste Manage.* 33 (11), 2307-2315 (2013). doi: 10.1016/j.wasman.2013.03.014.
16. M. Vlasova, A. Parra Parra, P. A. Marquez Aguilar, M. Kakazey, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation (JASES)* 6 (2), 165-179 (2011).
17. S. Veisheh, A. A. Yousefi, *Iranian Polymer J.* 12(4), 323-329 (2003).
19. S. L. Chandra Berntsson, *Lightweight Aggregate Concrete. Science, Technology and Applications*, Noyes Publications, USA, New York, 2003.
20. D. S. Babu, G. K. Babu, W. Tiong-Huan, *Cement Concrete Comp.* 28 (6), 520-527 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.02.018>
21. K. Colton, C. Harmer, B. Isom, W. F. Shughart II, *Plastic Pollution Bans vs. Recycling Solutions*, Independent Institute Briefing.
22. S. Derrick, *Green Manufacturing Initiative, Polystyrene Recycling*, Sept. 14th, 2010, Western Michigan University, College of Engineering and Applied Sciences Manufacturing Research Center, 2010. <https://wmich.edu/mfe/mrc/greenmanufacturing/pdf/Polystyrene%20Recycling.pdf>
23. Von Hermann Salmang, *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*, RuMoRGB, Berlin, 1954.
24. Y. Bomeni Isaac, L.W.A. Sylvain, F. Ngapgue, V.K. Kabe-yene, N. Fagel, *Sci. Sinter.* 51(1), 57-70 (2019).
25. C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Carbon*, 45 (13), 2511-2518 (2007). doi: 10.1016/j.carbon.2007.08.024
26. J. Bartelmess, S. Giordani, *Beilstein J. Nanotech.*, 5 (1), 1980-1998 (2014). doi:10.3762/bjnano.5.207
27. M. Zeiger, N. Jackel, V.N. Mochalin, V. Presser, *J. Mater. Chem. A.* 4, 3172-3196 (2016). doi: 10.1039/c5ta08295a



Materiales híbridos en ulceraciones de pie diabético: Nanoderma

Miguel Angel Hernández Espinosa¹, Gabriela I. Hernández-Salgado², Roberto Ignacio Portillo³, Ma de los Ángeles Velasco¹, Juana Deisy Santamaria⁴, Karin Montserrat¹

¹ Departamento de Investigación en zeolitas y Posgrado en Investigación y Educación para la Salud, ICUAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México

² Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México

³ Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México

⁴ Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México

miguel.hernandez@correo.buap.mx

Introducción

La diabetes mellitus (DM2), es uno de los problemas de salud pública más importante en el país, siendo la causa recurrente de amputaciones de miembros inferiores de origen no traumático (1). Uno de los grandes problemas derivados de la DM2 es el pie diabético, el cual se define como una infección, ulceración o destrucción de los tejidos profundos relacionados con alteraciones neurológicas y distintos grados de enfermedad vascular periférica en las extremidades inferiores; provocado por insuficiencia arterial, debido al daño que sufren los vasos sanguíneos (2).

Según el Instituto Nacional de Salud Pública (INSP) en México, aproximadamente una cuarta parte de los pacientes diabéticos sufren de problemas cardiovasculares o insuficiencia arterial, lo que puede llevar a la amputación de una o ambas piernas (3). En este contexto, "Nanoderma", un talco diseñado especialmente para personas con pie diabético ha sido registrado



Figura 1. Úlcera de pie diabético

como patente ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI) con el número MX/a/2012/006381 (Figura 2). Este innovador producto ha sido desarrollado en el Departamento de Investigaciones en Zeolitas del Instituto de Ciencias de la

BUAP (ICUAP) por el grupo liderado por el investigador Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa. Este material quirúrgico Clase II obtuvo tanto el ensayo clínico, la patente y su registro sanitario en el 2018, y finalmente el licenciamiento en el año 2019. Nanoderma es un material híbrido a base de zeolitas que ha demostrado poseer propiedades beneficiosas para el tratamiento de úlceras y heridas en pacientes con pie diabético (4).



Figura 2. Talco Nanoderma, primer producto de desarrollo tecnológico en la BUAP

El talco Nanoderma para pie diabético es el resultado de años de investigación y ha demostrado sus propiedades curativas en el campo experimental. Representa la primera venta tecnológica patentada y la primera transferencia tecnológica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Un equipo de la Facultad de Enfermería de la BUAP aplicó el talco en pacientes con ulceraciones, obteniendo resultados

satisfactorios en la curación y regeneración del tejido. Actualmente, no hay otro producto similar en el mercado respaldado por investigaciones científicas que sea capaz de sanar heridas y ulceraciones en pie diabético. El talco se produce a partir de zeolitas y extractos de plantas, utilizando nanopartículas orgánicas depositadas en sistemas nanoporosos basados en zeolitas naturales, sintéticas y otros materiales vanguardistas como MCM-41, SBA y MOF (5). Desde el punto de vista clínico, el talco Nanoderma es un producto de bajo costo que ha demostrado su eficacia en el tratamiento del pie diabético, lo cual tiene grandes beneficios sociales dada la alta prevalencia de esta enfermedad.

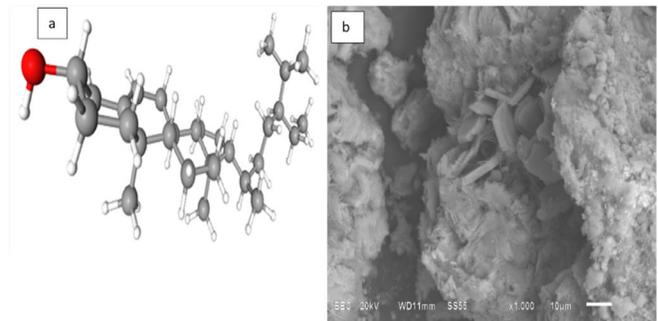


Figura 3. Compuestos del Nanoderma: a) γ -sitoesterol y b) SEM de clinoptilolita

El talco Nanoderma es un buen ejemplo de los materiales híbridos, al estar constituido de una parte orgánica y una parte inorgánica, Fig. 3. La parte orgánica del Nanoderma proviene de un extracto de la planta llamada *Tournefortia*, siendo una de las fases activas el compuesto químico llamado γ -Sitoesterol, el cual está asociado al efecto llamado angiogénesis (6). Una parte muy importante es la sinergia que existe entre las moléculas orgánicas estabilizadas en el área externa de este tipo de zeolitas, que por la flexibilidad de su armazón la hacen un soporte adecuado de un buen número de moléculas de gran complejidad.

En la Fig. 4 se observan imágenes SEM de zeolitas LTA (Linde Tipo A) con formación de nanopartículas (NPs) o moléculas orgánicas en su área externa. De estas imágenes se puede observar un bloqueo en la porosidad primaria de la zeolita en estudio con las moléculas provenientes del extracto.

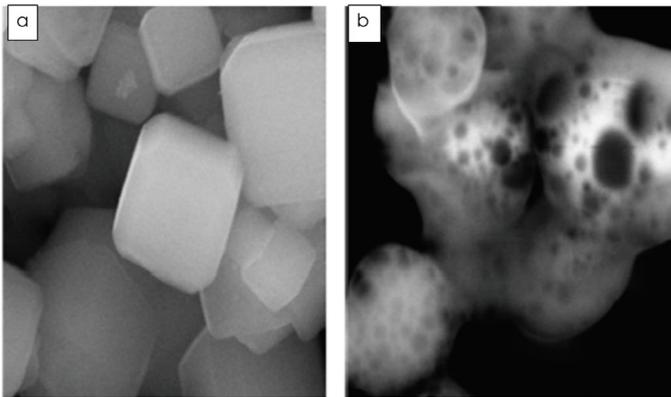


Figura 4. Microscopías electrónicas de barrido de zeolitas LTA, a) sin nanopartículas (NPs) y b) con nanopartículas (NPs)

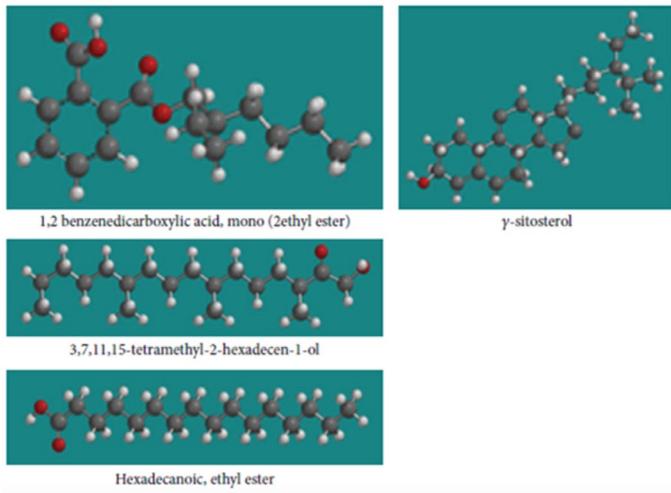


Figura 5. Moléculas que participan en proceso de cicatrización

Formación de Nanopartículas de plata (AgNPs)

Existe un gran interés en el desarrollo de materiales que sean amigables con el ambiente y que presenten acción microbicida para contrarrestar los efectos de las ulceraciones ocasionadas por la DM2. Metales

y sus cationes como Plata (Ag), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Cromo (Cr) y Plomo (Pb) pueden ser usados en una gran variedad de formulaciones químicas como agentes microbicidas. El efecto bactericida de Ag es conocido desde hace mucho tiempo, ya que posee un efecto inhibitorio en el crecimiento de bacterias y retrasa su actividad por largos periodos de tiempo, por lo cual no hay riesgo en el desarrollo de resistencia bacteriana (7).

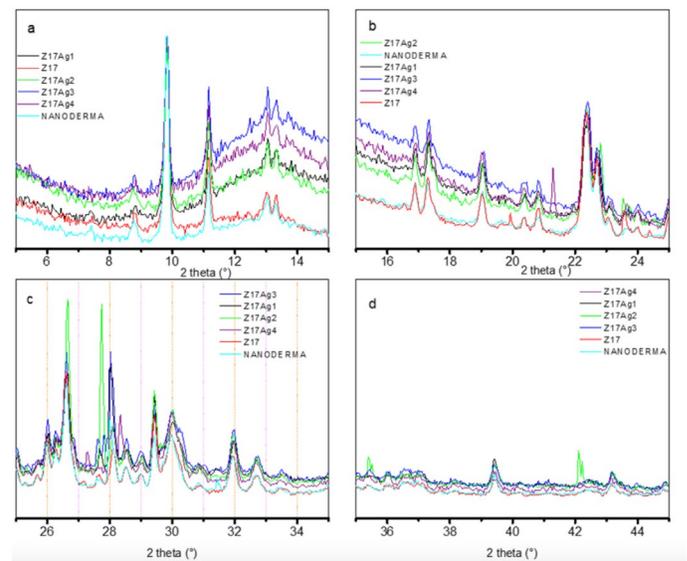


Figura 6. Difractogramas de zeolitas clinoptilolita intercambiadas con plata (AgNPs)

Dentro de las múltiples nanopartículas metálicas las de plata, las AgNPs han llegado a ser muy importantes y son las más frecuentemente usadas. El efecto biocida de las AgNPs depende del tipo de enlace que se forma y la liberación de los cationes de Ag^+ . Para mejorar estas propiedades se requiere de sustratos adecuados que sean compatibles con sus propiedades bactericidas. Actualmente, se han propuesto nanocompositos de grafeno, óxidos inorgánicos, macromoléculas y zeolitas intercambiadas con Ag, Fig. 6. El enrejado de la estructura nanoporosa de las zeolitas permite el libre movimiento de los cationes metálicos y es

aparentemente el responsable de su actividad hacia los microorganismos. Una de las zeolitas más conocidas y ampliamente difundidas es la clinoptilolita, Fig. 7, la cual presenta una gran afinidad hacia este tipo de cationes (8). El código estructural de esta zeolita es HEU, de acuerdo con la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas, IZA (9). Esta zeolita presenta una gran afinidad hacia las moléculas de agua y su estructura está caracterizada por un sistema bidimensional constituido de 3 tipos de canales. Los canales A (constituido de anillos de 8 partes con dimensiones de 0.72–0.44 nm) y B (constituido de anillos de 8 partes con dimensiones de 0.41–0.47 nm), están dispuestos en forma paralela entre ellos mismos y se interceptan al canal C (constituido de anillos de 8 partes con dimensiones de 0.55–0.40 nm). Por otro lado, otro importante compuesto es el γ -sitosterol, el cual es usado para acelerar los procesos de cicatrización en el pie diabético, reduce hiperglicemia, incrementa la secreción de insulina e inhibe la glucogénesis (10-11). Estos efectos se potencializan si encuentran el substrato adecuado.

Efecto bactericida

Los efectos bactericidas de las muestras preparadas en el laboratorio fueron evaluados en cepas Gram-negativa y Gram-positiva, usando el método de difusión de disco. Los resultados obtenidos fueron comparados con las muestras preparadas a diferentes concentraciones de Ag, Tabla 1. Entre las cepas Gram-positiva, las muestras Z17AgX presentan un efecto microbicida, sin embargo, el mayor efecto lo presenta la muestra Z17Ag09. Los resultados mostrados por esta muestra nos indican que esta muestra es un agente bactericida adecuado (7). Las nanopartículas de Ag afectan las

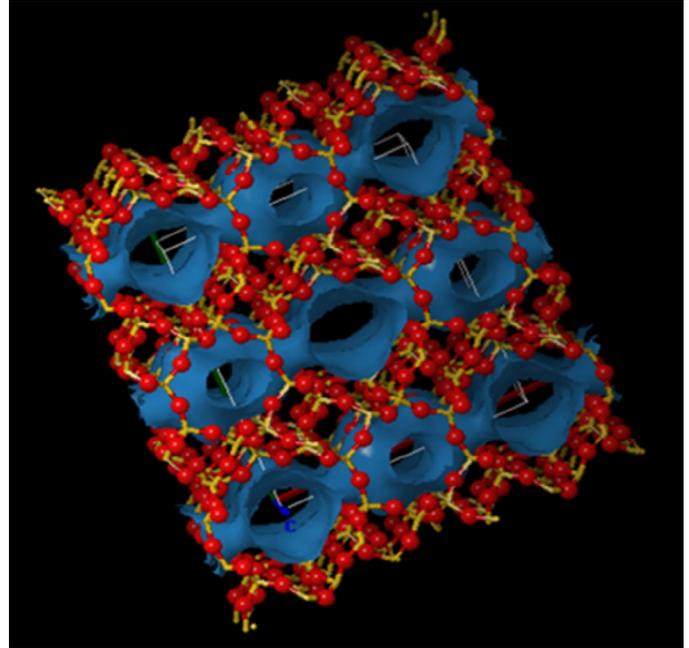


Figura 7. Estructura simulada en 3D de la zeolita clinoptilolita, se muestran los átomos de Si y O (pelotas amarillas y rojas, respectivamente) y el volumen interno de los canales (azul ligero)

paredes celulares y la actividad enzimática. Los cationes Ag^+ son agentes microbicidas a muy bajas concentraciones y no presentan un efecto adverso a la salud humana. El producto Nanoderma ha alcanzado un gran éxito comercial en la actualidad. Se puede adquirir en las farmacias Fleming de la BUAP (Fig. 8a) y también está disponible en algunas farmacias de los estados vecinos a Puebla, como el Estado de México, Morelos, Hidalgo, Veracruz y Yucatán. Además, se encuentra disponible en la plataforma de ventas en línea Amazon (Fig. 8b).



Figura 8. Nanoderma en venta en: a) Farmacias Fleming, BUAP, b) plataforma de ventas en línea Amazon

Cepas Gram positivas	Ztas Z17Ag	Diámetro de Inhibición, mm	Cepas Gram negativas	Ztas Z17Ag	Diámetro de Inhibición, mm
	01	10		01	11
Escherichia coli	03	10	<i>Sthaphylococcus epidermidis</i>	03	13
	06	12		06	14
	09	12		09	15
	01	11		01	10
Pseudomona aureoginosa	03	11	<i>Sthaphylococcus saprophyticus</i>	03	10
	06	14		06	13
	09	15		09	13
	01	10		01	11
Klepsiella pneumonie	03	10	<i>Sthaphylococcus aureus</i>	03	13
	06	11		06	14
	09	11		09	15
	01	11		01	-
Acinetobacter baumannii	03	14	Enterococcus faecalis	03	9
	06	16		06	11
	09	17		09	12

Tabla 1. Halos de inhibición producidos en cepas Gram positiva y Gram negativa en presencia de zeolitas intercambiadas con Ag (Z17AgX), método de Agar de difusión de disco

Conclusiones

Se ha obtenido el talco Nanoderma, el cual representa la primera transferencia tecnológica en la historia de la BUAP. La molécula de γ -sitoesterol es responsable del efecto llamado angiogénesis, el cual está asociado a la recuperación de las arterias en las ulceraciones de pie diabético. Dentro de los avances tecnológicos se propone la formación y estabilización de nanopartículas de plata en el área externa de zeolitas clinoptilolitas con un tamaño cercano a los 54 nm.

Referencias

1. C. C. Contreras-Weber, J. L. Flores-Saenz, Study of the anti-hyperglycemic effect of plants used antidiabetics. *Journal of Ethnopharmacology* 61 (1998) 101-110.
2. IDF, International Diabetes Federation, diabetes Atlas, 2013;6:160.
3. ENSANUT, National Health and Nutrition Survey. Mexican Government, web page; <http://ensanut.insp.mx/> (accessed: October, 2022) In Spanish.
4. M. A. Hernandez, F. Rojas, and M. A. Salgado, Nanopore organic-inorganic hybrid materials with properties of cell regeneration I. Physicochemical and morphological characterization" *MRS Online Proceedings Library* 14-87, (2012) 39–45.
5. M. A. Hernández, F. Rojas, R. Portillo, M. A. Salgado, V. Petranovskii, and K. Quiroz, Textural Properties of Hybrid Biomedical Materials Made from Extracts of *Tournefortia hirsutissima* L. Imbided and Deposited on Mesoporous

- and Microporous Materials," Journal of Nanomaterials, 2016 (2016), Article ID 1274817, 10 pages.
6. M. Pérez, 28 de abril de 2022, "Fármacos de origen académico" <https://www.facebook.com/perez/posts/123456789>.
7. M. A. Hernandez, M. A. Salgado, R. Portillo, V. Petranovskii, G. I. Hernández, J. D. Santamaria, and E. Rubio, Nanoparticles of γ -Sitoesterol and Ag on Clinoptilolite Zeolites, Journal of Nanomaterials, 2021 (2021), Article ID
8. M. A. Hernández, G. I. Hernández, R. Portillo, M. de los Á. Velasco, J. D. Santamaría, E. Rubio y V. Petranovskii, Influence of Chemical Pretreatment on the Adsorption of N₂ and O₂ in Ca-Clinoptilolite, Separations 2023, 13130. <https://doi.org/10.3390/separations10020130>.
9. Database of Zeolite Structures. Available online: <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed on 13 May 2022).
10. R. Balamurugan, V. Duraipandiyan, S. Ignacimuthu, Antidiabetic activity of γ -sitosterol isolated from Lippia nodiflora L. in streptozotocin induced diabetic rats, European Journal of Pharmacology 667 (2011) 410–418. 9959552, <https://doi.org/10.1155/2021/9959552>.
11. R. Balamurugan, V. Duraipandiyan, S. Ignacimuthu, Antidiabetic activity of γ -sitosterol isolated from Lippia nodiflora L. in streptozotocin induced diabetic rats, European Journal of Pharmacology 667 (2011) 410–418.



Estudio del comportamiento reológico de pulpas de mineral con diferentes tamaños de partícula y su efecto en la hidrodinámica de un biorreactor con agitación continua (CSTR) en un proceso de biolixiviación

Luis Medina Torres^{1*}, Luis Antonio Ramírez-Torres²,
Diola Marina Nuñez-Ramírez³, O. Manero²

¹ *Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México

³ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, 34120, Durango, México

*luismt@unam.mx

Resumen

El presente trabajo contribuye a la comprensión del proceso de biolixiviación para la purificación de concentrados de hierro en función de su respuesta reológica, y por medio de un análisis hidrodinámico computacional, a la mejora de las condiciones de flujo en un biorreactor de agitación continua (CSTR). Específicamente, se estudió la respuesta reológica de dos tamaños de partícula en las pulpas de mineral ($\bar{D}_p = 44 \mu\text{m}$ y $72 \mu\text{m}$). La respuesta reológica de las pulpas de mineral a flujo cortante simple estacionario (FS) y a flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS) mostraron que, a un menor tamaño de partícula, aumentó su respuesta reológica y, por ende, disminuyó el tiempo del proceso de biolixiviación en un biorre-

actor. El espectro mecánico al flujo de las pulpas de minerales con menor tamaño de partícula presentó una fuerza de gel de $S = 0.0468 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ con un exponente de $n_r = 0.802$ a tiempos de relajación cortos. Por otro lado, el estudio hidrodinámico del biorreactor realizado a través de la Dinámica de Fluidos Computacionales (CFD) empleando el software comercial *COMSOL Multiphysics 6.1*, mostró que, a partir de una velocidad de agitación (N) de 200 rpm en el biorreactor, las líneas de corriente presentaron la misma forma. Además, estas no se ven alteradas por la respuesta reológica. La comparación de las líneas de corriente y las curvas de flujo adimensionales (N_p vs Re) en las distintas configuraciones duales de impulsores (*Rushton-Maxflo*), sugieren que la mejor configuración de impulsores

fue la *Rushton* (arriba)-*Maxflo*(abajo), ya que estas generan un ahorro energético de $\approx 9\%$ en comparación con las demás configuraciones. Finalmente, al analizar los mapas de viscosidad a las diferentes velocidades de agitación en el biorreactor se observó que a una velocidad de agitación de 400 rpm se obtienen las mejores condiciones de mezclado, es decir, una mejor homogeneidad de las pulpas de mineral en todo el biorreactor (CSTR), evitando su sedimentación y favoreciendo el proceso de biolixiviación.

Palabras clave

Reología, hidrodinámica, pulpas de mineral, biolixiviación, dinámica de fluidos computacionales (CFD).

Introducción

En la actualidad, la industria minera busca alternativas para la optimización de los procesos existentes para la extracción de metales valiosos (como por ejemplo Au, Ag, Fe). Estudios recientes proponen el uso de la biolixiviación para remover impurezas en los concentrados de hierro, debido a sus ventajas económicas y ambientales [1]. La biolixiviación es la remoción de metales presentes en una matriz sólida, a una fase líquida, mediante la acción catalítica de microorganismos acidófilos [1-3]. En la purificación de concentrados de minerales mediante procesos de biolixiviación en un biorreactor (CSTR), es de suma importancia la caracterización reológica de las pulpas de mineral, así como, el análisis hidrodinámico del biorreactor con los diferentes tipos de impulsores empleados [3-5]. Un sistema de biolixiviación consta de una fase discontinua sólida (mineral) a la cual se adhiere una biopelícula, y una fase continua acuosa donde se encuentran diluidos los sustratos

[5, 6]. El objetivo de este trabajo fue estudiar la caracterización y modelado reológico, así como, el análisis hidrodinámico en un biorreactor CSTR en función del tiempo de un proceso de biolixiviación, tomando en cuenta varios factores, tales como: El tamaño de partícula y la modificación de la concentración de la densidad de pulpa de mineral, ambos, de suma importancia en la optimización de procesos bio-hidro-metalúrgicos [7,8].

Metodología

Concentrado mineral, cepa microbiológica y medio de cultivo

El concentrado de hierro se obtuvo de una mina en Monclova, Coahuila, México. Para la biolixiviación se utilizó una sepa nativa tomada de efluentes mineros, la cual se hizo crecer en un medio 9k a un pH = 1. El proceso de biolixiviación se llevó a cabo en un CSTR (Bio Flo Cellingen 115, Brunswick, USA) con un sistema dual de impulsores comerciales Rushton-Maxflo, un volumen de trabajo de 7 L a 30 % (p/p) de sólidos. Se usaron 2 tamaños de partícula promedio \bar{D}_p : 44 μm y 72 μm de acuerdo a la serie de tamices U.S. Tyler [5].

Capacidad del biorreactor y dimensiones del sistema impulsor

La capacidad del CSTR a escala laboratorio fue de 10 L (Bio Flo Cellingen 115, Brunswick, USA) con un volumen de trabajo de 7 L. Además, este consta de dos baffles. El sistema de mezclado consta de un eje de rotación con dos impulsores: en la parte de arriba del eje de rotación se varió la colocación de cada uno de los impulsores, ya sea un tipo radial (*Rushton*) y/o axial (*Maxflo*); también, en la parte inferior se colocó un impulsor de tipo radial y/o axial separados por una distancia $C = D_a = 66\text{ mm}$, donde

D_a es el diámetro de ambos impulsores; el largo y el diámetro del eje impulsor, L y D_L , fue de $2C$ y $1/10D_a$, respectivamente [5].

Caracterización y modelado reológico

Se tomaron muestras de la pulpa mineral directamente del biorreactor (10 mL) para los diferentes tamaños de partícula promedio de $44 \mu\text{m}$ y de $72 \mu\text{m}$ en cada día del proceso de biolixiviación, y ambas corridas experimentales se realizaron por triplicado para determinar la cinética de biolixiviación en el tanque. Se llevaron a cabo dos tipos de pruebas reológicas: Flujo cortante simple en estado estacionario (FS), y flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS), empleando un reómetro de esfuerzos controlados (Discovery HR-3, TA Instruments, U.S.A.) con una geometría helicoidal. Todas las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura constante de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ controlada mediante un sistema Peltier (Polystat, Cole-Parmer, USA). El comportamiento reológico de las pulpas para ambos tamaños de partícula en FS fue ajustada adecuadamente con el modelo cinético-reológico de Bautista-Maño-Puig (BMP) [5], y para el flujo de SAOS fue necesario emplear tanto el modelo multimodal de Maxwell (MM) y el modelo de Winter-Chambon (WC), los cuales ajustan adecuadamente los datos reológicos de las pulpas de mineral obtenidos en la cinética de biolixiviación.

Dinámica de fluidos computacional (CFD) para la hidrodinámica del biorreactor

Las simulaciones computacionales se llevaron a cabo en el software comercial COMSOL *Multiphysics* 6.1 (Licencia #3080377) a través de los siguientes módulos: *CFD Module* y *Mixer Module* (HP Z2 G4 Workstation, Hewlett-Packard, U.S.A.). Básicamente, las

ecuaciones de balance de masa y balance de momentum fueron resueltas mediante el método de elemento finito (método de Galerkin). Por otro lado, se realizaron simulaciones a distintas configuraciones de impulsores Rushton y/o Maxflo durante la cinética de biolixiviación de las pulpas minerales con diferente tamaño de partícula ($\overline{D}_p = 44 \mu\text{m}$ y $\overline{D}_p = 72 \mu\text{m}$), en un rango de velocidad de agitación 1-1000 rpm.

Curvas de potencia adimensional

La estimación del número de potencia adimensional N_p y el N_{ReNN} para cada configuración de impulsores impuesta, a la cantidad de elementos tetraédricos definidos mediante un refinamiento de malla, se calculó a través de las ecuaciones (1 y 2):

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D_a^5}$$

Donde, P es el consumo de poder, ρ es la densidad de la pulpa mineral, N es la velocidad de agitación, y D_a es el diámetro de los impulsores.

$$N_{NN} = \rho N (1.2D_a)^2 \varphi_{ss} = \frac{\rho N (1.2D_a)^2}{\eta(\dot{\gamma})}$$

Donde, N es la velocidad de agitación, φ_{ss} fue obtenido a la $\dot{\gamma}_{av}$ usando la correlación de Metzner-Otto [5].

Posteriormente, se realizaron las curvas de flujo adimensionales N_p vs N_{ReNN} para cada configuración de impulsores empleada durante la agitación de las pulpas minerales, con los diferentes tamaños de \overline{D}_p en función de tiempo del proceso de la biolixiviación, las configuraciones de impulsores empleadas fueron las siguientes: *Rushton* (R), *Maxflo* (M), *Rushton – Rushton* (R-R), *Maxflo – Maxflo* (M-M), *Rushton* (arriba) – *Maxflo* (abajo) (R-M), *Maxflo* (arriba)–*Rushton* (abajo) (M-R). El número de Reynolds

generalizado, (NReNN), en el régimen de transición y turbulento, fueron obtenidos mediante el algoritmo propuesto por Wassmer & Hugenberg [5].

Propiedades hidrodinámicas del tanque de agitación continua

El campo de velocidades en régimen laminar fue obtenido resolviendo simultáneamente los balances de masa y *momentum*, asimismo, el campo de velocidades en régimen turbulento se obtuvo resolviendo los balances de masa, *momentum*, energía cinética y disipación de energía cinética del modelo κ - ϵ del enfoque RANS (Reynolds-Averaged-Navier-Stokes). Adicionalmente, también se obtuvieron (para ambos regímenes de flujo) los mapas de viscosidad aparente, el campo vectorial de la velocidad y las líneas de corriente. En toda la simulación numérica se llevó a cabo un refinamiento de malla.

Discusión de resultados Respuesta reológica

Curvas de: Flujo cortante simple estacionario

La Figura 1 muestra las curvas de flujo a la cizalla simple de las pulpas minerales en función del tiempo de proceso de la biolixiviación y a los dos tamaños de partícula (\overline{D}_p), junto con la predicción del modelo BMP. El valor de la constante cinética β del modelo de BMP mostrada en la Figura 1A, indica que, en la máxima respuesta viscosa el valor de β es mínimo, es decir, la estructura formada por los microorganismos y las pulpas minerales son más resistentes al flujo en comparación con los otros días de la cinética de biolixiviación.[3, 4] Lo anterior probablemente se debe a la formación de una biopelícula (EPS), y la cantidad de EPS excretados por los microorganismos que promueven la genera-

ción de puntos de contacto en el sistema[6]. Nótese que el valor mínimo de β de la Figura 1A es menor en comparación al mínimo de la Figura 1B, lo que refuerza el hecho de que las condiciones de biolixiviación de la Figura 1B hace que los microorganismos se desarrollen mejor y más rápido por el tamaño de partícula. Finalmente, ambos tamaños de partícula (\overline{D}_p) en la cinética de biolixiviación, las pulpas minerales exhiben un comportamiento no Newtoniano del tipo adelgazante al flujo ($n < 1$). Además, todas las curvas de flujo muestran uno o varios cambios de pendiente manifestando un comportamiento de reología compleja, es decir, intervienen varios factores inherentes a la estructura que exhiben estos comportamientos de un fluido complejo, y no de un fluido de reología simple (como el agua). Así pues, para las pulpas con $\overline{D}_p = 44 \mu\text{m}$ el máximo de viscosidad se manifestó al día 3, y para $\overline{D}_p = 72 \mu\text{m}$ se alcanzó al día 5 del proceso de biolixiviación. Adicionalmente, se observó que conforme \overline{D}_p disminuye (comparar las Figuras 1A y 1B), la pendiente de adelgazamiento es cada vez mayor, esto puede deberse a la estructura de la biopelícula. Nótese que, el cambio de pendiente con el tiempo de la Figura 1A es menor al mostrado en la Figura 1B, lo que supone de manera indirecta que, a menor tamaño \overline{D}_p , los microorganismos en contacto con la pulpa de mineral se reproducen más rápidamente (EPS) [5].

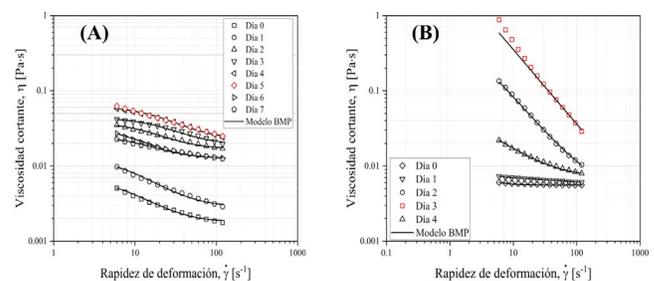


Figura 1. Prueba de flujo cortante simple estacionario a diferentes tiempos de biolixiviación. (A) $\overline{D}_p = 72 \mu\text{m}$ y (B) $\overline{D}_p = 44 \mu\text{m}$. (En rojo se remarca la máxima respuesta viscosa)

Flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación

En la Figura 2 se muestra la respuesta viscoelástica lineal de las pulpas a diferentes tiempos del proceso de biolixiviación, junto con la predicción de los modelos de Maxwell multimodal y Winter-Chambon. Es preciso recalcar que en todas las pruebas de SAOS $G'' > G'$, comportamiento muy común en este tipo de suspensiones coloidales de pulpas de mineral [5]. Comparativamente, la máxima respuesta viscoelástica de las pulpas con $\bar{D}_p = 44 \mu\text{m}$ fue mayor y en menos tiempo que el máximo detectado para $\bar{D}_p = 72 \mu\text{m}$, lo que concuerda con lo observado en las curvas de flujo a la cizalla simple (Figura 1). Además, en los días 3 y 4 de la Figura 2B se detectó un ligero comportamiento de tipo pseudo *solid-like* (es decir, donde los módulos viscoelásticos respecto a la frecuencia son paralelos), lo anterior probablemente indica la presencia de un gel débil amorfo en las pulpas minerales debido a la formación de la biopelícula y a la alta concentración de exopolisacáridos producto de la reproducción bacteriana, mostrando una fuerza de gel $S = 0.066 \text{ Pa}\cdot\text{sn}$ y un exponente de relajación $n_r = 0.7642$. El valor de fuerza de gel es mayor al reportado por Núñez-Ramírez et al (2019) [3] (con una fuerza de gel de $S = 0.0151 \text{ Pa}\cdot\text{sn}$), esto podría deberse al tamaño de partícula, lo que hace que tenga mayor área de contacto. Cabe mencionar que estos valores se obtienen de acuerdo al criterio de Winter y Chambon (1986; 1997) [5]. El punto de gel se refiere al intervalo donde la tangente de pérdida es independiente de la frecuencia en las curvas de flujo a la cizalla oscilatoria [9].

Hidrodinámica del biorreactor

Refinamiento de malla

En cada simulación se realizó un refinamiento de malla, esto es, se analizó el efecto de

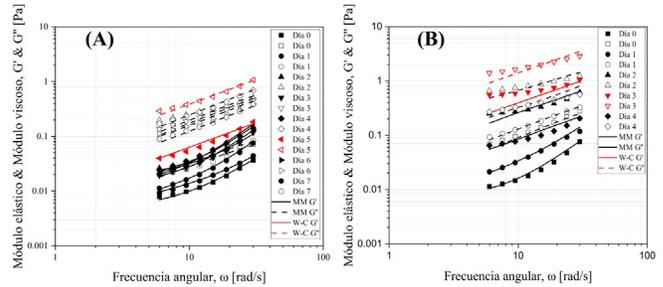


Figura 2. Prueba de flujo oscilatorio de pequeña amplitud (SAOS) a diferentes tiempos de proceso y distinto tamaño de partícula. A) $\bar{D}_p = 72 \mu\text{m}$ y B) $\bar{D}_p = 44 \mu\text{m}$. En rojo se resaltan las máximas respuestas. * (símbolos llenos G' , y símbolos vacíos, G'').

la cantidad de elementos tetraédricos, del método de Galerkin (elemento finito), en el mallado del dominio de flujo con el valor del par de torsión requerido para hacer fluir las pulpas minerales.[10] Se realizaron un aproximado de 500 simulaciones. Se encontró que el mallado computacionalmente óptimo fue con 1 1946 106 elementos totales, de los cuales 1 163 060 son elementos del dominio de flujo, 28 986 son elementos en las interfases: sólido-líquido y líquido-líquido y 2 528 son elementos de aristas.

Líneas de corriente de distintas configuraciones de impulsores

En la Figura 3 se muestran las líneas de corriente del biorreactor a $N = 400 \text{ rpm}$ para algunas configuraciones de impulsores en las pulpas con $\bar{D}_p = 72 \mu\text{m}$ al día 5. En la Figura 3 se deduce de manera cualitativa que las configuraciones que más ventajas hidrodinámicas presentan, en términos de una mejor distribución de zonas de mezclado y líneas de corriente, son las mostradas por las Figuras 3C y 3D, es decir, las configuraciones: *Maxflo* arriba-Rushton abajo (M-R) y Rushton arriba-*Maxflo* abajo (R-M).

Curvas de potencia de forma adimensional

Por otro lado, las curvas de N_p vs N_{ReNN} se analizaron para todas las configuraciones

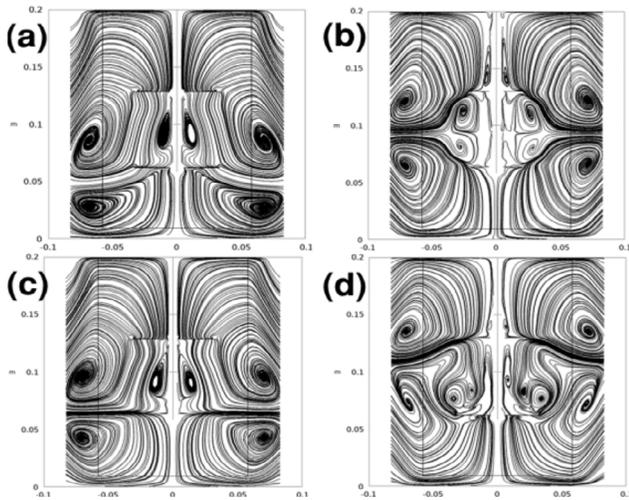


Figura 3. Líneas de corriente en planos zy de las pulpas minerales con $\bar{D}_p = 72 \mu\text{m}$ a distintas configuraciones de impulsores: (A) M-M, (B) R-R, (C) M-R, (D) R-M

propuestas mostradas en la sección anterior. Donde, se puede apreciar en la Figura 4 que, entre las configuraciones que mejores zonas de mezclado generan, la configuración R-M exhibe una generación de potencia menor en comparación con la configuración M-R, se propone entonces que la configuración óptima de mezclado (mejor homogeneidad) para pulpas de mineral en el biorreactor fue *Rushton arriba- Maxflo abajo* (R-M).

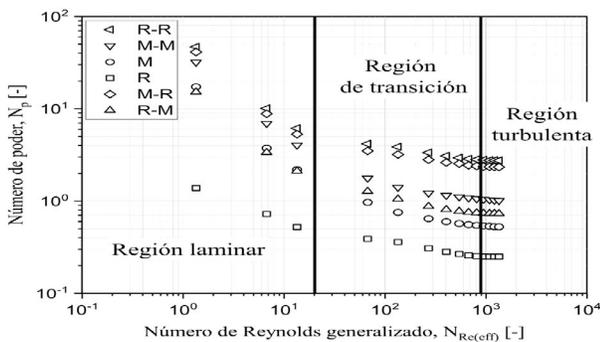


Figura 4. Potencia adimensional versus el número de Reynolds generalizado para distintas configuraciones de impulsores.

En la Figura 5 se muestran las líneas de corriente a distintas velocidades de agitación de la configuración R-M para las pulpas con una $\bar{D}_p = 72 \mu\text{m}$. Cabe hacer notar que, a partir de 200 rpm (Figura 5F) las líneas de

corriente permanecen prácticamente idénticas aun con el incremento de la velocidad de agitación en el CSTR.

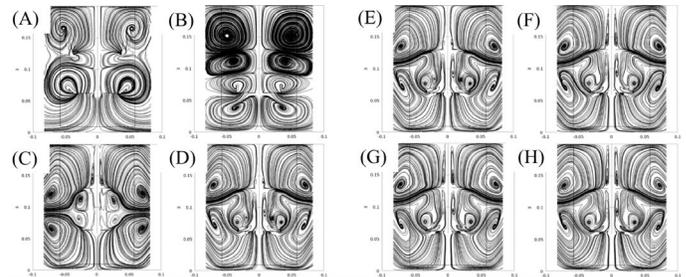


Figura 5. Líneas de corriente a distintas velocidades de agitación para la configuración R-M al día 3 de biolixiviación de pulpas con $\bar{D}_p = 44 \mu\text{m}$: A) 1 rpm, B) 5 rpm, C) 10 rpm, D) 50 rpm, E) 100 rpm, F) 200 rpm, G) 500 rpm, H) 800 rpm.

Adicionalmente, la Figura 6 muestra el $\log(\eta_{app})$ de las pulpas con $\bar{D}_p = 44 \mu\text{m}$ al día 3 del proceso de biolixiviación con la configuración R-M a distintas N (200 a 800 rpm). Se puede observar que el mapa de viscosidades mostrado en la Figura 7 (a N=400 rpm) podría ser una buena elección de operación del proceso de biolixiviación, debido a que en todo el volumen del tanque de agitación existen zonas bien mezcladas “homogéneas” (ver Figura 3D) y, al menos, ligeramente desestructuradas minimizando zonas con 0 (estructura estática), donde existen posibilidades de precipitación de las partículas minerales. [8]

Finalmente, en la Figura 7 se observan cambios repentinos de viscosidad entre el día 2 (Figura 7B) y el día 3 (Figura 7C) debido a la cinética de crecimiento exponencial del microorganismo (una interacción entre las fuerzas intermoleculares, las partículas de las pulpas y la formación de la biopelícula), y finalmente, en esta cinética se exhibe la etapa de muerte bacteriana (Figura 7D), lo cual se refleja en una disminución de la viscosidad aparente en todo el volumen del biorreactor (CSTR), es decir, la actividad mi-

crobiana en la biolixiviación se ve afectada positivamente al disminuir el tamaño de partícula, debido a una mayor área de contacto entre el mineral y el microorganismo, similar a lo reportado en la literatura por Núñez-Ramírez et al (2019) [5].

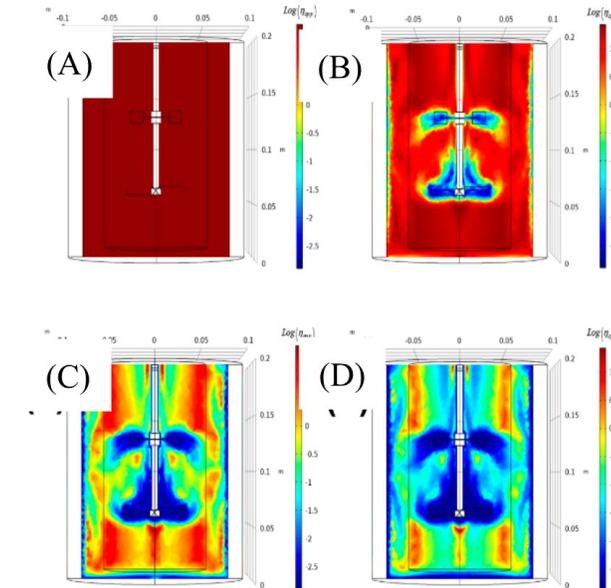


Figura 6. Mapas de viscosidad aparente de la configuración R-M a distintas velocidades para las pulpas con $\overline{D}_p = 44 \mu\text{m}$ al día 3 de biolixiviación. A) 1 rpm, B) 100 rpm, C) 400 rpm, D) 800 rpm

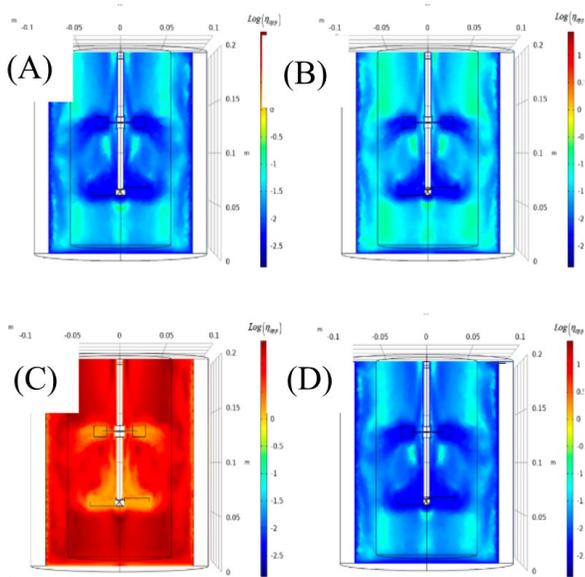


Figura 7. Mapas de viscosidad aparente de la configuración R-M a 400 rpm para las pulpas con $\overline{D}_p = 44 \mu\text{m}$ durante la cinética de biolixiviación. A) Día 1, B) Día 2, C) Día 3, D) Día 4

Conclusiones

Las pulpas de mineral mostraron que, al disminuir el tamaño de partícula, la viscosidad aumenta, y la máxima respuesta reológica se presentó a un menor tiempo del proceso de biolixiviación. En la máxima respuesta de SAOS en ambas pulpas minerales ($\overline{D}_p = 44 \mu\text{m}$ y $\overline{D}_p = 72 \mu\text{m}$.) se observó un punto de gel que se relaciona indirectamente al microorganismo y a la formación la biopelícula.

El análisis de las líneas de corriente y las curvas de potencia adimensional mostraron que la combinación de impulsores *Rushton arriba-Maxflo* abajo (R-M) generan un mejor mezclado (mayor homogeneidad) evitando la sedimentación y el estancamiento de partículas en el CSTR, además de brindar un ahorro en el consumo de potencia al comparar con las demás configuraciones de impulsores empleados de un 9 %.

Finalmente, las líneas de corriente se vuelven independientes de N a partir de 200 rpm, lo que concuerda con la transición de régimen laminar a régimen transitorio de las curvas de potencia para la mayoría de las configuraciones de impulsores empleados en la industria. La velocidad de agitación de 400 rpm mostró mapas de viscosidad aparente, donde se observan pocas zonas de η_0 y zonas de homogeneidad, sin llegar a alterar las pulpas de mineral y, por ende, a los microorganismos presentes en el proceso de biolixiviación.

El comportamiento reológico de pulpas de mineral con diferentes tamaños de partícula y su efecto en la hidrodinámica de un bio-reactor, puede ser de utilidad para optimización de procesos en tanques de mezclado en la industria bio-hidrometalúrgica.

Referencias

- 1 Roberto, F.F. and A. Schippers, Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the mineral industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 106: p. 5913-5928, 2022.
- 2 Kara, I.T. Bioleaching metal-bearing wastes and by-products for recovery: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 21: p. 3329–3350, 2023.
- 3 Núñez-Ramírez, D.M., Ramírez-Torres, L.A., Medina-Torres, L., Calderas F., et al. "A rheological study of the bioleaching process of an iron ore for the elimination of gangue minerals". *Minerals Engineering*, 144, p. 1-10, 2019.
- 4 Núñez-Ramírez, D.M., et al., Mixing Analysis for a Fermentation Broth of the Fungus *Beauveria bassiana* under Different Hydrodynamic Conditions in a Bioreactor. *Chemical Engineering & Technology*, 35(11), 2012.
- 5 Ramírez-Torres, L.A., Medina-Torres, L., Calderas, F., Núñez-Ramírez, D.M., Manero, O. "Rheology and Hydrodynamics of Iron Ore Mineral Pulps during a Bioleaching Process in a Continuous Stirred-Tank Reactor". *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 46, No. 4, p. 670-680, 2022.
- 6 Chéron, J., et al., CFD numerical simulation of particle suspension and hidromechanical stress in various designs of multi-stage bioleaching reactors. *Hydrometallurgy*, 197: p. 1-12, 2020.
- 7 Núñez-Ramírez, D.M., et al., Mixing Analysis for a Fermentation Broth of the Fungus *Beauveria bassiana* under Different Hydrodynamic Conditions in a Bioreactor. *Chemical Engineering & Technology*, 35(11): p. 1954-1961, 2012.
- 8 Metzner, A.B. and J.S. Taylor, Flow patterns in agitated vessels. *AIChE Journal*, 6: p. 109-114, 1960.
- 9 Bhattacharya, I.N., D. Panda, and P. Bandopadhyay, Rheological behavior of nickel laterite suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 1998. 53: p. 251-263.
- 10 Patrício, P., et al., Living bacteria rheology: population growth, aggregation patterns and cooperative behavior under different shear flows. *Physical Review*, 90(2): p. 022720, 2014.
- 10 Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R., Harker, J.H. "Chemical Engineering Volume 1: Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer", Butterworth-Heinemann; 1999.



Los cuasicristales y la conjetura de Kepler en el aula, taller manual a distancia

Astron Martínez

Facultad de Química, UNAM. Circuito escolar S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, CDMX 04510 México
astronr@gmail.com

Todo se reduce a hallarle orden al universo. La aparente regularidad del mundo y su falsa certeza nos permiten dormir más tranquilos por las noches o qué sé yo. Se trata de una utopía habitada por órbitas planetarias definidas, figuras geométricas regulares, sonidos armónicos resonantes, especies biológicas bien delimitadas que caben en un solo orden taxonómico... Pensar que el universo está ordenado de forma regular es definitivamente más inteligible que concebirlo caótico, impredecible, no periódico y que se rehúsa a ceñirse a modelos estáticos. Apenas lo entendimos el siglo pasado. Una y otra vez vimos desafiados los cánones y las regularidades durante todo el siglo XX. Guiños de estas ideas podemos encontrarlos en:

La mecánica cuántica, termodinámica estadística, música concreta, arte moderno y contemporáneo en la pintura, el descubrimiento de los priones y retrovirus, los fractales, estudios de turbulencia, dinámicas sociales, guerra de guerrillas, danza moderna, arquitectura brutalista, estudios de la complejidad y el caos o la fisicoquímica fuera de los estados de equilibrio.

Yo propongo que los recientemente descubiertos cuasicristales (junto con los fractales, tal como lo escribí en el número 36 de esta revista MA-IIM [1]) vinieron a derrumbar a las geometrías divinas, las proporciones áureas y los cánones estéticos clásicos. Pero antes de llegar a eso, comencemos con lo básico.

La desobediencia de los cuasicristales

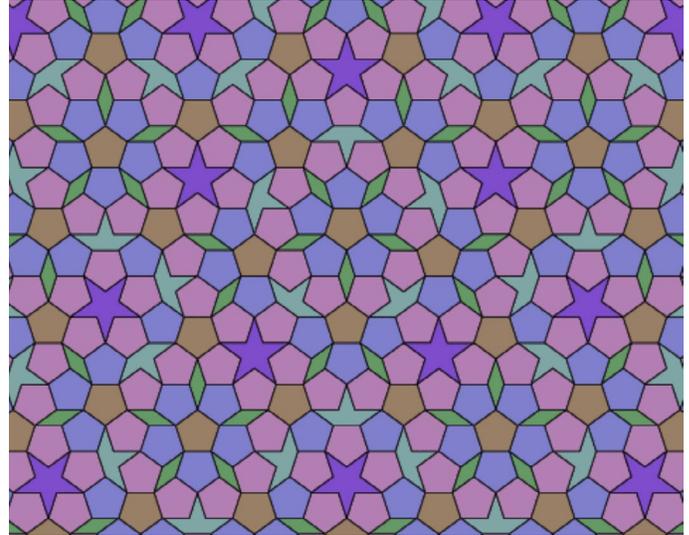
En geometría aprendimos que hay figuras regulares. Dicha perfección estética sedujo a los pensadores de la antigüedad (basta recordar a Euclides o admirar las ruinas prehispánicas mesoamericanas) y también sedujo al astrónomo alemán del siglo XVI Johannes Kepler, quien estaba obstinado por hallar sólidos platónicos (cubos, tetraedros, icosaedros, octaedros y dodecaedros) dentro de la mecánica celeste y las órbitas planetarias. No los iba a encontrar nunca, pero en su búsqueda por la *perfección regular* propuso algunas ideas que apenas empezamos a entender, ayudados de las matemáticas modernas y los cuasicristales.

Todas las ciencias naturales y exactas siguieron, obedientes, a la geometría. El conocimiento humano y la técnica se encargaron

de buscar patrones y regularidades donde no necesariamente podíamos encontrarlos. El paradigma de la ciencia occidental pre-moderna era, pues, determinista, positivista, muy ordenado y sobre todo, regular.

La química del estado sólido, mineralogía y cristalografía de rayos X proponen “celdas unitarias”. Estas representan ordenamientos atómicos regulares materializados en geometrías tridimensionales bien definidas, e inamovibles, con todas las geometrías posibles –o al menos eso era lo que creíamos–. Se supone que todo lo que fuera cristalino (cristales, en contraposición con los sólidos amorfos) debería poder acomodar sus átomos siguiendo estos planos estructurales o recetas. Así, la arquitectura de los diferentes arreglos atómicos posibles dentro de los cristales solo podía ser concebida como celdas unitarias que se repiten una y otra vez hasta el infinito. Como los hacen los panales de las abejas en una colmena o las baldosas de los pisos y azulejos, se tratan de estructuras básicas y unitarias que pueden ocupar la entera de un plano, sin dejar espacios vacíos y repitiéndose hasta la eternidad. ¿Existen más formas de rellenar el espacio?

La imagen que vemos arriba parecería entrar en esta categoría. Se ve *muy ordenado* y bastante regular, pero es todo lo contrario. Si continuáramos este patrón, expandiendo la figura mediante un algoritmo específico investigado por Roger Penrose en la década de 1970, descubriríamos una “teselación” o mosaico con un diseño único que nunca llega a repetirse del todo. ¡Nunca se repite! Un segmento es similar a otro (y podrán parecerse mucho) pero cada sección de aquí al infinito es única e irreducible, pues se trata de un patrón único e infinito [2]. Por eso no existe una celda unitaria (que podamos



repetir una y otra vez) para recrearlo. Eso es, básicamente, un cuasicristal. Átomos desobedientes que están ordenados siguiendo estas exóticas geometrías.

Desarrollo del taller manual

Título o nombre del taller: Cuasicristales y la conjetura de Kepler.

Objetivos generales:

Comunicar contenido científico relacionado con los cuasicristales y la conjetura de Kepler mediante una actividad manual que utiliza bocetos originales de este conocido astrónomo.

Objetivos particulares:

Desarrollo de la motricidad fina [3]; visibilizar el premio Nobel de química de 2011 y su equivalente en el área de las matemáticas; mostrar que la ciencia no es estática y que está en constante revisión, construcción y escrutinio; convergencias entre ciencia y arte; transferencia de tecnología; apreciación artística y creatividad manual.

Público objetivo:

Alumnado de nivel medio y medio superior. Ajustando la profundidad del contenido

científico comunicado, este taller ha sido adaptado exitosamente para estudiantes universitarios de carreras científicas.

Origen:

Diseñé este taller para poder tomarlo de forma remota durante los tiempos de pandemia por Covid-19 en 2021. En ese año, el evento de divulgación científica más concurrido del país, Noche de las Estrellas, conmemoró los 450 años del natalicio de Johannes Kepler “Armonía y revolución”. Específicamente, realicé este taller para la sede de Morelia, Michoacán, coordinada por el Instituto de Radioastronomía y Astrofísica de la UNAM (el IRyA). Este taller se transmitió en vivo a través de redes sociales y la grabación aún puede consultarse [4], al igual que los materiales imprimibles necesarios para su ejecución.

Duración: De 30 a 60 minutos.

Materiales:

Imprimibles o fotocopias en blanco y negro del taller (son dos hojas tamaño carta con orientación vertical impresas por un solo lado; se incluyen al final de este artículo). Tijeras. Lápiz con borrador. Lápices de colores o plumones. Lápiz adhesivo o pegamento.

Procedimiento:

1. Tan pronto como se aproximan las personas interesadas en tomar el taller, se les proporcionan ambas fotocopias y se les indica que sigan las instrucciones de la primera hoja (colorear y recortar las figuras geométricas). Este tiempo puede aprovecharse para que la persona tallerista se instale y pruebe el equipo electrónico (en caso de que decida utilizar apoyo audiovisual), para acomodar el espacio de trabajo, indicar dónde tirar la basura generada (restos de

papel recortado) y para captar más público (o esperar el tiempo de tolerancia para el público cautivo).

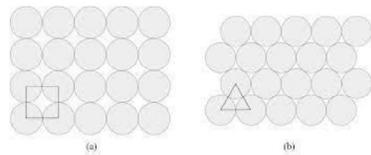
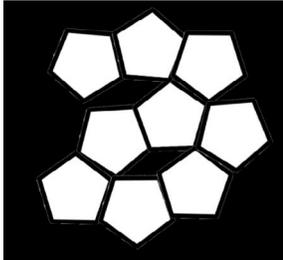
2. La siguiente indicación es pegar las figuras geométricas que ya fueron recortadas. Esto se hará en la parte de atrás de la segunda hoja de trabajo, en bloques que contengan un solo tipo de figura y siguiendo la indicación de “dejar la menor cantidad de espacios vacíos posibles”. De esta forma, ordenarán las nueve piezas de cada tipo de figura.



3. Con lo anterior se pueden clasificar en “figuras obedientes” o “figuras bellas” a aquellas que permiten un arreglo teselar tal que ocupe todo el espacio disponible en un plano sin dejar espacios vacíos entre ellas. Los triángulos, cuadrados, paralelogramos y hexágonos pueden hacerlo sin problema. Los pentágonos y círculos no pueden hacerlo, así que serán las “figuras desobedientes”. En la búsqueda por intentar acomodar pentágonos y círculos de la mejor manera posible, las grandes mentes pensadoras de la antigüedad hicieron predicciones científicas que son muy útiles en la actualidad.

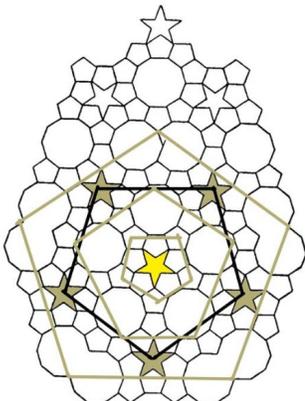
4. Entre tantas formas en las que se pueden acomodar a los círculos pueden distinguirse las dos que están ilustradas abajo. Todas las demás posibilidades son, en realidad, combinaciones de estos dos arreglos. La hoja recortable del taller contiene el doble de círculos que de las demás figuras, así que la persona tallerista tiene libertad de comunicar este contenido científico como mejor considere hacerlo, poniendo el ejemplo para que le sigan o haciendo una com-

petencia en la que se tengan dos intentos para mostrar creativos acomodos que el público asistente proponga. Este es un buen momento para hablar de la conjetura de Kepler (también puede ser reservado para hablarlo hasta el final [5]).



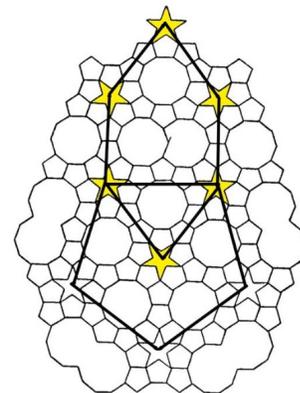
5. Es tiempo de pasar a la segunda fotocopia, aquella que muestra un boceto original publicado en 1619 por Johannes Kepler en su libro *Harmonices mundi*. Lo primero que hay que hacer es ubicar la estrella que se encuentra más próxima al centro de la figura y que está rodeada por cinco decágonos regulares. Esta será el eje imaginario (perpendicular al plano, pasando por el centro de la estrella) que utilizaremos como guía para rotar la figura.

6. La siguiente indicación consiste en ubicar pentágonos de diferentes tamaños que se encuentren implícitos en dicho boceto. Hay “pentágonos escondidos” por todo lados, empezando por el mencionado en el punto anterior y que tiene estrellas en cada uno de sus cinco vértices. ¿Cuántos puede el público asistente encontrar?



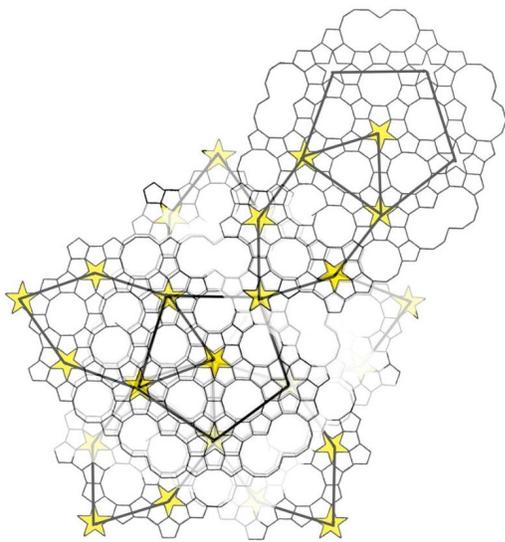
7. Con un poco de imaginación, también pueden ubicarse insinuaciones de hexágonos. La estrella superior y la primera estrella –que utilizamos de guía– son los extremos opuestos de un hexágono irregular que tiene por vértices a las otras cuatro estrellas interiores que quedan en el medio. Esto puede darnos una idea de lo que estaba pasando por la mente de Kepler al realizar esta figura con insinuaciones a hexágonos y pentágonos: “enseñarle” a una figura desobediente cómo comportarse de una manera periódica en un plano, asemejándose a ella. Una forma de “hexagonizar” un pentágono o de “pentagonizar” un obediente hexágono.

8. Se invita al público asistente a hallar tantas insinuaciones de estas figuras como puedan encontrar, abajo coloco un ejemplo de algunas de ellas (y las dos que utilizaremos para la siguiente indicación, que ya fueron descritas en los puntos anteriores).

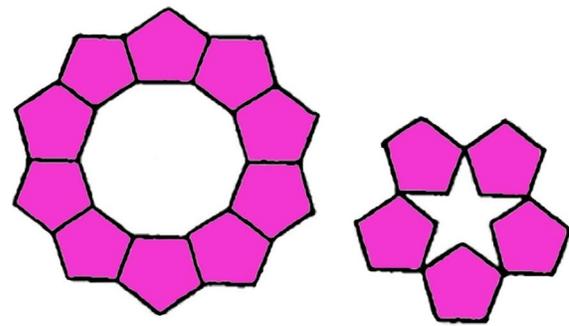


9. Es tiempo de rotar la imagen. Para apoyarnos en la explicación podemos hacer uso de otra figura previamente recortada, una ventana que dé a un exterior iluminado, una pantalla brillante o simplemente la imaginación. La tarea consiste en imaginar lo que resta de la figura (continuar la teselación en el plano completo de la hoja). Hay varias indicaciones que pueden seguirse para hacer más fácil esta tarea y una de ellas es,

justamente, colocar otra copia igual atrás de la hoja que estamos trabajando y calcar la parte deseada del dibujo. Puede rotarse cinco veces (tomando a la ya mencionada estrella que está en el eje) y en cada una de estas rotaciones coincidentes con el pentágono imaginario, prolongar el hexágono, tal como puede verse en la imagen de abajo. Después, basta con seguir utilizando a las “estrellas de referencia” como ejes para completar lo que falta de la imagen.

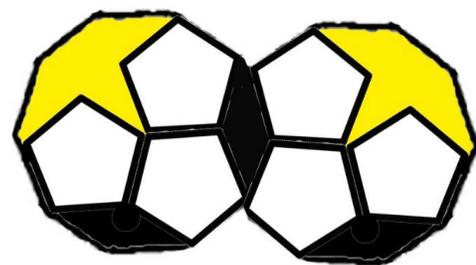


10. Otra forma posible de explicar cómo continuar con la teselación en toda la hoja consiste en rodear a todas las estrellas y decágonos con los pequeñísimos pentágonos regulares que se recortaron en la actividad anterior. Puede pedirle al público asistente que imagine esta indicación, pero también puede pedirles que lo recreen de forma física. Los pentágonos recortados para la primera actividad son del mismo tamaño que aquellos de la ilustración, por lo tanto, puede ponerlos físicamente arriba de su dibujo y darse una idea de cómo continuar con el patrón. La indicación es “rodear a todos los decágonos y estrellas con pentágonos; las demás figuras aparecerán solitas”.



11. Una vez que hayan llenado toda la hoja, pueden dar por terminada la proyección de nuevos patrones o también puede añadir una complejidad mayor. Esta nueva complejidad consiste en “ir hacia adentro”, colocando más piezas en el interior de los decágonos.

12. En cada uno de los decágonos (incluyendo a los sobrepuestos, que asemejan unos anteojos) pueden acomodarse tres pentágonos en su interior. Pídale al público asistente que lo intente. Verá que el espacio entero puede ocuparse por tres pentágonos, dos rombos y un fragmento de estrella. Esta insinuación es visible en el boceto original de Kepler, que cuenta con un “error” o líneas que no borró en el medio de uno de los “anteojos” centrales. Si decide continuar estas iteraciones y dibujar estas tres figuras adentro de los decágonos resultará también en una teselación aperiódica infinita.



13. Similar a los libros para colorear mandalas, que tanto se pusieron de moda hace unos años, puede pedirle al público asistente que colorea sus teselaciones o mosaicos aperiódicos para así concluir con la parte manual de este taller.



Cierre y evaluación:

Incluso dentro de las matemáticas y ciencias exactas podemos mostrar cuán valiosas son las *habilidades blandas* para la resolución de problemas prácticos. La destreza manual, talento artístico, sensibilidad creativa y capacidad de extrapolar información e improvisar van a destacar en este taller, y serán fácilmente ubicables entre el público asistente que siempre pensó que era “malo para las matemáticas”. Se alienta a mostrar que no todo en matemáticas son números y que quienes saben hacer cálculos mentales o cuentas rápidas no son necesariamente quienes logran hacer los mosaicos o teselaciones más bellos y libres de errores, o viceversa.

Aunque de alguna manera se predijeron desde hace cientos de años, las teselaciones aperiódicas y los cuasicristales fueron descubiertos formalmente por la ciencia en épocas mucho muy recientes. ¿Cuánta ciencia aún sin descubrir nos rodea en este mismo instante? Desde nuestra breve y mortal existencia humana, ¿podemos acceder al infinito? Estas son algunas de las preguntas detonantes que podemos plantear para incentivar el diálogo. Este tiempo también es utilizado para responder preguntas, véase [5, 2]; externar comentarios y sensaciones, y para terminar de iluminar la actividad manual.

Para nuestro acelerado ritmo de vida, pareciera una ociosidad y una pérdida de tiempo recortar y pegar diminutas figuritas de papel para probar que algunas de ellas pueden acomodarse de manera periódica o aperiódica y sin dejar espacios. No obstante, esta actividad manual contribuye a mejorar la motricidad fina en los dedos. También cobra relevancia en la era digital, pues desde hace algunos años sabemos que las infancias sobreexpuestas al uso indiscriminado de pantallas han perdido motricidad fina: “se ha detectado que los niños de 5-6 años no están desarrollando la motricidad fina debido al uso constante de artefactos tecnológicos, en definición, aparatos táctiles (...) es decir, el uso de pantallas táctiles entorpecen el buen desarrollo de la motricidad fina (...) así como la falta de capacitación permanente de los docentes” [3]. De esta forma, este taller rememora la infancia temprana, las manualidades del preescolar y las famosas actividades de “pinza con los dedos”: hacer bolitas de papel, pegar frijoles, pasar un estambre por los agujeros.

De meteoritos a sartenes antiadherentes

Kepler no fue el primero ni el único. Hay numerosos ejemplos de mosaicos aperiódicos en la arquitectura islámica antigua [6], estos fueron elaborados por inteligentísimas personas artesanas y racionalizados por brillantes mentes matemáticas; nombres relegados por la ciencia occidental.

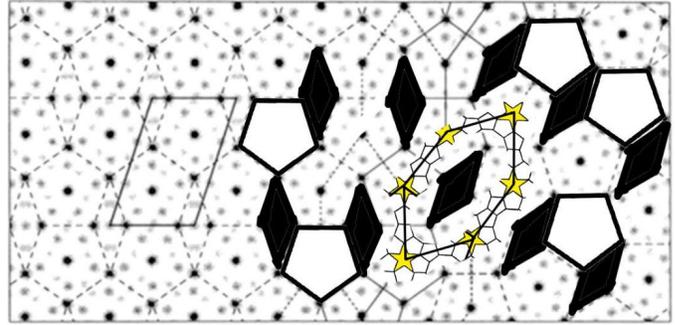
En los años 60 y 70 del siglo pasado se elucidaron las matemáticas necesarias para describir estas nuevas geometrías que desafiaban cómo ordenar un número finito de figuras en un plano, sin dejar espacios y creando patrones infinitos que no fueran periódicos. La más famosa es sin duda la

teselación de Penrose, que fue publicada en 1974 y tiene una simetría de orden cinco, guardando una estrecha relación con el boceto original de Kepler de 1619 [2].

A principios de los años 80, el científico de materiales Dan Shechtman notó patrones de difracción de rayos X de un tipo de cristales nunca antes vistos (similares a los patrones aperiódicos de Penrose), y para 1987 ya era posible sintetizar estos nuevos “cuasicristales” de manera artificial y que fueran térmicamente estables en bulto. Bastaron diez años para hallarles aplicaciones industriales y comerciales como recubrimiento de sartenes antiadherentes. Lo que reavivó su popularidad fue el premio Nobel de química de 2011, entregado a Shechtman. No fue hasta este siglo que comenzaron los intentos multinacionales por hallar materiales de estructura cuasicristalina en la naturaleza y en 2009 se confirmó la presencia de cuasicristales en minerales naturales formados durante el impacto de meteoritos (en mis talleres presenciales me gusta llevar una muestra de moldavita engarzada en joyería para hablar del impacto de meteoritos). Las famosas detonaciones de las primeras bombas nucleares en el desierto de Chihuahua también produjeron cuasicristales, que hasta este siglo estamos reconociendo.

Conjetura de Kepler

Como toda buena historia en la que se ven involucrados aquellos primeros científicos y protocientíficos, este relato comienza con un rey y su polímata de cabecera intentando resolver algún problema práctico (encomendado por su noble y adinerado mecenas). La pregunta en cuestión fue, ¿cuál es la mejor forma de acomodar bolas de cañón ocupando el menor espacio posible?



Kepler publicó una respuesta en su libro de 1611, pero la prueba matemática formal llegaría hasta 1998 (y su aceptación completa hasta 2014). El arreglo que mejor logra acomodar esferas en el espacio deja apenas poco menos de un 26 % de espacio vacío y equivale al arreglo de celda conocido como “cúbico centrado en las caras” [5].

Thomas C. Hales fue el matemático que logró la titánica proeza (tan grande, que estuvo incluida entre los famosos problemas propuestos por David Hilbert). Su éxito y reconocimiento lo encausó, entre otras cosas, a financiar la beca de oportunidad anual para lesbianas, gays, bisexuales, trans y personas queer (que no cuentan con una identidad sexopolítica específica) de la Universidad del valle de Utah en su pueblo natal, “para dar a estos estudiantes más esperanza y oportunidad”, como me escribió en un correo electrónico cuando le pregunté al respecto. Yo dediqué este taller a la memoria de las personas trans y trabajadoras sexuales que perdieron la vida en la pandemia del Covid-19, cuando hice su presentación en la Noche de las Estrellas 2021 para la sede de Morelia, Michoacán, coordinado por el IRyA. La grabación completa puede consultarse en las redes sociales de este instituto de la UNAM [4], en donde también recomiendo la obra de teatro científica *La desobediencia de Marte*, sobre Johannes Kepler.



Principio precautorio

Pasaron menos de diez años desde las investigaciones de Shechtman y ya se estaban reportando en la literatura científica las propiedades antiadherentes y de alta dureza (aunque algo frágiles) de aleaciones metálicas con estructura cuasicristalina [7]. Cinco años después, en 1998, ya estaban a la venta los sartenes antiadherentes Cybernox, producidos por la compañía de origen francés Sitram, de utensilios de cocina. Estos duraron pocos años en el mercado. A la fecha estos sartenes están descontinuados y aunque existen patentes similares que son un tanto más recientes (como la CN210727482U de 2018, próxima a vencer en 2028 en China), sorprende lo poco que duró esta tecnología.

Los divulgadores científicos no podemos más que esperar que se haya tratado de un fracaso comercial por razones económicas y no por preocupaciones de salud a mediano plazo. Debemos recordar que los cuasicristales son nuevos materiales, nunca antes vistos por el organismo humano (como el plutonio) y que, por ende, no contamos con rutas metabólicas o mecanismos biológicos para procesarlos o desecharlos. No evolucionamos, como especies biológicas, en presencia de ellos y nuestro organismo no sabría reconocerlos ni qué hacer con

ellos. Esta es una consideración basada en el principio precautorio. En comparación, hemos satanizado a los cultivos transgénicos, edulcorantes y pesticidas por mucho, mucho, menos (incluso cuando ya han pasado la “prueba del tiempo” en muchas más generaciones que los recién llegados a escena cuasicristales).



Referencias

1. Martínez Rosas, Astron Rigel. (2022). Talleres de arte y ciencia. Revista Materiales Avanzados del IIM-UNAM, 36 (1) p. 135-148.
2. Muller, Derek. (Veritasium en español). (26 de noviembre de 2020). Descubre el Patrón Infinito que NUNCA se Repite (archivo de video). Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=9N3u0D2RwY0&t=762s>
3. Cruz Nacipucha, Silvana Margarita. (2017). Incidencia de los recursos tecnológicos en la calidad del desarrollo del aprendizaje de la motricidad fina en los niños de 5 a 6 años (tesis de licenciatura). Facultad de Filosofía, Letras y Ciencias de la Educación, Universidad de Guayaquil, Ecuador.
4. Martínez, Astron. (IRyA UNAM). (12 de noviembre de 2021). Taller: Cuasicristales y la conjetura de Kepler Noche de las estrellas Morelia 2021 (video grabado en vivo). Facebook. <https://fb.watch/q0Pfb4il4P/>
5. Grime, James. (Numberphile). (24 de septiembre de 2018). The Best Way to Pack Spheres – Numberphile (archivo de video). Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=CROeIGfr3gs&t=7s>
6. Chernikov, A., et. Al. (1989). Symmetry and chaos. Computers Math. Applic, 17 (1-3) p. 17-32.
7. Rivier, N. (1993). Non-stick quasicrystalline coatings. Journal of Non-Crystalline Solids, 153-154 (1) p. 458-462.



Apoyo a la docencia: Importancia de las dinámicas de integración y del “juego” en los grupos de pares y en el aula docente

José Alberto Calleja Jiménez

Facultad de psicología UNAM, Circuito Ciudad Universitaria Avenida, C.U.,
04510 Ciudad de México, México

Asociación civil DiVU: Diversidad, cultura, género, alimentación y ciencia
(RFC: DDC1704053H4)

callejajimenezjosealberto@gmail.com

Introducción

Una de las deudas pendientes de la academia y de las universidades es la falta de inclusión hacia la diversidad humana [1]. Personas con discapacidad, población indígena, LGBTI+, personas con VIH, personas que reportan uso problemático de sustancias psicoactivas y muchas otras poblaciones vulneradas son algunas de las más segregadas dentro las ciencias naturales y exactas, ingenierías, desarrollo tecnológico y dentro de los Recursos Humanos Ocupados en Ciencia y Tecnología, y para esto ya existen metodologías y reportes exitosos de incidencia social en nuestro país y programas de inclusión [4], cuya parte del éxito podemos atribuir a los grupos de pares y la implementación de juegos, dinámicas de integración y el carácter lúdico de la divulgación científica.

Podemos extrapolar esta experiencia exitosa al aula docente y a los grupos (de investigación, laborales, académicos). En

este trabajo se analizó el éxito y fracaso de algunas dinámicas integrativas y juegos dentro del aula que permitieran una mejor integración de las personas participantes, siempre apegados a una visión de pluralidad cultural e inclusión a la diversidad. De forma concreta se realizó un enfoque de métodos cualitativos para abordar el estudio del juego como factor de convivencia, usando un diseño de investigación explicativa para contestar la duda sobre si el humor favorece o no la convivencia dentro del aula.

Consideramos que las dinámicas aplicadas dentro del aula pueden ser fundamentales en varios aspectos de la vida de las personas, ya que el juego ayuda a las personas a resolver problemas (tanto internos como externos), enfrentar situaciones con sabiduría, aporta, descanso y recreación al estudiantado, fomentar el respeto, cooperación y socialización con sus compañeros y mayores, socialización para la mejor

comprensión y convivencia social, además de enriquecer sus experiencias, concentrar su voluntad e inteligencia y conocer sus propias limitaciones y potencialidades en otras actividades [6].

En 2023 se realizó un proyecto de investigación basado en el juego y sus beneficios en una escuela y se observó que un 66.7 % del estudiantado indicó que los juegos lograron aumentar la motivación y compromiso con el proceso de aprendizaje. El 86.7 % mostró avances en habilidades socioemocionales y en su crecimiento personal y social, lo que permitió que el alumnado mejorara sus habilidades colaborativas, de comunicación, trabajo en equipo, empatía y la habilidad social, disminuyendo la timidez de las personas [2]. El 73.3 % de los participantes comentó que la colaboración tuvo un impacto en su contexto escolar, mejorando la interacción entre los estudiantes, facilitando la comunicación y reduciendo la timidez en el alumnado [3].

Antecedentes

¿Alguna vez has sentido que “te da pena” relacionarte con otras personas? ¿Puedes identificar algo que permita que la convivencia y la plática fluyan de mejor manera en estas situaciones?

No todo es negativo. La timidez es un rasgo de la personalidad de algunas personas y esta puede beneficiar (o no) la vida de nuestros pacientes, usuarios de terapia y acompañamiento psicológico y del alumnado en general. Ya sea en ambientes académicos, laborales o en nuestras relaciones personales, la timidez cumple importantes funciones sociales y evolutivas, principalmente aquellas relacionadas con “evaluar nuevas situaciones” con cautela, para así

poder responder de forma adecuada a las demandas de las situaciones tal como lo menciona Zimbardo y Radl (1985) [9] y autores como Vindel, Pellejero Ferrer, Iruarrizaga y Zuazo [8].

Muchas personas suelen tener problemas al momento de comunicarse con una o varias personas nuevas en el entorno en donde se encuentran. ¿Existirá una forma de volverlo todo más sencillo? Los rompehielos o *icebreaker* son pequeños juegos que funcionan como herramienta para que las personas asistentes a una reunión puedan hablar e interactuar, haciendo que la comunicación entre personas se vuelva más fácil y sencilla de realizar.

En las reuniones semanales de la asociación civil DiVU [4] tuve la oportunidad de poner en práctica la metodología presentada y recopilar datos de investigación. Dichas reuniones tienen dos objetivos clave: Divulgar la ciencia y convivir. Sabemos que la ciencia es una rama del conocimiento basada en la observación y la experimentación, aplicándose de forma ordenada y sistemática, para conocer al mundo y los eventos que ocurren mediante el método científico. Los datos recabados pueden ser registrados gracia a diversos tipos de instrumentos de investigación social, como los son bitácoras para las anotaciones cualitativas o las encuestas validadas [5] que se hacen a las nuevas personas que visitan o entran por primera vez a las reuniones de este colectivo, para la parte cuantitativa.

Como prestador de servicio social y miembro de DiVU a.c. he realizado muchísimas actividades diferentes a lo largo del tiempo (particularmente en las reuniones semanales), las cuales se llevan a cabo en la librería

y foro cultural Somos Voces, en Zona Rosa, Ciudad de México. Además del contenido científico divulgado y del activismo social que se hace a favor de las poblaciones vulneradas, estas reuniones presenciales tienen la finalidad de entretener a nuestro público y distraerlo de su vida un momento. Afortunadamente, la gran mayoría de personas participa en nuestras dinámicas y suelen ser abiertos respecto a las temáticas y al contenido académico, sin embargo he observado que, al inicio, todos y todas suelen ser muy tímidos para entablar conversaciones.

Observaciones de campo

Las personas suelen intimidarse en multitudes o ante una gran cantidad de personas. A nuestras reuniones llegan entre 15 y 30 personas y, para facilitar la convivencia, al final de las pláticas semanales tenemos actividades en las que nuestra intención es que las personas puedan divertirse. Las razones para utilizar estas dinámicas son, en realidad, varias. En estas poblaciones prioritarias en particular se ha reportado que ayudan a incrementar los niveles de energía, permite que desarrollen estrategias de forma creativa y que las personas puedan conocerse las unas a las otras. (Alianza internacional contra el VIH/SIDA, 2002).

También, otro factor importante para el desarrollo de las actividades es la risa, ya que permite que todos puedan incluirse igual (así sean público incidental, las hermanas de la familia DiVU) y enriquece la convivencia, además de ser una forma socialmente aceptada de expresar ideas, emociones, sentimientos y experiencias que permiten crear identidad en los grupos [7]. En las actividades que hemos realizado en el colectivo, todos y todas se han reído gracias al ambiente y a que algunas personas pue-

den hacer reír a otros usando el material que se les ha presentado, lo que facilita la conversación y permite que puedan estar más relajados al momento de hablar de otros temas.

Nuestra duda ahora es, ¿los juegos y la risa son factores importantes para que un grupo pueda sentirse cómodo? Para comenzar haré un análisis retrospectivo de algunas de las actividades que hemos realizado en el colectivo. Concluiré con una práctica para comprobar que la risa y el humor son factores relevantes para reducir el estrés.

Para poder iniciar con este análisis, mencionaré brevemente en qué consistieron las actividades que pueden servir para contestar a nuestra pregunta. Entre ellas están:

- Cartas: Se les repartió a los y las integrantes un pedazo de papel en la que debían escribir algo positivo que veían en alguna de las personas de la plática, para posteriormente guardar su carta dentro de una bolsa. Después, cada uno empezó a sacar una carta y leer en voz alta el contenido de esta, con la finalidad de que notarán que todos tenían algo que las demás personas admiraban de ellos.
- Lotería de mujeres científicas: Las personas asistentes jugaron una lotería de mujeres que han tenido relación con la ciencia y la tecnología, creada por la activista social sorda y divulgadora científica Ellie Luna. Los asistentes se activaron cognitivamente y motrizmente para poder llevar a cabo las siguientes actividades, además de aprender sobre mujeres en STEM y jugar un tradicional juego de mesa mexicano.
- Mímica de fetiches y apagadores sexuales: En este juego, se les pidió a las personas asistentes que escribieran de

1 a 3 “encendedores” sexuales que ellos hayan identificado en sí mismos en un pedazo de papel y que lo guardaran en una bolsa. Cada uno de ellos tuvo que sacar un papel. Su tarea era imitar lo que decía el pedazo de papel usando mímica y los demás tenían que adivinar qué era. Al final, tuvieron que descubrir de quién era el papel. Se realizó la misma tarea, pero en la segunda ronda tuvieron que escribir sus inhibidores sexuales. Todo ello con la finalidad de que se conozcan más entre ellos y consigo mismos; asimismo, para lograr que la convivencia fuera más llevadera con ayuda de la risa que provocaba hacer los gestos.

- En la piel de un conservador, Eduardo Vergastegui: Durante la entrega de premios de la asociación (los DiVU Awards con invitados especiales y show DRAG), usé una máscara de Eduardo Verastegui y preparé chistes relacionados con la vida de este actor de ultraderecha para hacer mofa de él, con el fin de hacer catarsis de todo lo que ha dicho en contra de la comunidad LGBTI+ y otras poblaciones discriminadas.
- Laberinto con plumas: Victoria, también prestadora de servicio social en DiVU, se encargó de hacer discos con varios listones pegados alrededor y con un marcador negro en medio de los círculos, los cuales fueron repartidos a las personas de la reunión quienes estaban previamente organizadas en equipo. Con este aditamento completaron laberintos de papel y se explicó contenido científico relacionado con la inteligencia artificial y los algoritmos matemáticos. La finalidad de esta actividad era que entre ellos se organizaran para poder atravesar el laberinto, usando sus listones y direccionándolos para poder llegar a la salida: un retador trabajo colaborativo que propicia

el trabajo en equipo, la confianza, el liderazgo y la perseverancia para alcanzar fines comunes.

Metodología

Participantes: La investigación se realizó en la cafetería “Somos Voces”, en los miércoles de reunión de DiVU a.c. Se seleccionaron a las personas que asistieron a la reunión.

Procedimiento de recolección de datos: Se emplearon múltiples métodos para recopilar los datos. Primero, se realizó una revisión de literatura sobre el juego y sus beneficios dentro del aula y para la convivencia de las personas. Después, se realizaron observaciones en el grupo para registrar cómo se comportaban los grupos y registrar sus decisiones durante la actividad, y finalmente se hicieron entrevistas para profundizar en el proceso de los participantes.

Análisis de datos: Los datos cualitativos recopilados se analizaron y recabaron a través de las observaciones, cuestionarios y entrevistas; se empleó un análisis de datos diagnóstico. Se usó un enfoque inductivo para permitir que los hallazgos surgieran de los propios datos.

Propuesta de un taller inclusivo hacia la diversidad

1) Título o nombre del taller: De Furros, videojuegos y creaturas fantásticas; dibuja a tu *Furrsona*.

2) Hipótesis: Si la gente es más seria y callada cuando están en la plática, al momento de hacer las actividades se vuelven menos tímidas y comienzan a hablar más.

3) Objetivos generales: Lograr que los y las participantes interaccionen más entre ellos a través del juego, usando la comunicación como herramienta para lograr dibujar un personaje tipo “Furro”.

4) **Objetivos particulares:** Fomentar la toma de decisiones en equipo para llegar a un consenso y discutir ideas y repartición de la tarea. Comunicar los pensamientos de los y las integrantes para poder llegar a acuerdos en cuanto al dibujo y brindarle personalidad. Reducir la timidez o miedo que los y las participantes puedan presentar al hablar mediante el juego. Solucionar problemas de comunicación que existan dentro de los equipos usando estrategias como el humor. Visibilizar a la comunidad de Furros.

5) **Duración:** 25- 30 minutos

6) **Materiales:**

- 7 hojas de papel blanco
- 7 Lápices HB y lápices de colores
- 7 Borradores

7) **Procedimiento:** Se organizó a los participantes en 6 equipos de 7 personas cada uno, a los cuales se les dio un lápiz, una goma para borrar y una hoja de papel. El facilitador da la instrucción: “Ustedes tienen que dibujar a su fursona. Tienen que dibujar su cuerpo, desde la cabeza hasta los pies. Entre todo el equipo deben decidir qué animal fantástico van a dibujar y cómo van a dibujar las partes del cuerpo”. Se les asigna un tiempo de 20 minutos para realizarlo.

En cuatro equipos, el facilitador debe monitorear la actividad de los miembros y empezar a hacer chistes para alentar al equipo a hablar y contrastar con los demás equipos.

Después de los 20 minutos, el facilitador debe decir “Ahora van a ponerle nombre y personalidad a su dibujo. Pueden agregarle dos o más características”.

Al final, un miembro de todos los equipos deben pasar a exponer su dibujo, así como sus características y explicar cómo fue que llegaron a acuerdos. Asimismo, mencionar

si tuvieron problemas para comunicarse y cómo es que lo solucionaron.

8) **Cierre y evaluación:** Al final, un representante del equipo debe pasar a explicar el trabajo que sus compañeros y él o ella hicieron en conjunto y mostrarlo a todo el grupo. Para poder evaluar nuestro ejercicio, el facilitador tiene como objetivos evaluar la organización, comunicación, formas de animar a participar a otros a hablar y la apertura del grupo a nuevas ideas, realizándose desde el momento de acomodar los equipos hasta la exposición de los dibujos. Para confirmar, un miembro de los equipos (puede ser el mismo representante del cierre) pasa con el facilitador para poder explicar a detalle el proceso.



Figura 1. Fotografía del cierre de la reunión semanal en la cual se hizo el taller.

Resultados

Cuando realicé esta dinámica, en general, los equipos mostraron buena disposición para hablar y compartir sus ideas, pero fue un proceso paulatino, ya que la gran

mayoría de equipos tenían un comportamiento tímido al inicio de la dinámica. En el grupo control, cuatro personas comenzaron a preguntarles a sus miembros qué ideas tenían, ponerlas sobre la mesa y hacer chistes sobre ello. Esto es muestra de una comunicación más fluida (en algunos momentos llegaban a platicar sobre otro tema), en los demás equipos la comunicación fue fluida, sin embargo, hubo más roces entre los miembros. Pude percibir que cuando ellos terminaron el ejercicio, todos estaban dispersos. La intervención se realizó el miércoles 24 de enero del 2024, fecha en la que tuvimos una sesión dedicada hacia los “Furrys”, una comunidad centrada en el gusto por el contenido relacionado a animales antropomórficos con conducta humana.

Los equipos tuvieron buena comunicación para poder tomar decisiones acertadas, a pesar de la tensión que hubo en uno de ellos. Supieron qué animal iban a hacer en conjunto, al igual que sus demás características. Si bien noté que al inicio la gran mayoría se mostró apenado. Algo que debo mencionar y que creo fue relevante para la dinámica fue la edad de los participantes, ya que la gran mayoría de miembros se encuentran en el rango de 20 a 50 años, teniendo un promedio de 32 +/- 5 años. Además, asistieron un total de 27 personas, 23 hombres y 4 mujeres. Su nivel socioeconómico de las personas participantes varió entre los dos sectores más privilegiados de la escala AMAI/NSE entre los niveles A/B y C+. Estos posiblemente hayan sido factores importantes, en comparación con las demás actividades que hemos hecho, ya que el proceso siempre ha sido el mismo y tiende a repetirse.

Se refuerza la idea de que los seres humanos necesitamos constantemente de las personas. El humor (además de catártico) puede funcionar como herramienta para el desenvolvimiento de las personas. Quise probar esta teoría, ya que, para mí, el humor ha funcionado para conocer a quienes han sido mis amigos y para que los usuarios de mis intervenciones en el área de la psicología no se sientan incómodos al momento de tener que entablar conversaciones. Es increíble ver que la teoría sí es verdad en la práctica, en este tema que abre la posibilidad de que existan investigaciones más profundas de cómo el humor puede servir como herramienta para el aprendizaje, convivencia, catarsis y la interacción humana.

Conclusión

Esta actividad puede ser trasladada a las demás aulas, dibujando a cualquier personaje siempre y cuando este sea inventado por los alumnos y alumnas, y con la condición de hacerlo en equipo. La metodología puede ser la misma que se empleó en este experimento.

Para la parte de resultados, es necesario observar y tomar notas sobre el comportamiento de los grupos, al igual que escuchar las decisiones que están tomando para analizarlas y compararlas al final de la actividad. Además, es necesario hacer entrevistas con los grupos para ver cómo se organizaron, qué problemas tuvieron para realizar la actividad y cómo lo resolvieron (es un buen indicativo notar la presencia de chistes de por medio).

Referencias

1. Dewidar, Elmostekawy, Welch (2022). Improving equity, diversity, and inclusion in academia. *Research Integrity and Peer Review*. 7 (4). <https://doi.org/10.1186/s41073-022-00123-z>

2. Gabriela, E., Patricia, X., Calle, R., Guamán, J., Cumbe, Z. (2023). El juego como estrategia de aprendizaje en el aula. *Invecom* 3 (2). 1-15.
3. María, L. (2011) El juego como estrategia didáctica en la educación infantil. Pontificia Universidad Javeriana.
4. Martínez Rosas, Astron Rigel. (2022). Divulgación científica dentro de una organización de la sociedad civil con énfasis en la divulgación de la Química y en el activismo social enfocado a la población LGBTI+ (tesis de licenciatura). Facultad de Química, UNAM, México.
5. Martínez, Astron. (2020). Métricas para la incidencia social, *Revista Materiales Avanzados del IIM-UNAM*, 32 (1) p.86-89.
6. Minerva, T., Torres, P. (2007). El juego como Estrategia de Aprendizaje en el Aula. Universidad de los Andes.
7. Restrepo, O, Puche, Peña, P. (2003). Promoción de la convivencia y prevención de violencia interpersonal mediante actividades lúdicas y humorísticas: El proceso de implementación de la estrategia ¿Y del respeto qué? . *Colombia Médica*, 34(1), 31-35.
8. Vindel, A., Pellejero, M., Ferrer, M., Iruarizaga, I. y Zuazo, A (2014). Aspectos cognitivos, emocionales, genéticos y diferenciales de la timidez. *Revista Electrónica de Motivación y Emoción*. Recuperado en enero de 2024. <http://reme.uji.es/articulos/acanoa5610802100/texto.html#:~:text=Por%20otro%20lado%2C%20Zimbardo%20y,las%20demandas%20de%20la%20situaci%C3%B3n>
9. Zimbardo, P.G. y Radl, S. (1985). *El niño tímido*. Madrid: Paidós.

Fentanilo



Fuente: L.J. López Méndez, Texto: E. Sandoval-Sánchez, Diseño: C. Martínez-Cañedo, Revisión: J. Reyes-Arango*



Obtenido por primera vez en Bélgica en 1960, es entre 50 y 100 veces más potente que la morfina, lo que posiciona al fentanilo como una de las drogas más adictivas, capaz de desencadenar sobredosis con facilidad.



Dosis fatal de fentanilo (2 mg)



En EUA en los 90's algunas compañías farmacéuticas incentivaron su receta incluso para dolencias leves, lo que generó una crisis de adicción grave.

Por su relativa facilidad de producción al no involucrar muchas reacciones químicas, ha sido una sustancia en auge en el comercio y tráfico ilegal.

Por su naturaleza química ingresa rápidamente al cerebro y se fija más fuertemente a receptores específicos.



iinteresante
DIVULGACIÓN CIENTÍFICA



Instituto de
Investigaciones
en Materiales



Su opinión es importante para nosotros. Puede hacernos llegar comentarios, dudas y aportaciones por medio de las vías institucionales y al correo electrónico: revista@materiales.unam.mx

Le haremos llegar sus preguntas a los respectivos autores. Si tiene interés en publicar con nosotros, le invitamos a conocer los lineamientos editoriales en nuestra página: <https://revista.iim.unam.mx/>



**Materiales
Avanzados**