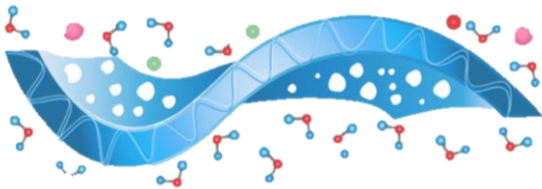


MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS



XIII CONGRESO ANUAL

ISSN: 2395 - 8650

Número 11

30 Agosto 2024



DIRECTORIO

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Rector

Dra. Patricia Dolores Dávila Aranda

Secretaria General

Dra. María Soledad Funes Argüello

Coordinadora de la Investigación Científica

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Dra. Mayra Polett Gurrola

Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando

Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes

Editores Responsables

Dra. Mayra Polett Gurrola

Diseño

Comité Directivo

- ♣ Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando (UAQ). *Presidente*
- ♣ Dra. Lilian Irais Olvera Garza (UNAM). *Vicepresidente*
- ♣ Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (UAQ). *Tesorera*
- ♣ Dra. Mayra Polett Gurrola (IxM/TecNM-Chetumal) y Dr. José Roberto Espinoza Lumbreras (UAZ). *Secretarios de Eventos*
- ♣ Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez (UABC). *Secretario de Difusión*
- ♣ Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado (CIDETEQ). *Secretario de Difusión*

Comité Organizador

- ♣ Dr. Julio César Cruz Argüello (TecNM-ITChetumal). *Presidente*
- ♣ Dra. Mayra Polett Gurrola (IxM/TecNM-ITChetumal). *Vicepresidente*
- ♣ Dra. Karla Del Carmen García Uitz (TecNM-ITChetumal). *Coordinador del comité científico*
- ♣ Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (UAQ). *Secretaria General*
- ♣ Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando (UAQ). *Coordinador de Conferencias Plenarias*
- ♣ Dra. Danna Lizeth Trejo Arroyo (IxM/TecNM-ITChetumal). *Coordinadora de Protocolo*
- ♣ Maestra María de los Ángeles Navarrete Marneou (TecNM-ITChetumal). *Logística*
- ♣ Lic. Dulce Yolanda Garrido López (TecNM-ITChetumal). *Planeación y vinculación*

Comité Científico

- ♣ Dra. Rosa María Gómez Espinosa (Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM)
- ♣ Dr. Sergio Miguel Durón Torres (Universidad Autónoma de Zacatecas)
- ♣ Dr. Marco Antonio Chávez Rojo (Universidad Autónoma de Chihuahua)
- ♣ Dr. Juan José Quiroz Ramírez (CIATEC)
- ♣ Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando (UAQ)
- ♣ Dra. Lilian Irais Olvera Garza (UNAM)
- ♣ Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer (CIATEC)
- ♣ Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs (The University of Sydney)
- ♣ Dr. Alfredo Maciel Cerda (IIM-UNAM)
- ♣ Dra. Georgette Rebollar Pérez (BUAP)
- ♣ Dr. Jorge F. Palomeque Santiago (IMP)
- ♣ Dr. Javier Guzmán Pantoja (IMP)
- ♣ Dr. Luis Villarreal (UABC)
- ♣ Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (UAQ)
- ♣ Dra. Janet Ledesma García (UAQ)
- ♣ Dr. José Alberto Rodríguez Morales (UAQ)

El comité organizador del XIII Congreso Anual sobre Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) a través de la convocatoria Apoyo a Congresos DADC 2020 por apoyar la realización de este evento bajo el proyecto número 310926 “Apoyo para el fortalecimiento y crecimiento del IX Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas

El XIII Congreso Anual sobre Ciencia y Tecnología de Membranas fue auspiciado por las siguientes Instituciones:



Presentación



La ciencia y tecnología de membranas ha evolucionado exponencialmente durante los últimos años, es por ello que el esfuerzo logrado por la Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Membranas está teniendo un valor importante en diferentes aplicaciones dentro del desarrollo científico, tecnológico y social de nuestro país. Durante los últimos años se han sumado esfuerzos y mediante diferentes colaboraciones de nivel nacional e internacional, se ha logrado la creación de un equipo importante para la realización del “XIII Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas”. Este evento propone ofrecer un panorama actualizado de nuevas estrategias para el desarrollo de la ciencia y tecnología de membranas y sus

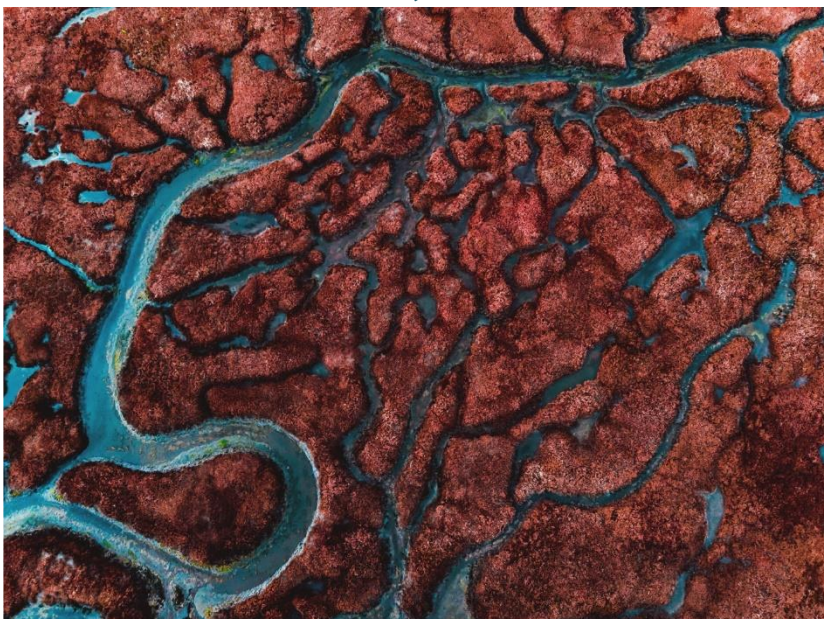
diversas aplicaciones, realizadas dentro y fuera de nuestro país con participantes de la academia, sectores gubernamentales y empresariales con involucramiento social.

Es para mí un honor invitarlos a tan magnifico evento que se llevará a cabo los días 30 de septiembre al 4 de octubre de 2024, en las instalaciones sedes del Planetario Yook'ol kaab del Consejo Quintanarroense de Humanidades, Ciencia y Tecnología y el Instituto Tecnológico de Chetumal. Al cual extendiendo un agradecimiento en atención a los directores M.C. Christopher Malpica Morales y al Ing. Mario Vicente González Robles, respectivamente por todo el apoyo brindado para el desarrollo y el logro del éxito del congreso.

Seamos partícipes a través del dialogo y la generación de ideas dentro de los diferentes cursos precongreso y ponencias enfocadas a temas de separación de gases y vapor, procesos electroquímicos asistidos por membranas, membranas para celdas de combustible, aplicaciones biomédicas, membranas en el tratamiento de efluentes y almacenamiento de energía, entre otras.

Armonicemos a través de colaboraciones nacionales e internacionales entre instituciones de educación superior, centros de investigación, empresas, gobierno y disfrutemos de este gran evento.

Sean ustedes bienvenidos, disfruten el evento.



Dr. Julio César Cruz Argüello
Presidente del Comité organizado

INDICE

Patrones de actividad de cardiomiocitos embrionarios de pollo en membranas electrohiladas de poli (ϵ -caprolactona), epicatequina y colágeno.

E. Miranda-Buendia¹, G. H. González-Gómez¹, M.A Falcón-Neri¹, M. L. Durán-Pastén¹, R. Vera-Graziano², A. Maciel-Cerda ^{2*} 2

Membrana de nanofibras de colágena tipo I y polianilina para su implementación en un dispositivo heart on a chip

T. Pérez Moreno¹, C. D'Urso², J. G. Luna Bárcenas³, J. Ledesma García¹..... 6

Síntesis y caracterización de material compuesto integrado por nanopartículas de óxido de zinc en una matriz polimérica de quitosano modificado con 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído

D.E. Castillo Chan¹, J.S. Novelo Castilla ², I. J. González Chan 11

Desarrollo y caracterización de membranas a partir de nuevos polímeros para su aplicación en destilación por membranas

A.G. Reyes García ¹, B. Torrestiana Sánchez ^{1*}, M. Zolotukhin² 15

Remoción de Plomo usando Nanopartículas de Carbono Derivadas del Tallo de Girasol

E. Jaime Cruz¹, A. Gutiérrez Aguilar², J. Ledesma García³, M. Y. Mendoza Burguete⁴, J. A. Rodríguez Morales⁵ 18

Análisis y optimización de parámetros operativos de una membrana funcionalizada en la remoción de iones fluoruro

M. Molina Jacinto¹, R. María Gómez Espinosa ^{2*}, D. Arizmendi Coteró³ 20

Desarrollo de electrolitos cuasi-sólidos que incorporan polímeros super absorbentes para su aplicación en Baterías Zinc-Aire

Alejandro Arredondo-Espínola¹, Lorena Álvarez-Contreras², Minerva Guerra-Balcázar³, Beatriz Liliana España-Sánchez¹, Noé Arjona^{1*} 25

Optimization of the main variables of the production process of metallic aerogels obtained by microwave-assisted sol-gel reaction

J. González Lavín^{1,2*}, A. Arenillas¹, L.G. Arriaga², J. Ledesma-García³, N. Rey-Raap¹ 31

H₂ production and CO₂ separation/capture in ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor at high temperatures and pressures

O. Ovalle-Encinia, J.Y.S Lin	40
Modificación de membranas derivadas de silicio con nanopartículas de nitruros y su aplicación en absorción acústica para el manejo de estrés de los <i>Cannis Lupus Familiaris</i>	
A.G. Jiménez Arteaga ^{1*} , R.A. Escalona Villalpando ¹ , J. Ledesma García ¹ , A. Nivón Pellón ¹	43
Optimización y caracterización de dispersiones de Aerogeles de grafeno en membranas poliméricas. Cuantificación de biomarcadores de interés biológico.	
Alejandro Gutiérrez ^{1,2*} , Mario Sánchez ³ , Janet Ledesma-García ¹ , Ana Arenillas ³ , Luis Gerardo Arriaga ⁴	49
Desarrollo de un biosensor de cloruros utilizando nanopartículas de plata y una membrana controladora de difusión	
B.A. García Gallegos ¹ , L. G. Arriaga Hurtado ² , J. Ledesma García ¹ , R.A. Escalona Villalpando ^{1*}	55
Caracterización fisicoquímica de alginato de calcio obtenido a partir de biomasa de alga parda	
M. C. Chan, Chuc, M. A. Rosado, Mendoza, J. S. Novelo, Castilla, I. J. González, Chan.	63
Degradación de acetaminofén empelando nanopartículas de óxido de zinc como catalizador.	
M. Cuadra Solano*, I. J. González Chan, T. I. Coral Martínez, M. A. Arcadio Mendoza.....	68
Preparación de membranas compuestas para estudios de separación selectiva de gas	
C.C. Xix Rodríguez ^{1*} , G. Castruita de Leon ^{2*} , L.A. García Cerda ¹	72
Síntesis y caracterización del polibenzoxazol (3F-PBO) a partir de una o-dihidroxi diamina con grupos CF₃.	
G. Caballero-Becerra ^{1,*} , A.P. Cocolletzi-Xochitiotzi ¹ , C. Aguilar-Lugo ¹ , L. Alexandrova ¹	78
“Síntesis y caracterización de polibenzoxazoles (PBO) con base en una o-dihidroxi diamina obtenida a partir de la 9-flourenona”	
I.A. Pérez-Alonso ^{1*} , A.P. Cocolletzi-Xochitiotzi ¹ , L. Alexandrova ¹ , C. Aguilar-Lugo ¹	82
Nuevos polímeros aromáticos fluorados de arquitectura semi-escalera con grupos fenólicos y su funcionalización para uso en membranas	
I.G. Chávez Hernández ^{1*} , E. Cetina Mancilla ¹ , M.O. González Díaz ² , M. Zolotukhin ¹ ,.....	86

Synthesis and Characterization of polynorbornenedicarboximide membranes for selective gas separation

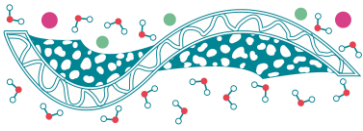
B.M. Pescoso Torres ^{1*}, J.A. Cruz Morales ¹, S. Gutiérrez Flores ¹ 91

Síntesis y caracterización de la 3,3'-diamino-9,9'-spirobi[fluoreno]-2,2'-diol y su uso como monómero para la obtención de polibenzoxazoles por reordenamiento térmico.

C. Carreón González ¹, M. Rojas-Rodríguez ¹, C. Aguilar Lugo ¹, L. Alexandrova ¹ 103

Síntesis y caracterización de Polibencimidazoles (PBI) con microporosidad intrínseca a partir de la tetraamina, 3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indano]-5,5',6,6'-tetraamina, SBI-TA.

G. Celis-Cruz ¹, C. Aguilar-Lugo ¹, L. Alexandrova ¹ 108

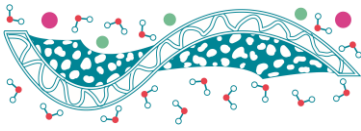


TEMA 1.



Aplicaciones Biomédicas





Patrones de actividad de cardiomiocitos embrionarios de pollo en membranas electrohiladas de poli (ϵ -caprolactona), epicatequina y colágeno.

E. Miranda-Buendia¹, G. H. González-Gómez¹, M.A Falcón-Neri¹, M. L. Durán-Pastén¹, R. Vera-Graziano², A. Maciel-Cerda ^{2*}

¹Facultad de Ciencias

²Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria CP 04510 Ciudad de México.

*E-mail: macielal@unam.mx

Palabras clave: Electrohilado; cardiomiocitos embrionarios de pollo; patrones de actividad.

Introducción

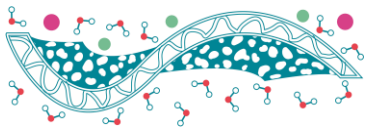
Según la INEGI las enfermedades del corazón son la principal causa de muerte en México (Vitales., 2022). Entre una de las enfermedades al corazón se encuentra el infarto al miocardio que se caracteriza por la disminución de flujo sanguíneo y de la cantidad de oxígeno, por lo cual, se generan radicales libres que llegan a producir necrosis al interior de la pared miocárdica (Prince, 2013). Entre los métodos para combatir esta patología se encuentra el trasplante al corazón, no obstante, por la escasez de órganos, este proceso resulta ser inconveniente (Kitsara, 2017). Un método alternativo es la ingeniería de tejidos que consiste en sustituir los cardiomiocitos muertos por cardiomiocitos derivados de células madre pluripotentes y reducir al máximo la angiogénesis en la región infartada, para lo cual, es necesario regenerar un andamio (sustrato que imita a la matriz extracelular (ECM) de un órgano o tejido) (Dong, 2020; Miranda-Buendia, 2022). Es por ello, que el presente trabajo, con el objeto de obtener la propiedades y características de un andamio que pueda ser implementado en el corazón después de un infarto, se presentan la actividad de cardiomiocitos embrionarios de pollo en andamios electrohilado de PCL debido a sus excelentes propiedades mecánicas que ayudará a la resistencia del desarrollo de coágulos y es permeable a fármacos, factor importante, puesto que también se agregó EC componente bioactivo antioxidante y para mejora de la adhesión de las células se utilizó COL tipo I.

Métodos

La espectroscopia infrarroja por transformación de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se utilizó para identificar las señales características de los diferentes andamios y se analizaron en el equipo Thermo Scientific, Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EUA) acoplado con el accesorio de diamante para reflexión atenuada (ATR) Smart Orbit a temperatura y presión ambiente. Goniometría del ángulo de contacto: Esta técnica permitió conocer el carácter hidrofóbico o hidrofílico de los andamios fabricados y se requirió del goniómetro Ramé hart, Inc. Model 100-07-00, USA, adaptado con un sistema óptico para observar la interacción de la gota de agua con la superficie del andamio. Microscopía electrónica de barrido (SEM): La morfología de la superficie fue observada con un microscopio de emisión de campo JSM-7600F, USA. El diámetro de la fibra se midió con el software ImageJ. Propiedades mecánicas: Se aplicó el método de prueba estándar de la norma ASTM D1708 para medir la resistencia a la tracción, el módulo de Young y el alargamiento a la rotura. Cultivo celular: El registro de las fluctuaciones de Ca^{2+} se realizó con una cámara de microscopio Leica DFC360FX (Leica, Wetzlar, Alemania) y un estereomicroscopio (Leica, Wetzlar, Alemania). Se hizo el análisis con el programa NIH Image-J, de libre acceso.

Resultados

Morfología de la fibra



Todos los andamios presentan fibras, como puede verse en la Figura 1. En la Tabla 1 se observa que los diámetros de las fibras de PCL presenta el valor más alto con una diferencia significativa con respecto a los demás sustratos. También se muestran área entre fibras y porosidad de todos los sustratos.

Tabla 1. Morfología de las fibras de los diferentes andamios.

Solución	Diámetro de la fibra ¹ (μm)	Área entre fibras (μm ²)	Porosidad
PCL	1.20 ± 5.3 x 10 ⁻³	50.21 ± 1.68	0.603±0.184
PCL-COL	0.48 ± 4.6 x 10 ⁻³	19.23 ± 0.66	0.736±0.162
PCL-EPI	0.76 ± 0.04	15.38 ± 0.97	0.634±0.169
PCL-COL-EPI	0.45± 2.7 x 10 ⁻³	37.94 ± 1.04	0.715±0.174

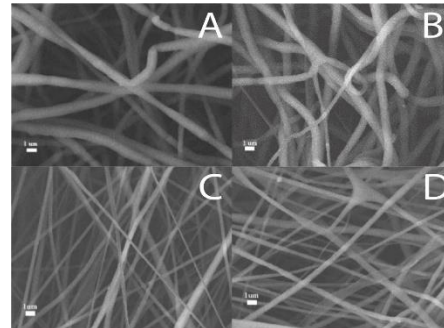


Figura 1. Morfología de las fibras. A) PCL B) PCL-EPI C) PCL-COL D) PCL-COL-EPI X=5000 Escala bar = 1μm.

Análisis de ATR-FTIR e hidrofobicidad

El espectro ATR-FTIR de la PCL se muestra en la Figura 2 y muestra cuatro bandas características críticas:

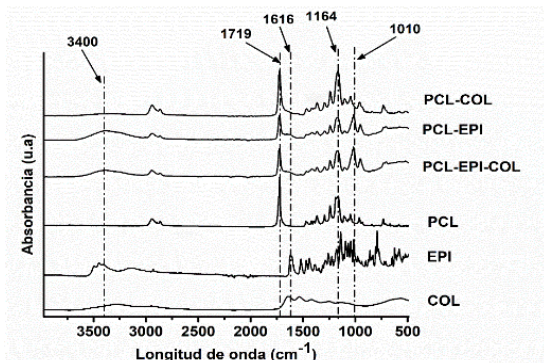


Figura 3. ATR-FTIR espectro del colágeno, la epicatequina, PCL y de los diferentes andamios, PCL, PCL-COL, PCL-EPI y PCL-COL-EPI

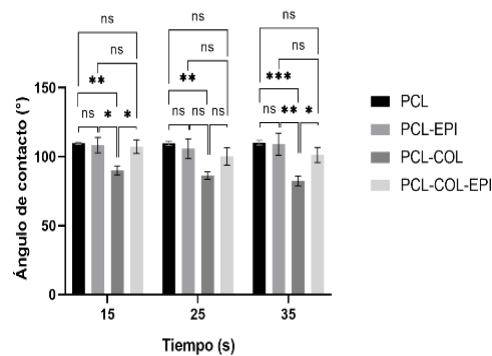
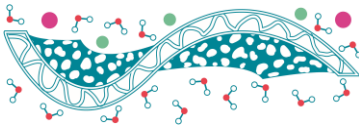


Figura 2. Ángulo de contacto de los diferentes andamios.

un pico de estiramiento muy fuerte de C=O a 1726

cm⁻¹, estiramiento de grupos alifáticos como CH a 2938 y 2853 cm⁻¹, y estiramiento de C-O (1293 cm⁻¹) (Nazeer, 2019; Tsai, 2019). Los picos característicos de la (-) epicatequina se observaron en 3431 cm⁻¹ y 2924 cm⁻¹, que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH y -C=CH (López-Peña, 2018). Los espectros ATR-FTIR del colágeno mostraron bandas de absorción en 1246 para la amida III (estiramiento C-N), en 1541 cm⁻¹ para la amida II (flexión N-H), en 1639 cm⁻¹ para la amida I (estiramiento C=O) y, finalmente, en 3281 cm⁻¹ para la amida A (Perumal, 2018). A una longitud de onda de 1010 cm⁻¹, el andamio de PCL-COL no presenta una banda, la cual sí está presente en los andamios de PCL-EPI y PCL-EPI-COL; esta banda es característica en grupos aromáticos, que están presentes en la estructura de la epicatequina. Estas observaciones validaron la presencia de PCL, colágeno y epicatequina. La capacidad del andamio de interactuar con el agua se midió a través del ángulo de contacto (Figura 3). Los andamios de PCL, PCL-EPI y PCL-COL-EPI son hidrofóbicos y el andamio de PCL-COL es hidrofílico. El sustrato de PCL mostró un mayor ángulo de contacto que los otros andamios electrohilados; esto se debe en gran medida a la naturaleza hidrofóbica del PCL, que no tiene grupos funcionales afines al agua en su cadena principal, lo que provoca una escasa afinidad celular (Ren, 2010).

¹ Promedio ± SEM, al menos 100 mediciones de 8 diferentes micrografías fueron determinadas.



Propiedades mecánicas y cultivo celular.

Los andamios de PCL-COL y PCL-COL-EPI presentan similares propiedades mecánicas, ambos andamios tienen el módulo de Young más grande, que está relacionado con una mayor actividad de los cardiomiocitos. En cambio, los andamios de PCL y PCL-EPI poseen un módulo de Young más bajo, es decir, hay una mayor rigidez y esto se relaciona con una menor actividad de los cardiomiocitos. Se analizó la contractilidad de los cardiomiocitos al ser cultivados en los diferentes andamios PCL, PCL-EPI, PCL-COL y PCL-COL-EPI y se observó que la microtopografía afecta a la organización y función de estas células (Duran-Pasten, 2019). Se observó que el colágeno aumentaba la frecuencia de las ondas; es decir, hay una mayor actividad de los cardiomiocitos, pero la frecuencia de las ondas volvió a disminuir cuando se añadió epicatequina (Figura 4 y 5).

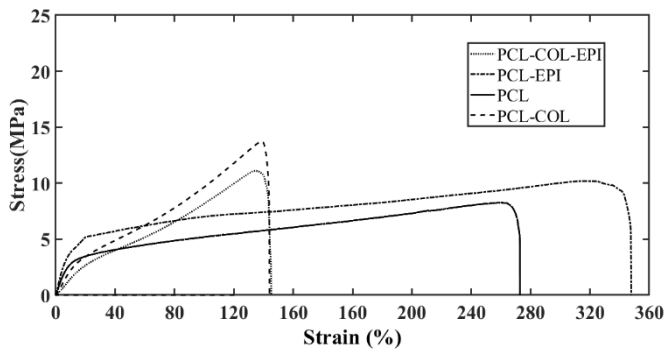


Figura 4. Curvas de tensión-deformación de los diferentes andamios PCL, PCL-COL, PCL-EPI y PCL-COL-EPI

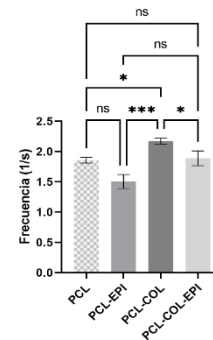


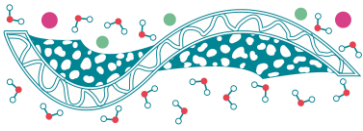
Figura 5. Frecuencia de los cardiomiocitos embrionarios de pollo sobre los diferentes sustratos.

Conclusiones

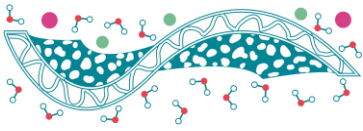
Los andamios electrohilados de PCL, EC y COL fueron viables y biocompatibles. La frecuencia de los cardiomiocitos embrionarios de pollo disminuyó ligeramente al agregarle EC mientras que al agregarle COL la frecuencia aumentó considerablemente. Esto también es atribuible a las propiedades del andamio, los andamios que contenían EC mostraron mayor Módulo de Young y mayor ángulo de contacto, al contrario que agregar COL disminuye tanto el Módulo de Young como el ángulo de contacto. Estos resultados permiten vislumbrar en hacer andamios dependiendo de las necesidades de actividad cardíaca.

Referencias

- Dong, Y., et al. (2020). *Engineered bioactive nanoparticles incorporated biofunctionalized ECM/silk proteins based cardiac patches combined with MSCs for the repair of myocardial infarction: In vitro and in vivo evaluations*. Science of the Total Environment, 707, 135976-135976,
- Duran-Pasten, M. L., et al. (2019). *Cell Culture Platforms with Controllable Stiffness for Chick Embryonic Cardiomyocytes*. Biomimetics (Basel), 4(2),
- Kitsara, M., et al. (2017). *Fibers for hearts: A critical review on electrospinning for cardiac tissue engineering*. Acta Biomaterialia, 48, 20-40,
- López-Peña, I. Y., et al. (2018). *Study of the release kinetics of (-) epicatechin: Effect of its location within the fiber or sphere*. Journal of Applied Polymer Science, 136(10),
- Miranda-Buendía, E., et al. (2022). *Activity patterns of cardiomyocytes in electrospun scaffolds of poly (ϵ -caprolactone), collagen, and epicatechin*. Materials Today Communications, 31,
- Nazeer, M. A., et al. (2019). *Electrospun polycaprolactone/silk fibroin nanofibrous bioactive scaffolds for tissue engineering applications*. Polymer, 168, 86-94,
- Perumal, R. K., et al. (2018). *Collagen-fucoidan blend film with the potential to induce fibroblast proliferation for regenerative applications*. Int J Biol Macromol, 106, 1032-1040,



- Prince, P. S. (2013). (-) *Epicatechin prevents alterations in lysosomal glycohydrolases, cathepsins and reduces myocardial infarct size in isoproterenol-induced myocardial infarcted rats*. *Eur J Pharmacol*, 706(1-3), 63-69,
- Ren, J. (2010). *Biodegradable Poly (Lactic Acid): : Synthesis, Modification, Processing and Applications*.
- Tsai, S. W., et al. (2019). *Fabrication of polycaprolactone tubular scaffolds with an orthogonal-bilayer structure for smooth muscle cells*. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 100, 308-314,
- Vitales., I. D. G. d. E. S. E. (2022). *Principales causas de mortalidad por residencia habitual, grupos de edad y sexo fallecido*. <https://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/registros/vitales/mortalidad/tabulados/ConsultaMortalidad.asp>



Membrana de nanofibras de colágena tipo I y polianilina para su implementación en un dispositivo heart on a chip

T. Pérez Moreno¹, C. D'Urso², J. G. Luna Bárcenas³, J. Ledesma García¹

¹ Posgrado de Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Qro.

² Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", Messina, Italia

³ Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Querétaro, Qro.

* E-mail: tonantzi.perez@uaq.mx

Palabras clave: Nanofibras, Colágeno, polianilina, miocardio

Introducción

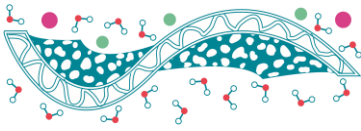
El corazón es el órgano más importante del cuerpo, el cual puede sufrir diversos daños que causan la muerte de los pacientes, estos llevan a infartos causados por muerte celular y aún que se regenera de manera lenta la zona dañada, está pierde su capacidad de conducción y contracción es por lo que mejorar los tratamientos a las cardiopatías es de vital importancia (Benjamin et al. 2019). Una alternativa como tratamiento es el uso de ingeniería de tejidos, utilizando un andamio de polímeros naturales y componentes conductores en morfologías como las nanofibras para obtener una matriz extracelular biomimética del miocardio (Vasu et al. 2021; Karam et al. 2022).

Estas matrices pueden ser obtenidas de colágena tipo I, un componente fundamental de la matriz extracelular natural, el cual proporciona un entorno biocompatible que favorece la adhesión, proliferación y diferenciación celular, esencial para la regeneración de tejidos (Rezvani Ghomi et al. 2021). Así como la polianilina es un polímero conductor que facilita la transmisión de señales eléctricas, crucial para la funcionalidad del tejido cardíaco (Borriello et al. 2011; Acosta et al. 2022). La combinación de estos materiales en una membrana nanoestructurada no solo imita las propiedades mecánicas y bioquímicas del miocardio, sino que también introduce capacidades eléctricas que pueden mejorar la sincronización y la contractilidad del tejido regenerado. Esta integración de biocompatibilidad y conductividad eléctrica en un solo andamio ofrece una plataforma prometedora para el desarrollo de tratamientos avanzados para cardiopatías, contribuyendo así a mejorar la reparación y funcionalidad del tejido cardíaco dañado (Asri et al. 2022).

Los biomateriales desarrollados mediante ingeniería de tejidos suelen ser evaluados primero a través de pruebas in vitro para estudiar la interacción local de estos materiales con componentes biológicos, y posteriormente, en pruebas in vivo. Sin embargo, los sistemas microfluídicos, como los dispositivos "organ-on-a-chip", permiten simular de manera sistemática un tejido u órgano, facilitando avances significativos en la medicina al evaluar fármacos o materiales en un entorno que imita mejor las condiciones fisiológicas reales (Stapleton et al. 2020; Leung et al. 2022; Akbarzadeh et al. 2023).

Por ello en este proyecto se busca desarrollar un andamio nanoestructurado compuesto de nanofibras de polímeros naturales y un polímero conductor mediante electrohilado, que permita el reacondicionamiento del tejido cardíaco, la primera etapa de este proyecto consiste en diseñar y sintetizar un andamio nanoestructurado utilizando la técnica de electrohilado el cual estará compuesto por polímeros biocompatibles y conductores, lo que permitirá la transmisión de señales eléctricas a través del tejido cardíaco así como evaluación de las propiedades físicas y químicas del andamio y conductividad eléctrica. Estas pruebas permitirán optimizar las condiciones de fabricación y garantizar la calidad del andamio para su aplicación en el tejido cardíaco (Yang et al. 2021; Leung et al. 2022).

Se espera que el uso de un andamio nanoestructurado, biofuncional y conductor mediante electrohilado tenga el potencial de mejorar las opciones de evaluación de tratamientos para enfermedades cardiovasculares y que los resultados obtenidos contribuyan al avance de la medicina regenerativa para abrir nuevas oportunidades y mejorar la salud cardiovascular de los pacientes.



Materiales y Métodos

Electrohilado de las membranas

Las soluciones poliméricas se prepararon disolviendo colágeno tipo I a una concentración de 340 mg/ml en una mezcla de PBS y etanol en una proporción 1:1. Paralelamente, se preparó una solución de quitosano al 0.4% en ácido acético. De manera separada, se disolvió polianilina, utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente. Una vez obtenidas las soluciones de los componentes individuales, se mezclaron hasta lograr una solución homogénea (Liu et al. 2010; Zarei et al. 2021).

Las soluciones poliméricas preparadas se sometieron a un proceso de electrohilado, donde se ajustó con una intensidad de voltaje variable entre 15 y 22 kV. El flujo de la solución se controló para mantenerse entre 0.1 y 0.5 ml/h, y la distancia entre el recolector y la aguja se fijó entre 8 y 12 cm.

Caracterización de las membranas

Una vez sintetizadas, las nanofibras coaxiales se sometieron a una serie de caracterizaciones fisicoquímicas como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar la morfología superficial y el diámetro de las fibras; espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar la composición química y la integración de los polímeros. De la misma manera se evaluó las propiedades mecánicas, para determinar el módulo elástico de las membranas.

Resultados

Las membranas obtenidas por la técnica de electrohilado se muestran en la Figura 1, donde la membrana de colágeno tiene diámetros de fibras de 78 ± 26 nm (Figura 1a), mientras que la mezcla con polianilina disminuye el diámetro de las fibras a 75 ± 14 nm (Figura 1b). En ambas muestras se observa la presencia de impurezas cuyas dimensiones se muestran en la Tabla 1, las condiciones de electrohilado para cada solución corresponden a un voltaje de 19 kV, flujo de la solución de 0.1 ml/h y una distancia entre el recolector y la aguja de 12 cm.

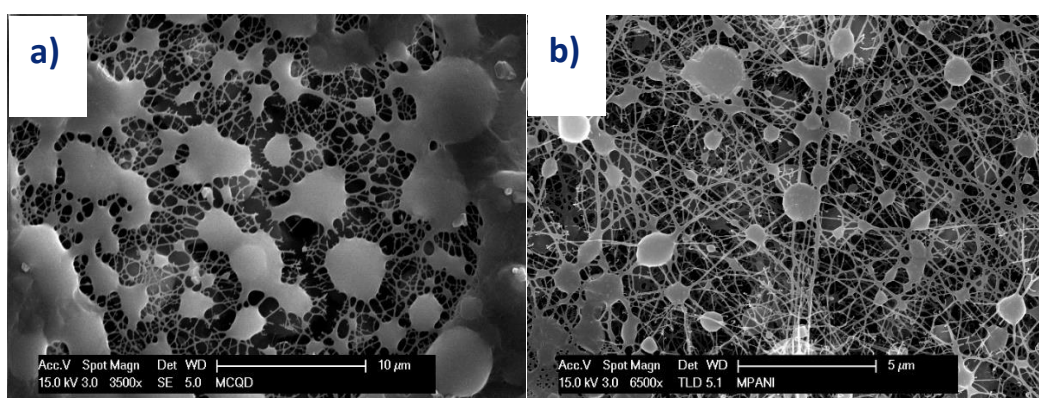
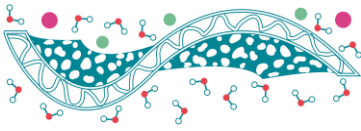


Figura 1. Micrografía SEM la membrana de colágeno tipo I y polianilina.

Tabla 1. Dimensiones de las fibras de las membranas de colágeno tipo I y polianilina

Membrana	Diámetro de fibras	Impurezas	Grosor de membrana
Colágeno tipo I	78 ± 26 nm	126 ± 23 nm	47 μ m
Colágeno tipo I/Pani	75 ± 14 nm	723 ± 207 nm	82 μ m



Del mismo modo se analizaron las muestras por espectroscopia infrarrojo, los espectros se muestran en la Figura 2, donde aparecen los grupos funcionales del colágeno tipo I, los cuales corresponden al grupo amida I (1631 cm^{-1}), amida II (1535 cm^{-1}), amida III (1450 cm^{-1}), estas señales son representativas de la estructura terciaria de la proteína (Gelse et al. 2003; Rezvani Ghomi et al. 2021). En el caso de PANI, se observan las señales en 1498 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} correspondientes a estiramiento de $\text{C}=\text{C}$ de anillo aromático, y la vibración de NH^+ , así como la señal en 1289 cm^{-1} característica de la protonación de $\text{C}-\text{N}^+$ que se relaciona a su vez con la estructura polaron llamada esmeraldina, la cual tiene propiedades de conductividad (Borriello et al. 2011; Arthanari et al. 2016). Mientras que la mezcla muestra la presencia de tanto el colágeno como la polianilina, las cuales comparten grupos funcionales y les permiten interactuar mediante los grupos hidroxilo y amina mediante interacciones electrostáticas.

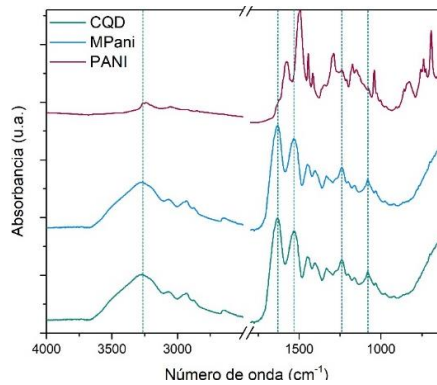


Figura 2. Espectros infrarrojos de colágena tipo I y polianilina.

Posteriormente se evaluó la elasticidad de las membranas, obteniéndose un aumento en el módulo de Young al incorporar la polianilina como se muestra en la Tabla 2. Esto se puede relacionar con la interacción de los polímeros que les permite entrecruzar las fibras, el enramado además permite una mejor distribución de la fuerza, a su vez, estos valores se encuentran 100 veces sobre los requeridos necesarios en este tipo de materiales; es importante mencionar que los resultados se obtuvieron con membranas con grosores menores a $100\text{ }\mu\text{m}$ (Tabla 1), un rango que puede soportar el corazón (Lozano et al. 2018).

Tabla 2. Modulo elástico de las membranas de colágena tipo I y polianilina

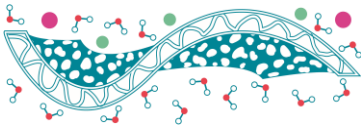
Membrana	Modulo elástico
Colágena tipo I	0.882 MPa
Colágena tipo I/Pani	1.18 MPa

Conclusiones

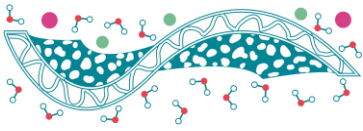
Hasta el momento las membranas obtenidas muestran características superiores a los valores reportados en literatura para poder ser utilizadas en tejido miocárdico, tanto en la morfología de las membranas con nanofibras como el módulo elástico, esto se relaciona a las interacciones electrostáticas que permiten tener grupos funcionales libres que les permitirá interactuar entre los polímeros y se espera que a su vez pueda interactuar con los cardiomiocitos.

Referencias

Acosta M, Santiago MD, Irvin JA (2022) *Electrospun Conducting Polymers: Approaches and Applications*. Materials 2022, Vol 15, Page 8820 15:8820. <https://doi.org/10.3390/MA15248820>

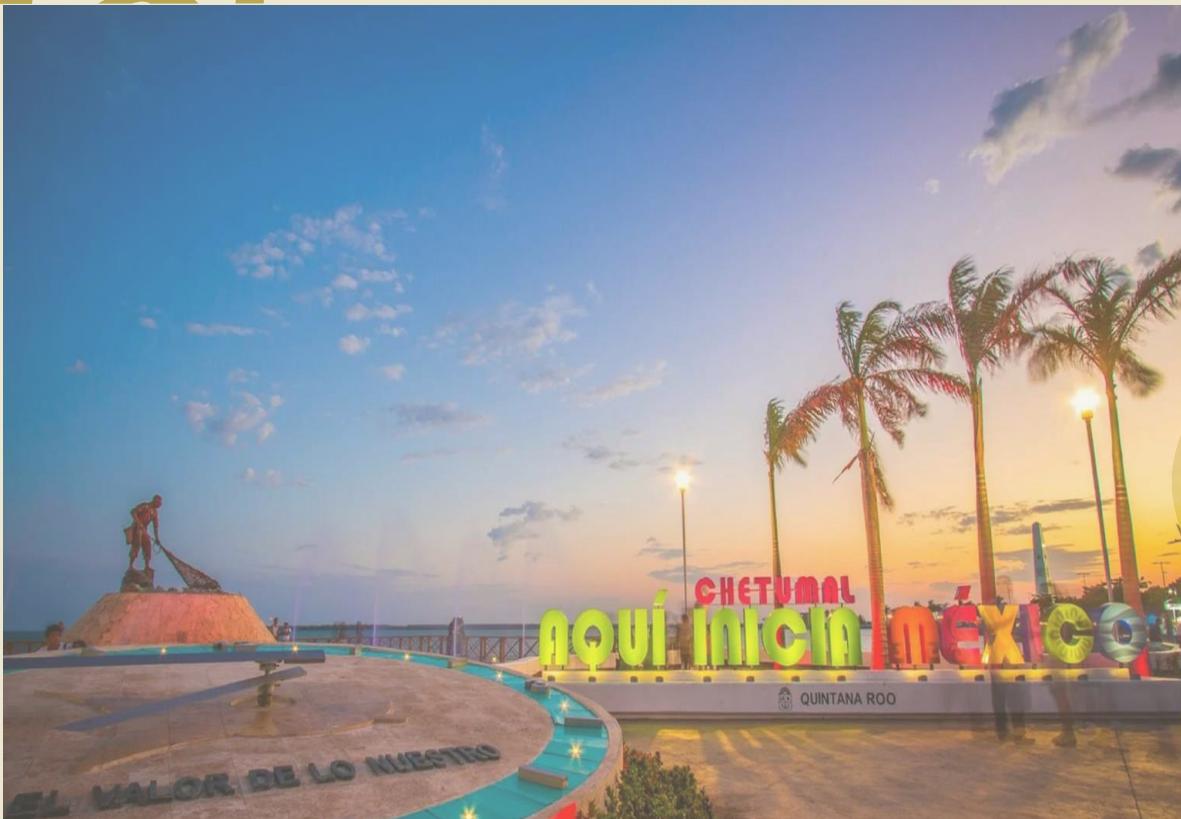


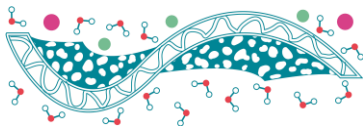
- Akbarzadeh A, Sobhani S, Soltani Khaboushan A, Kajbafzadeh AM (2023) *Whole-Heart Tissue Engineering and Cardiac Patches: Challenges and Promises*. Bioengineering **2023**, Vol 10, Page 106 10:106. <https://doi.org/10.3390/BIOENGINEERING10010106>
- Arthanari S, Mani G, Jang JH, et al (2016) *Preparation and characterization of gatifloxacin-loaded alginate/poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers*. Artif Cells Nanomed Biotechnol **44**:847–852. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.986676>
- Asri NAN, Mahat MM, Zakaria A, et al (2022) *Fabrication Methods of Electroactive Scaffold-Based Conducting Polymers for Tissue Engineering Application: A Review*. Front Bioeng Biotechnol **10**:. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2022.876696>
- Benjamin EJ, Muntner P, Alonso A, et al (2019) *Heart Disease and Stroke Statistics-2019 Update: A Report From the American Heart Association*. Circulation **139**:e56–e528. <https://doi.org/10.1161/CIR.0000000000000659>
- Borriello A, Guarino V, Schiavo L, et al (2011) *Optimizing PANi doped electroactive substrates as patches for the regeneration of cardiac muscle*. J Mater Sci Mater Med **22**:1053–1062. <https://doi.org/10.1007/S10856-011-4259-X/FIGURES/7>
- Gelse K, Pöschl E, Aigner T (2003) *Collagens—structure, function, and biosynthesis*. Adv Drug Deliv Rev **55**:1531–1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>
- Karam M, Fahs D, Maatouk B, et al (2022) *Polymeric nanoparticles in the diagnosis and treatment of myocardial infarction: Challenges and future prospects*. Mater Today Bio **14**:100249. <https://doi.org/10.1016/J.MTBIO.2022.100249>
- Leung CM, de Haan P, Ronaldson-Bouchard K, et al (2022) *A guide to the organ-on-a-chip*. Nature Reviews Methods Primers **2022** 2:1 2:1–29. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00118-6>
- Liu T, Teng WK, Chan BP, Chew SY (2010) *Photochemical crosslinked electrospun collagen nanofibers: synthesis, characterization and neural stem cell interactions*. J Biomed Mater Res A **95**:276–282
- Lozano O, Torres-Quintanilla A, García-Rivas G (2018) *Nanomedicine for the cardiac myocyte: Where are we?* Journal of Controlled Release **271**:149–165. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2017.12.018>
- Rezvani Ghomi E, Nourbakhsh N, Akbari Kenari M, et al (2021) *Collagen-based biomaterials for biomedical applications*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater **109**:1986–1999. <https://doi.org/10.1002/JBM.B.34881>
- Stapleton L, Zhu Y, Woo Y ping J, Appel E (2020) *Engineered biomaterials for heart disease*. Curr Opin Biotechnol **66**:246–254. <https://doi.org/10.1016/J.COPBIO.2020.08.008>
- Vasu S, Zhou J, Chen J, et al (2021) *Biomaterials-based Approaches for Cardiac Regeneration*. Korean Circ J **51**:943. <https://doi.org/10.4070/KCJ.2021.0291>
- Yang Q, Xiao Z, Lv X, et al (2021) *Fabrication and Biomedical Applications of Heart-on-a-chip*. Int J Bioprint **7**:54–70. <https://doi.org/10.18063/IJB.V7I3.370>
- Zarei M, Samimi A, Khorram M, et al (2021) *Fabrication and characterization of conductive polypyrrole/chitosan/collagen electrospun nanofiber scaffold for tissue engineering application*. Int J Biol Macromol **168**:175–186. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.12.031>



TEMA 2:

Síntesis de membranas y modificación de superficies





Síntesis y caracterización de material compuesto integrado por nanopartículas de óxido de zinc en una matriz polimérica de quitosano modificado con 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído

D.E. Castillo Chan¹, J.S. Novelo Castilla², I. J. González Chan

Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán

* E-mail: A20223007@alumnos.uady.mx

Palabras clave: Materiales compuestos; nanopartículas; quitosano; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; óxido de zinc

Introducción

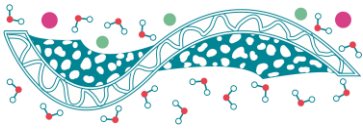
El desarrollo de materiales compuestos tipo polímero-nanopartícula resultan de gran interés debido a que se aprovechan las propiedades únicas que adquieren los nanomateriales, principalmente porque el polímero provee de una estructura sólida y flexible al material resultante (Hanneman & Vinga, 2010). En este estudio se explora la integración del óxido de zinc en una matriz polimérica quitosano modificado con 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina). Un aspecto que ambos materiales comparten son los fenómenos de superficie que se dan al interactuar con otras especies químicas, por un lado, las capacidades de oxidoreducción del óxido de zinc sumado a la capacidad del quitosano modificado de formar enlaces coordinados con especies catiónicas, lo anterior podría aumentar el interés del material en aplicaciones de tipo medioambiental como la remoción de metales pesados en medios acuosos (Covián, 2019).

El objetivo de este trabajo es determinar mediante métodos espectroscópicos la integración de dichos componentes, así como conocer algunas de las interacciones matriz-nanopartícula en el material compuesto (QVn-ZnO) para aplicarlo en la remoción de metales pesados en disoluciones acuosas.

Métodos

La preparación del material compuesto se llevó a cabo pesando en un vaso de precipitado 1g de quitosano obtenido de cáscaras de camarón (previamente tratado: desmineralizado, desproteínizado y desacetilado) y 0.25 g de nanopartículas de ZnO, obtenidas mediante síntesis verde (baño químico), luego se adicionaron 100 mL de ácido acético 0.12M, la solución se homogeniza mediante una parrilla de agitación y un agitador magnético, el resultado es una sustancia viscosa y con aglomerados de las nanopartículas (Perentena *et al.*, 2015). Por otro lado, se pesaron en un vaso de precipitado 1g de vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), que se disolvió en una solución de etanol al 50% v/v, ésta se adicionó a la solución anterior y se mantuvo en agitación durante 12-15 h (Salahuddin *et al.*, 2022).

En la preparación del material compuesto (QVn-ZnO) se montó un sistema de goteo a gravedad de puntas suspendidas sobre una solución de NaOH 3M, disuelto en una solución de etanol al 30%. Una vez se ha goteado toda la solución del material, se dejaron madurar las esferas en la solución de NaOH aproximadamente 2h, posteriormente se filtró a vacío y se lavó con agua hasta que el filtrado alcanzó un pH neutro. Finalmente, se dejaron secar sobre un recipiente de vidrio procurando que no se fusionen entre sí las esferas, por lo que se deben dispersar a lo largo de la superficie según vayan reduciendo su tamaño. Este proceso se repitió bajo las mismas condiciones con el quitosano (QB) y con quitosano modificado con vainillina sin las nanopartículas (QVn). Todos los materiales obtenidos fueron caracterizados utilizando diversas técnicas, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales y la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para analizar la composición química.



Resultados

El material obtenido después del filtrado tiene la forma de pequeñas esferas ligeramente traslúcidas tal y como se muestra en la figura 1.a), posterior al secado, se observa una reducción en el tamaño debido a la pérdida de agua en el material, y éste se torna de un color ámbar oscuro, esto se puede observar en la figura 1.b).

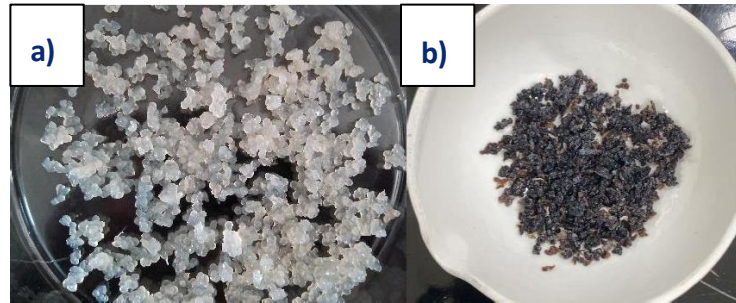


Figura 1. a) QVn-ZnO posterior al filtrado, previo al secado. b) QVn-ZnO posterior al secado.

En el estudio de FT-IR, se obtuvo el espectro que se muestra en la figura 2.a). En la cual se observan bandas características de una molécula con una unidad aromática trisustituida: $800-900\text{ cm}^{-1}$, lo que podría señalar la presencia de la vainillina. También se observa la banda característica a 2362 cm^{-1} asociada a triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y a sales de amina primarias y secundarias (Silverstein *et al.*, 2005). De acuerdo con estudios previos en la modificación del quitosano con vainillina, se logra establecer la banda característica del enlace doble $\text{C}=\text{N}$ (imina) entre los 1630 y 1680 cm^{-1} (Peng, H. *et al.*, 2009). En la zona más próxima al infrarrojo lejano ($<500\text{ cm}^{-1}$) se observa un aumento en la absorbancia, dicha banda se relaciona con la presencia del ZnO.

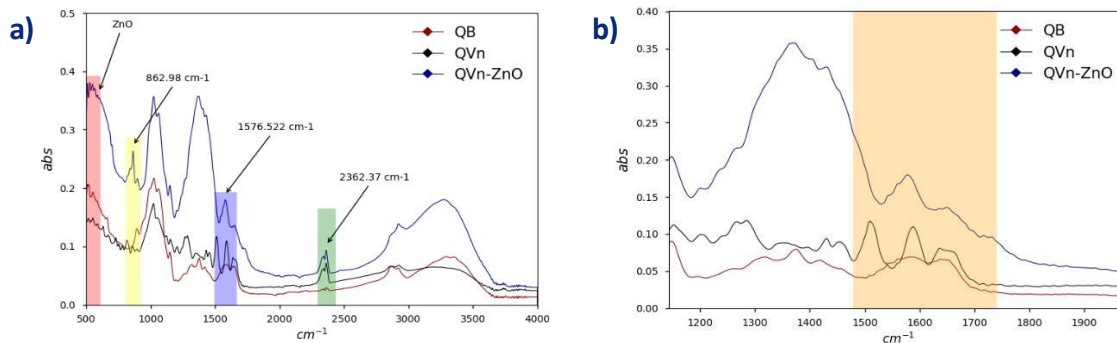
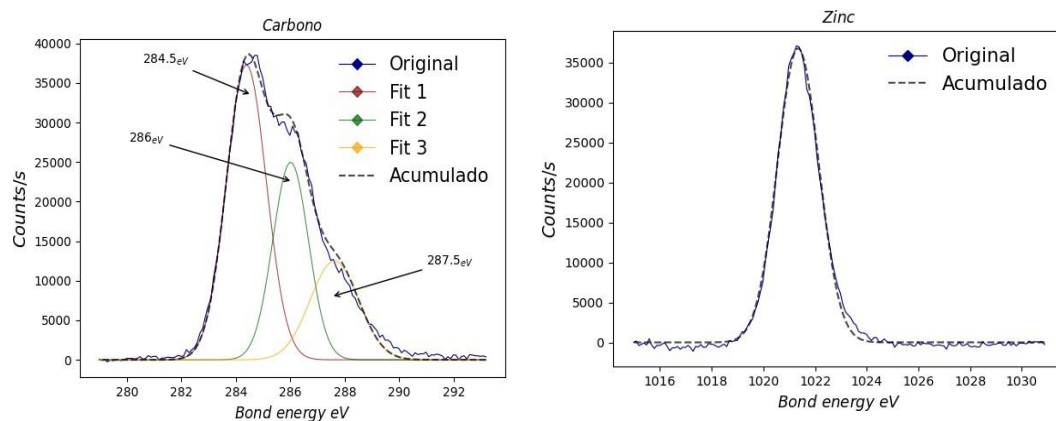


Figura 2. Espectro infrarrojo de QVn-ZnO, QB y QVn. a) Espectro completo y bandas principales. b) Zona de dobles enlaces $1500-1680\text{ cm}^{-1}$.

En los resultados obtenidos del estudio de XPS, se tiene que en el rango de 280 a 292 eV al menos, tres picos, entre el que destaca el ubicado a 286 eV , asociado al doble enlace $\text{C}=\text{N}$ (imina) (Afshari *et al.* 2022), lo que podría indicar la correcta integración de la vainillina a través del mecanismo de formación de bases de Schiff, estos picos se pueden observar en la figura 3. a). que corresponde a las energías de enlace asociadas al carbono.



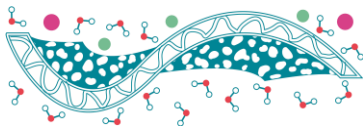


Figura 3. a) Región de 280 a 292 eV, asociado a las energías de enlace del carbono. b) Región de 1050 a 1010 eV, asociado a las energías de enlace del ZnO.

En la figura 3. b) Se observa la región con mayor energía del espectro XPS, la cual se relaciona con las energías de enlace del ZnO, esto confirmaría la integración de las nanopartículas al menos en la superficie del material. Finalmente, en la tabla 1 se presentan los datos cuantitativos obtenidos del análisis composicional del XPS.

Tabla 1. Concentrado de los % atómicos en la superficie del material compuesto.

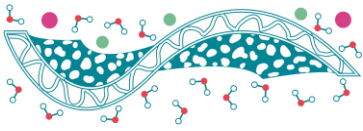
Elemento	% atómico
Oxígeno	16.22
Carbono	49.34
Nitrógeno	25.71
Zinc	8.73

Conclusiones

Los resultados presentados en este estudio confirman la estructura del material compuesto QVn- ZnO, mediante el uso de las técnicas de FTIR y XPS. Este material será aplicado para la remoción de metales pesados en disoluciones acuosas.

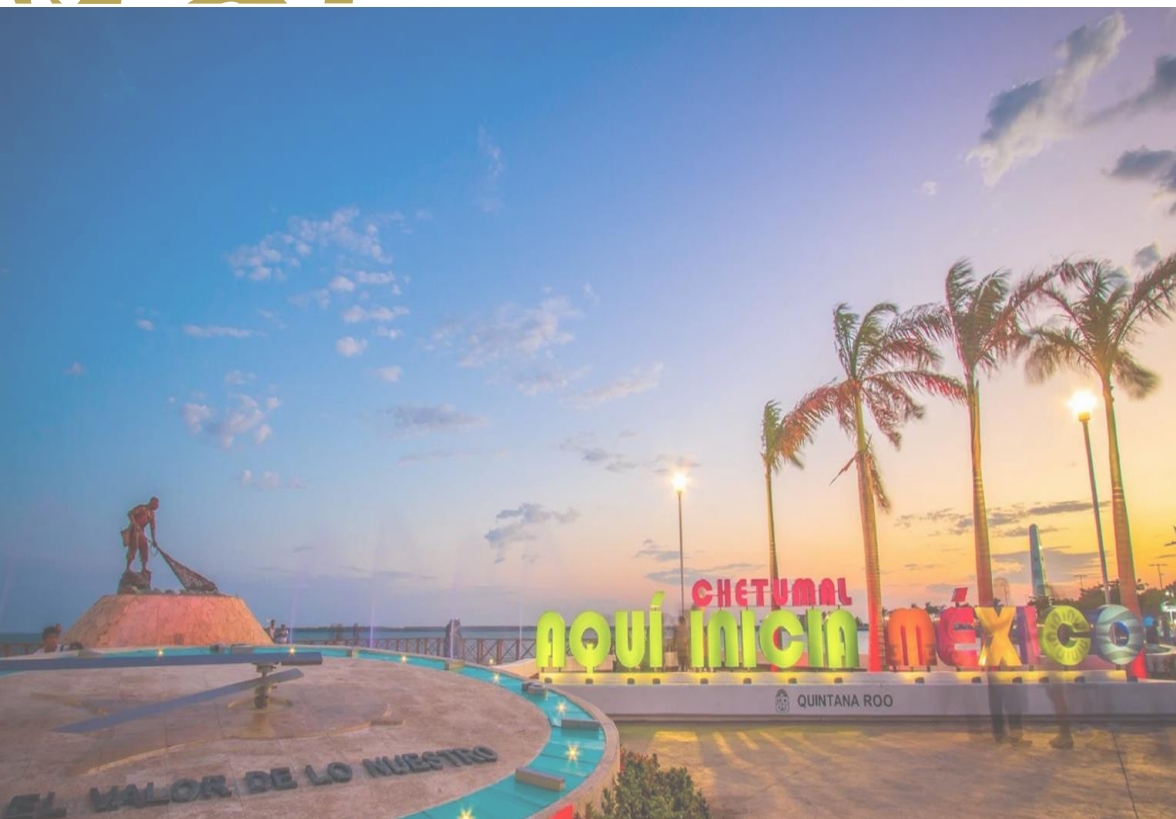
Referencias

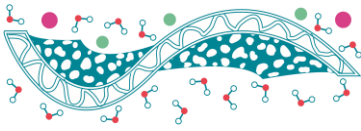
- Hanneman T. & Vinga D. (2010). *Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications*. Materials. 3, 3468-3517.
- Covián, R. (2019) *Evaluación de la remoción de Plomo en disoluciones acuosas por medio de Qitosano funcionalizado con 4-Hidroxi-3-Metoxibenzaldehído*. [Tesis de grado]. Universidad Autónoma de Yucatán.
- Perentena R., González C., Celis B., Valbuena A., Colina M. (2015) *Síntesis de bases de Schiff derivadas del quitosano por reacción con p-dimetilaminobenzaldehído y 4-hidroxi-3- metoxibenzaldehído*. Revista Iberoamericana de polímeros.16, 1-27.
- Salahuddin N., Awad S., Elfiky M. (2022) *Vanillin-crosslinked chitosan/ ZnO nanocomposites as a drug delivery system for 5-fluorouracil: study on the release behavior via mesoporous ZrO₂- Co₃O₄ nanoparticles modified sensor and antitumor activity*. RSC Advances. 12, 21422–21439.
- Silverstein R., Webster F., Kiemle D. (2005) *Infrared Spectrometry. En: Spectrometric identification of organic compounds*. United States of America, John Wiley and Sons Inc.
- Peng H., Xiong H., Li J., Xie M., Liu Y., Bai C., Chen L. (2009) *Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol*. Food Chemistry. 121, 23–28.
- Afshari M., Dinari M., Farrokhpour H., Zamora F. (2022) *Imine-Linked Covalent Organic Framework with a Naphthalene Moiety as a Sensitive Phosphate Ion Sensing*. ACS Applied materials and interfaces. 14, 22398–22406.



TEMA 3.

Membranas en el Tratamiento de Efluentes





Desarrollo y caracterización de membranas a partir de nuevos polímeros para su aplicación en destilación por membranas

A.G. Reyes García¹, B. Torrestiana Sánchez^{1*}, M. Zolotukhin²

¹ Tecnológico Nacional De México/IT-Veracruz, Av. M. A. De Quevedo # 2779, Veracruz 91897, México

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México.

* E-mail: beatriz.ts@veracruz.tecnm.mx

Palabras clave: nuevos polímeros; preparación membranas, desalinización, destilación por membranas.

Introducción

La escasez de agua a nivel mundial va en aumento debido a la creciente población mundial, el uso intensivo del agua en la industria, en la agricultura, y al cambio climático. Una de las alternativas más utilizadas para la obtención de agua para consumo humano es la desalinización de agua de mar mediante ósmosis inversa (OI). Sin embargo, la OI requiere altas presiones para separar los iones y las presiones se incrementan a medida que aumenta la concentración de sal en la alimentación (Al-Salmi et al., 2020).

La destilación por membranas (DM) es un proceso emergente que presenta ventajas sobre la OI, ya que puede separar compuestos volátiles de cualquier solución y su desempeño no se ve afectado por la concentración de sal u otros componentes en el agua de mar (Ravi et al., 2020). Una limitante de la DM es que las membranas que se han utilizado fueron desarrolladas para otros procesos como la microfiltración, por lo que su eficiencia en el proceso es limitada. El objetivo de este trabajo fue preparar membranas microporosas usando nuevos polímeros desarrollados en México con características adecuadas para desalinizar agua de mar mediante DM.

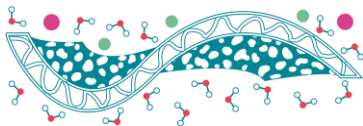
Métodos

Síntesis y caracterización de los polímeros

Los polímeros fueron sintetizados mediante polihidroalquilación no estequiométrica catalizada con superácidos. Este es un nuevo método de síntesis de polímeros a partir de policondensación, desarrollado en el IIM-UNAM, que permite la obtención de polímeros de alto y ultra alto peso molecular ($M_w \geq 100,000$ g/mol) (Cruz et al., 2012). Los polímeros se obtuvieron mezclando en un matraz trifluoroacetofenona, paraterfenilo y diclorometano. Posteriormente se agregó TFSA (ácido trifluorometansulfónico) como catalizador. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas (Guzmán-Gutiérrez et al., 2008). El polímero obtenido fue caracterizado a partir de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia de resonancia magnética nuclear ¹H y ¹³C, así como pruebas de viscosidad inherente y análisis termogravimétricos (TGA).

Formación y caracterización de membranas

Se prepararon membranas microporosas de geometría plana por el método de precipitación inducida por un no solvente (NIPS por sus siglas en inglés). En este proceso se evaluaron diferentes concentraciones de polímero (3-7 %), tipos de solvente (N-Metil, 2 pirrolidona (NMP), dimetil acetamida (DMAc)) y aditivos o agentes formadores de poros (AFP) (Glicerol, PEG400). El baño de coagulación para todas las membranas fue agua destilada a 25°C. Las membranas se caracterizaron en función de: microestructura, diámetro promedio de poro (Microscopia Electrónica de Barrido, SEM), porosidad, hidrofobicidad (ángulo de contacto), y espesor.



Resultados

Síntesis de polímeros

En la Figura 1 se esquematiza la ruta de síntesis del polímero 1 obtenido mezclando trifluoroacetona y paraterfenilo y empleando TFSA como catalizador. Este polímero presentó fibras de color blanco y su estructura se determinó usando IR-FT y RMN ^1H y ^{13}C .

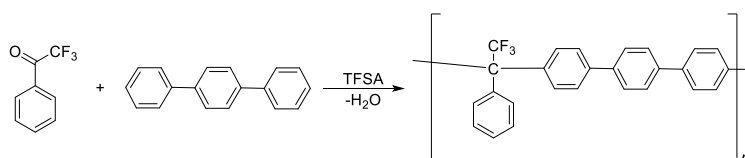


Figura 1. Ruta de síntesis del polímero 1.

Este polímero es soluble en solventes orgánicos clorados y apróticos además el polímero presenta una temperatura de descomposición de 482.92° en aire y 495.39° en N_2 mostrando una alta estabilidad térmica.

Membranas formadas a partir del polímero 1

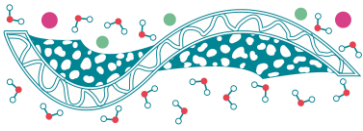
Las membranas se formaron disolviendo entre 3 y 7% p/v del polímero sintetizado en NMP y DMAc. El baño de coagulación (agua destilada) se mantuvo a una temperatura de 25°C en todos los experimentos. Las observaciones en SEM de las membranas formadas a partir de bajas concentraciones poliméricas (3%) mostraron la presencia de macroespacios, mientras que a mayores concentraciones (7%) de polímero con ambos disolventes se obtuvieron membranas densas.

Por lo tanto, se eligió una concentración de 5% de polímero y se evaluó el efecto de agregar agentes formadores de poro (AFP) o aditivos a la mezcla polimérica. Los AFP usados fueron glicerol y PEG-400 y las relaciones polímero:aditivo probadas fueron 1:0.5 y 1:0.25 % p/p en los dos solventes (NMP y DMAc). En la Tabla 1 se resumen la composición de las mezclas poliméricas probadas y los resultados de ángulo de contacto para cada una de las membranas obtenidas.

Tabla 1. Angulo de contacto de las membranas obtenidas de mezclas poliméricas conteniendo diferentes solventes y concentraciones de aditivos.

Membrana	Polímero (% p/v)	Solvente	Aditivo	Concentración de aditivo (%)	Angulo de contacto
1	5	NMP	PEG-400	2.5	90.63 ± 0.12
2	5	DMAc	PEG-400	2.5	95.79 ± 5.71
3	5	NMP	Glicerol	2.5	90.69 ± 0.04
4	5	DMAc	Glicerol	2.5	115.46 ± 0.02
5	5	NMP	PEG-400	1.25	91.34 ± 0.04
6	5	NMP	Glicerol	1.25	91.355 ± 0.02
7	5	DMAc	PEG-400	1.25	94.73 ± 0.04

Los valores de ángulo de contacto de las membranas (Tabla 1) se encuentran en un intervalo entre 90 y 115° indicando un carácter hidrofóbico, lo que es un requisito para el proceso de destilación por membranas. El mayor valor de ángulo de contacto se observó en la membrana 4, formada de la mezcla polimérica conteniendo 2.5 % de glicerol como AFP y DMAc como solvente. La micrografía tomada a esta membrana con SEM mostró una microestructura reticular con una distribución amplia de tamaños de poros $>1\ \mu\text{m}$ (Figura 2a). Por otro lado, la micrografía tomada en SEM de la membrana 1 (Figura 2b) que presentó el menor



valor de ángulo de contacto sugiere una estructura con poros de tamaño uniforme. Las membranas elaboradas a partir del sistema polímero-AFP-NMP al 5 %, 2.5 % presentaron una estructura reticular altamente porosa con diámetros de poro uniformes.

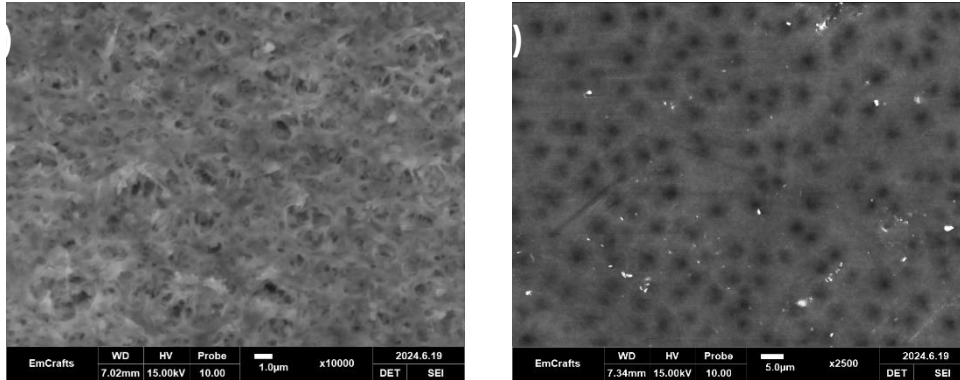


Figura 2. a) Micrografía de la membrana 4 formada de la mezcla polímero (5%)-DMAc-Glicerol (2.5%) y b) Micrografía correspondiente a de la membrana 1, formada de la mezcla polímero (5%)-NMP,PEG-400 (2.5%).

Las membranas presentaron espesores en un intervalo entre 87.88 y 150.36 mm, estos valores se encuentran dentro del intervalo recomendado para el proceso de destilación por membranas

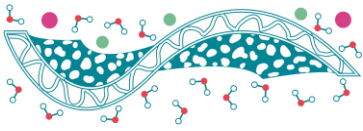
Conclusiones

Los resultados de este trabajo sugieren que el polímero desarrollado permite obtener membranas con potencial de aplicación para el proceso de destilación por membranas, sin embargo, es necesario continuar explorando el efecto de la concentración del polímero y del AFP sobre las propiedades de las membranas, así como su desempeño en el proceso de destilación por membranas.

Las velocidades de intercambio entre los tres componentes de la mezcla (polímero, solvente y aditivo) y el no-solvente determinaron en gran medida la microestructura de las membranas.

Referencias

- Al-Salmi, M., Laqbaqbi, M., Al-Obaidani, S., Al-Maamari, R. S., Khayet, M., & Al-Abri, M. (2020). Application of membrane distillation for the treatment of oil field produced water. *Desalination*, 494, 114678. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114678>
- Cruz, A. R., Hernandez, M. C. G., Guzmán-Gutiérrez, M. T., Zolotukhin, M. G., Fomine, S., Morales, S. L., Kricheldorf, H., Wilks, E. S., Cárdenas, J., & Salmón, M. (2012). Precision Synthesis of Narrow Polydispersity, Ultrahigh Molecular Weight Linear Aromatic Polymers by $A_2 + B_2$ Nonstoichiometric Step-Selective Polymerization. *Macromolecules*, 45(17), 6774–6780. <https://doi.org/10.1021/ma301691f>
- Guzmán-Gutiérrez, M. T., Zolotukhin, M. G., Fritsch, D., Ruiz-Treviño, F. A., Cedillo, G., Fregoso-Israel, E., Ortiz-Estrada, C., Chavez, J., & Kudla, C. (2008). Synthesis and gas transport properties of new aromatic 3F polymers. *Journal of Membrane Science*, 323(2), 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.041>
- Ravi, J., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ro'il Bilad, M., El-badawy, T. H., Aziz, F., Ismail, A. F., Rahman, M. A., & Jaafar, J. (2020). Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review. *Desalination*, 490, 114530. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114530>



Remoción de Plomo usando Nanopartículas de Carbono Derivadas del Tallo de Girasol

E. Jaime Cruz¹, A. Gutiérrez Aguilar², J. Ledesma García³, M. Y. Mendoza Burguete⁴, J. A. Rodríguez Morales⁵

¹ Facultad de Ingeniería Universidad Autónoma de Querétaro, Carretera a Chichimequillas s/n, Ejido Bolaños, Querétaro, Qro. C.P.76140

E-mail: ejaim22@alumnos.uaq.mx

Palabras clave: Carbón activado; microfluídica; remediación ambiental; voltamperometría; plomo; oxidación.

Introducción

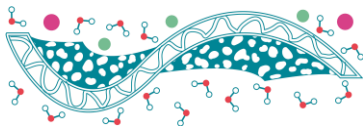
La contaminación del agua por metales pesados, como el plomo, representa un problema ambiental y de salud pública de preocupación a nivel mundial. Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas tienen limitaciones en la eliminación eficaz de metales pesados, lo que ha impulsado la búsqueda de soluciones sostenibles. Las nanopartículas de carbono han emergido como materiales prometedores debido a su alta área superficial y capacidad de adsorción. Este trabajo presenta el desarrollo y optimización de un chip microfluídico diseñado para la remoción de plomo del agua contaminada, utilizando nanopartículas de carbono sintetizadas a partir del tallo de girasol. El tallo de girasol de gran longitud es considerado desecho por lo que es una fuente sostenible de carbono. El objetivo principal del estudio es demostrar la eficiencia de un chip microfluídico para la eliminación de plomo.

Métodos

Se recolectaron tallos de 30 girasoles que fueron secados en un horno a 70 °C durante dos días, tras lo cual se trituró para obtener un polvo fino que se sometió a calcinación a 600 °C con una rampa de temperatura de 7 °C/min, obteniéndose carbón que posteriormente fue tratado con ácido fosfórico al 10% para obtener carbón activado (CA) similar a lo descrito por otros estudios que emplean materiales vegetales para producir carbón activado de alta eficiencia (Hano & Abbasi, 2021) (Kakom et al., 2022). Se utilizó también carbón sin tratamiento ácido (CST) para comparación. En la optimización de las variables se realizaron estudios de voltamperometría cíclica utilizando acetato de plomo en buffer de fosfatos como analito. Los electrodos fueron modificados con dispersión de Nafion al 2% y PEI, posteriormente con Nafion y diferentes cantidades de carbón. Las variables a optimizar fueron la cantidad de carbón, el porcentaje de Nafion y el tiempo de preconcentración.

Resultados y Discusiones

Los estudios voltamperométricos iniciales con electrodos de carbón vítreo (CV) y las dispersiones de CA y CST en Nafion y PEI demostraron que el Nafion, interactuó de manera más efectiva con las nanopartículas de carbón lo cual es consistente con otros estudios que han utilizado técnicas similares para caracterizar nanopartículas y determinar su eficiencia en aplicaciones ambientales (Yu et al., 2022). Se seleccionó Nafion al 2% como el polímero ideal para las posteriores dispersiones por una menor variabilidad de resultados en comparación al PEI en dispersión, la tabla 1 muestra la media y la desviación estándar de las señales de oxidación en preconcentración y medida directa del PEI y Nafion. Las pruebas comparativas entre CA y CST de la variación de cantidad de carbón, revelaron que el carbón CST tuvo una capacidad de adsorción de plomo de más del doble que el carbón CA, la comparación de resultados se muestran en la tabla 2. Se demostró que la dispersión de Nafion al 2% presenta mejores capacidades de adsorción que las demás



concentraciones de Nafion probadas (tabla 3). Las pruebas para determinar el tiempo óptimo de preconcentración indicaron que 10 minutos ofrecían la mejor combinación de señal de oxidación y estabilidad (tabla 4).

Tabla 1, 2, 3 y 4. Se muestran en orden de izquierda a derecha y de arriba abajo, reportan los resultados en la optimización de selección del polímero de dispersión, cantidad de carbón, porcentaje de Nafion y tiempo de preconcentración, respectivamente.

Muestra	Media (ox)	Desv. Estan (ox)	Prec. mg/ml (ox)	Media (uA)	Desv. Est (uA)
Nafión+CA	0.013663333	0.002804009	CA+Naf (2/1)	0.135949333	0.025457909
Naf+CA(prec)	0.135949333	0.025457909	CST+Naf (2/1)	124.80169	6.423683744
PEI+CA	0.502646667	0.110975392	CA+Naf (4/1)	24.85933333	5.385472826
PEI+CA(Prec)	0.084887333	0.0377872	CST+Naf (4/1)	119.4884067	5.346628431
Nafión	50.5775	7.5945	CA+Naf (5/1)	62.7375	23.33384111
Naf(prec)	103.583	2.82734587	CST+Naf (5/1)	151.29123	19.18426176
PEI	15.64615	2.37535	CA+Naf (6/1)	27.7529	26.91418512
PEI(Prec)	111.9074333	8.800305626	CST+Naf (6/1)	129.8025333	15.54513291
CV	5.5512	1.621832975	CA+Naf (10/1)	7.30586	9.950024324
CV(Prec)	61.60976667	22.88193877			

Muestra (ox)	Media (uA)	Desv. Est (uA)
N+C(1%/5)	4.918753333	0.631178554
N+C(2%/5)	17.22791433	19.39780879
N+C(3%/5)	5.346556667	2.514393675
N+C(4%/5)	53.3492	16.34983732
N+C(5%/5)	38.64232667	18.32821045
N+C(1%/5)prec	113.0383967	11.1307354
N+C(2%/5)prc	151.29123	19.18426176
N+C(3%/5)prec	116.4656033	15.28188717
N+C(4%/5)prc	128.08812	10.79874678
N+C(5%/5)prc	119.8375163	8.130074642

Muestra (ox)	Media (uA)	Desv. Est (uA)
1 min	42.23535667	9.35860964
3 min	116.9265025	12.47117804
5 min	147.1092	18.12443238
10 min	134.9862033	4.042146632

La superioridad del CST se atribuye a su estructura y superficie, se sugiere que los tratamientos adicionales pueden no ser necesarios o incluso perjudiciales. Se trata de un material prometedor para la descontaminación de agua, y podría adaptarse para remover otros metales pesados.

Conclusiones

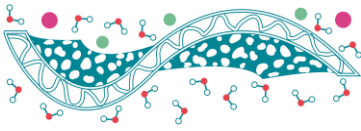
Este estudio ha demostrado el potencial del carbón CST para la remoción de plomo. La selección del Nafion al 2%, los 5 mg/ml de CST y 10 minutos de preconcentración fueron factores críticos para maximizar la eficiencia del sistema microfluídico. Estos parámetros deben ser cuidadosamente considerados en futuras aplicaciones. El enfoque metodológico utilizado en este estudio, ofrece un marco adaptable para la remoción de otros metales pesados y contaminantes en diferentes matrices acuosas. Los hallazgos de este trabajo sientan las bases para futuras investigaciones en la microfluídica para la remediación ambiental.

Referencias

Hano, C., & Abbasi B.H. (2021). *Plant-Based Green Synthesis of Nanoparticles: Production, Characterization and Applications*. *Biomolecules*, 12(1), 31–31.

Kakom, S. M., Abdelmonem, N. M., Ismail, I. M., & Refaat, A. A. (2022). Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Pyrolysis for Heavy Metals Adsorption. *Sugar Tech*, 25(3), 619– 629.

Yu, L., Tatsumi, D., & Kondo, T. (2022). *Preparation of carbon nanoparticles from activated carbon by aqueous counter collision*. *Journal of Wood Science*, 68(1).



Análisis y optimización de parámetros operativos de una membrana funcionalizada en la remoción de iones fluoruro

M. Molina Jacinto¹, R. María Gómez Espinosa^{2*}, D. Arizmendi Cotero³

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón S/N, Residencial Colón y Col Ciprés, Toluca de Lerdo, México.

² Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, km 14.5 Carretera Toluca-Atzacomulco, San Cayetano, 50200 Toluca, México.

³ Universidad Tecnológica del Valle de Toluca

Dirección de Procesos Alimentarios y Química Biotecnología

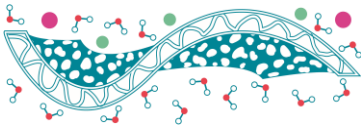
³ Carretera Del Depto. del Distrito Federal Manzana 035, 52044 Santa María Atarasquillo, Méx.

* rmgomeze@uaemex.mx

Palabras clave: Membrana ; Diseño experimentos; optimización

Introducción

El flúor se encuentra ampliamente distribuido en diversos entornos geológicos y se puede encontrar en la naturaleza en forma de compuestos, como fluorita, fluorapatita, criolita, etc. (Armienta & Segovia, 2008). Sin embargo, la escasez de agua ha originado que haya una sobre explotación de mantos acuíferos ocasionando problemas de salinización conducido la liberación de compuestos como el flúor en el agua. Se ha informado, que el consumo prolongado de agua con alto contenido de fluoruro puede causar fluorosis dental, fluorosis esquelética, rigidez articular, parálisis, disfunción tiroidea y disfunción renal (Alarcón-Herrera et al., 2020). Es por ello que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido 1.5 mg/L como límite máximo permisible de contenido de flúor en agua potable. Por lo tanto, el contenido de fluoruro en el agua potable es un parámetro importante a controlar. En México se ha encontrado concentraciones de flúor en aguas subterráneas en 0.5 a 30 miligramos por litro (Gai & Deng, 2021), superando los límites recomendado por la OMS; por lo que, reducir la concentración de flúor en el agua es una cuestión urgente. Se han desarrollado diversas tecnologías para remover el flúor del agua entre ellas destacan los procesos de coagulación-precipitación, ósmosis inversa, electrocoagulación, electrodiálisis y adsorción (Aziz et al., 2018; Pohl, 2020; Velazquez-Peña et al., 2017). Sin embargo, algunas de estas tecnologías se ven limitadas en su aplicación por los altos costos de operación, requieren mano especializada para su funcionamiento, generan lodos, consumen mucha energía, requieren infraestructura especializada entre otras más. Una de las tecnologías más investigadas y empleadas para remover los iones fluoruro del agua son los procesos de adsorción debido a su sencillez, fácil operación y bajos costos (Bibi et al., 2017). La desfluoración del agua por procesos de adsorción se lleva a cabo utilizando la interacción entre el adsorbente y el fluoruro, y luego separando el adsorbente del agua por filtración. Este último paso de separación limita la aplicación de algunos materiales por la dificultad que representa quitarlos del agua. En este sentido, en este trabajo de investigación hemos funcionalizado una membrana con un óxido metálico para emplearlo como material adsorbente en la desfluoración del agua. Esto se realizó bajo el supuesto de la química de coordinación siguiendo la teoría HSAB (Pearson & Busch, 1963) donde el fluoruro es de naturaleza extremadamente dura y se unirá fuertemente a iones metálicos, por lo tanto, asumimos que se removerá del agua. Siguiendo este supuesto, se funcionalizó una membrana con un metal (óxidos metálicos). Primero se modificó una membrana con un ligando carboxilato que posteriormente fungiría como sitio de anclaje del metal y de esta forma se evita la lixiviación del metal durante el proceso de adsorción. Para corroborar la hipótesis planteada, se realizó un diseño de experimentos empleando diseño Box-Behnken (BBD) para estudiar la eficiencia de la membrana a partir de parámetros operativos como el volumen de agua (mL), la concentración inicial de fluoruros $[F^-]$ y la cantidad de membranas (4x4). Se analizaron los efectos de los parámetros operativos en la eficiencia de la membrana y se optimizaron las condiciones de operación.



Métodos

Materiales

Membrana de polipropileno, Fluoruro de sodio, agua desionizada, fotoiniciador, monómero acrílico, sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sodio (NaOH).

Métodos

Funcionalización membrana

La funcionalización de la membrana se realizó siguiendo la metodología desarrollada en nuestro grupo de investigación (García-García et al., 2022; Hernández-Aguirre et al., 2016).

Análisis de iones fluoruro

Las concentraciones de iones de fluoruro se determinaron utilizando un electrodo selectivo de iones (electrodo Orion 9609BNWP y un medidor multiparamétrico Orion Star A329 Thermo Scientific). Se añadió tampón de ajuste de fuerza iónica total (TISAB) y solución de KNO_3 0,1 M a todos los estándares y muestras de fluoruro antes de las determinaciones para controlar el pH, la fuerza iónica y eliminar el efecto de interferencia de los iones complejantes (Velázquez-Peña et al., 2017).

Diseño de experimentos

Se utilizó un diseño Box-Behnken (BBD) empleando 3 factores (concentración inicial de fluoruros (A), volumen de solución (B) y cantidad de membranas (C)), a dos niveles uno bajo y uno alto (1- 3 mg/L para el factor A, 50-200 mL para el factor B y 1 a 3 membranas para el factor C). se eligió el porcentaje de remoción como respuesta (Y). El experimento dio un total de 18 corridas.

Se evaluó la idoneidad del modelo propuesto mediante el análisis de varianza ANOVA. La relación entre la respuesta (% de remoción) y las variables independientes (volumen de la solución, concentración inicial y cantidad de membranas) se describen en la siguiente ecuación. (1): Se llevaron a cabo estudios de optimización analizando el efecto de tres variables: volumen de la solución, concentración inicial de F^- y cantidad de membranas. La capacidad de adsorción prevista de fluoruros se explica mediante la siguiente ecuación cuadrática (1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC + \beta_{11}AA + \beta_{22}BB + \beta_{33}CC \quad \text{Ec. (1)}$$

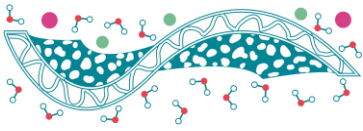
donde Y es la respuesta predicha, A, B y C son los valores codificados de las variables de entrada, β_0 es el término de intersección, β_1 , β_2 y β_3 son los coeficientes del efecto lineal, β_{12} , β_{13} y β_{23} son los coeficientes del efecto de interacción, β_{11} , β_{22} y β_{33} son los coeficientes del efecto cuadrático.

Resultados

Después de analizar la respuesta para los 18 experimentos realizados se estableció un modelo cuadrático ecuación (2) para modelar la respuesta (% remoción de fluoruros) en función de las variables (volumen de la solución, concentración inicial de F^- y cantidad de membranas).

$$y = 56.11606 - 14.27583x_1 - 0.693687x_2 + 15.23875x_3 + 0.0111x_1x_2 - 3.34250x_1x_3 - 0.116667x_2x_3 + 4.78833x_1^2 + 0.002408x_2^2 + 4.37083x_3^2 \quad \text{Ec. (2)}$$

El modelo que se propuso se ajusta adecuadamente con un valor del coeficiente de correlación R^2 0.9867, lo cual indica que el modelo cuadrático es válido para describir la relación entre la respuesta y las variables independientes. La precisión del modelo cuadrático se verificó mediante los valores entre la R predicha



(0.9718) y la R ajustada (0.9405) obteniendo valores cercanos, lo cual indica confianza para predecir la variable de respuesta en el espacio del diseño (Ba & Boyaci, 2007).

Se analizaron los efectos de las variables en la respuesta, que se muestra en la Figura 1 en donde se observa que la concentración de fluoruros no tiene efecto significativo en la respuesta, en los niveles dados. Por otra parte, el volumen de la solución y la cantidad de membranas son variables que tienen un efecto significativo en la respuesta. Cuando la cantidad de membranas se incrementa, la eficiencia de remoción de fluoruros también incrementa, ya que aumentar el número de membranas garantiza una mayor disponibilidad de sitios reactivos, logrando una mayor adsorción.

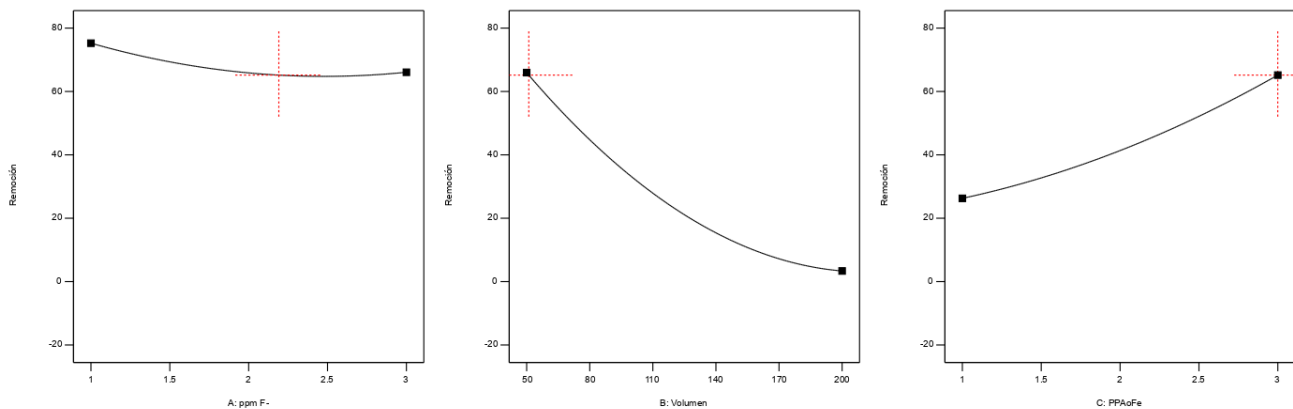


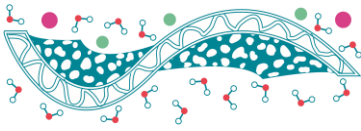
Figura 1. Efectos principales de las variables (a) concentración inicial de F⁻, (b) cantidad de membranas y (c) Volumen de la solución.

Conclusiones

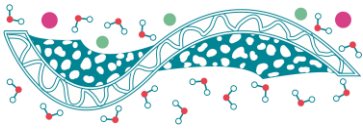
De acuerdo al principio de HSAB se lleva a cabo una coordinación entre los grupos funcionales soportados en la membrana y los iones fluoruro (bases duras), conduciendo su remoción del agua. Con base en el diseño de experimentos, la cantidad de membranas y el volumen de solución son variables dependientes del proceso de remoción de los iones fluoruro en el sistema estudiado. RSM optimizó el proceso de adsorción basándose en un diseño Box-Behnken (BBD). Los resultados demostraron que se puede lograr la máxima eliminación de fluoruros a concentraciones entre 1 y 3 mg/L de fluoruros, empleando tres membranas cargadas y un volumen de 50 mL. Por lo tanto, herramientas como la RSM proporcionan información sobre los efectos de las variables en el proceso empleando membranas para tratar efluentes, permite optimizar el proceso sin necesidad de llevar a cabo más experimentos. Finalmente, las membranas funcionalizadas pueden aplicarse potencialmente para tratar agua contaminada con iones fluoruro y emplearse exitosamente como un material de fácil obtención que no lixivia al fluoruro coordinado, logrando removerlo de la solución acuosa, mejorando la calidad del agua.

Referencias

- Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*, 698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 345–353. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9167-8>
- Aziz, A., Agamuthu, P., & Fauziah, S. H. (2018). Removal of bisphenol A and 2,4-Di-tert-butylphenol from landfill leachate using plant-based coagulant. *Waste Management and Research*, 36(10), 975–984. <https://doi.org/10.1177/0734242X18790360>

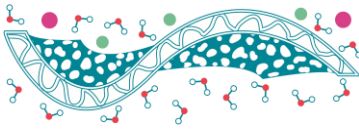


- Ba, D., & Boyaci, I. H. (2007). Modeling and optimization i: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024>
- Bibi, S., Kamran, M. A., Sultana, J., & Farooqi, A. (2017). Occurrence and methods to remove arsenic and fluoride contamination in water. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 15, Issue 1, pp. 125–149). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0590-2>
- Gai, W. Z., & Deng, Z. Y. (2021). A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: Performance, water quality assessment and mechanism. In *Environmental Science: Water Research and Technology* (Vol. 7, Issue 8, pp. 1362–1386). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ew00232e>
- García-García, J. J., Gómez-Espinosa, R. M., Rangel, R. N., Romero, R. R., & Morales, G. R. (2022). New material for arsenic (V) removal based on chitosan supported onto modified polypropylene membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(2), 1909–1916. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15725-1>
- Hernández-Aguirre, O. A., Núñez-Pineda, A., Tapia-Tapia, M., & Espinosa, R. M. G. (2016). Surface Modification of Polypropylene Membrane Using Biopolymers with Potential Applications for Metal Ion Removal. *Journal of Chemistry*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/2742013>
- Pearson, R. G., & Busch, D. H. (1963). *Hard and Soft Acids and Bases*.
- Pohl, A. (2020). Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. In *Water, Air, and Soil Pollution* (Vol. 231, Issue 10). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04863-w>
- Velazquez-Peña, G. C., Olguín-Gutiérrez, M. T., Solache-Ríos, M. J., & Fall, C. (2017). Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry*, 202, 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.09.004>



TEMA 4.

Membranas para baterías de iones (Li, Na⁺, K⁺), de flujo, de metal-aire, etc.



Desarrollo de electrolitos cuasi-sólidos que incorporan polímeros super absorbentes para su aplicación en Baterías Zinc-Aire

Alejandro Arredondo-Espínola¹, Lorena Álvarez-Contreras², Minerva Guerra-Balcázar³, Beatriz Liliana España-Sánchez¹, Noé Arjona^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica Parque Tecnológico Querétaro S/N, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703, México.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México.

³Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Querétaro, C.P. 76010 México.

* E-mail: jarredondo@cideteq.mx

Palabras clave: Retención de agua; Electrolito cuasi-sólido; ZAB flexible

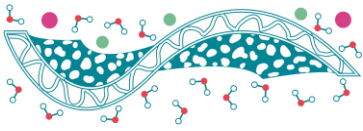
Introducción

Las baterías de Zinc-Aire (ZAB, por sus siglas en inglés) se caracterizan por poseer gran capacidad energética, bajos costos y menor impacto ambiental, en comparación con los sistemas actuales a base de Litio (Rahman, Wang, and Wen 2013). Una de las mayores problemáticas que presentan las ZABs que operan con electrolitos cuasi-sólidos (ECS) es la pérdida de electrolito, siendo la morfología y la naturaleza de la membrana un factor determinante para mitigar esta problemática (Mainar et al. 2018). En este trabajo se sintetizó un ECS empleando Polivinil alcohol (PVA, por sus siglas en inglés) como esqueleto principal de las cadenas poliméricas (debido a sus propiedades biodegradables y estructurales) y Poliacrilato de potasio (PAAK, por sus siglas en inglés) como agente entrecruzante (por su propiedad como polímero super absorbente). En la literatura solo un trabajo en ZAB ha sido reportado utilizando PAAK como ECS (Zhang et al. 2023), la formulación presentada en este trabajo es novedosa ya que, no ha sido previamente reportada y es una gran alternativa para el desarrollo de ZABs flexibles.

Métodos

La síntesis de los ECS fue llevada a cabo mediante la técnica de evaporación de solvente. Para la membrana de PVA – Ácido poliacrílico (PAA, por sus siglas en inglés), se mezclaron 2 soluciones previamente elaboradas, una de PVA y otra de PAA, ambas al 10 % peso/volumen, utilizando agua desionizada como solvente, posteriormente una porción de la mezcla fue vertida y secada para la obtención de una película de 80 μm de espesor aproximadamente y se le aplicó un tratamiento térmico a 160°C durante 1 hora para mejorar la estabilidad química del material. Para el electrolito con PAAK, se utilizó la misma metodología cambiando la solución de PAA por una de PAAK al 0.85%, debido a que la película sintetizada presentó buena estabilidad química, el tratamiento térmico fue descartado.

Resultados



Caracterización fisicoquímica

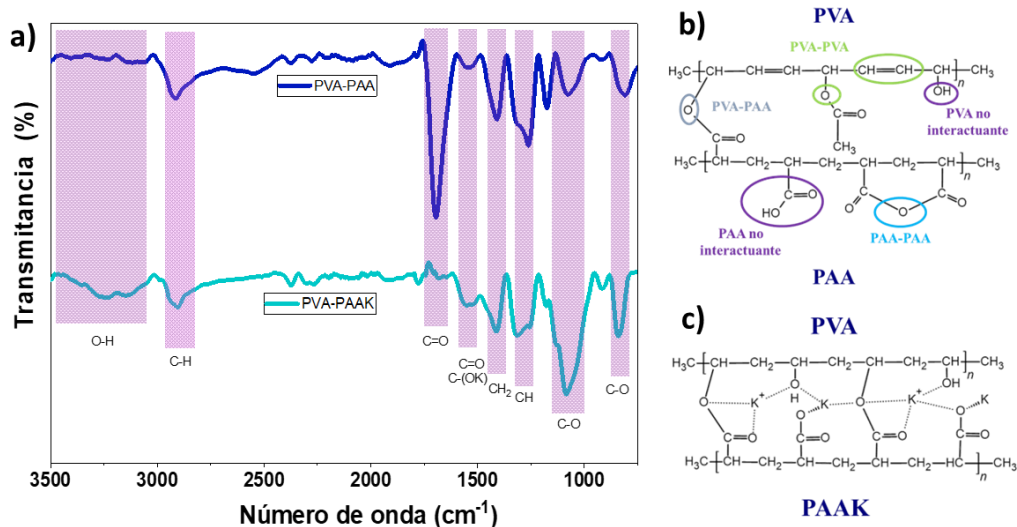


Figura 1. a) Espectroscopia FTIR de las membranas sintetizadas, b) interacciones presentes en la membrana de PVA-PAA y c) interacciones presentes en la membrana de PVA-PAAK

Para estudiar las interacciones de las cadenas poliméricas de las membranas sintetizadas se empleó la espectroscopia FTIR [Figura 1. a)] la cual, para el caso de la membrana de PVA-PAA mostró la presencia de la banda C-H (2911 cm^{-1}) así como una baja presencia de los enlaces C-O (1085 y 839 cm^{-1}), lo que sugiere que la estabilidad de la membrana al ser tratada térmicamente se debe a la formación de subproductos de degradación y deshidratación (compuestos anhídridos en el caso del PAA) y no al aumento del entrecruzamiento de las cadenas no interactuantes del PVA y PAA [Figura 1. b)] (Holland and Hay 2001; Peng and Kong 2007; Tsiotsias et al. 2023; Zhu et al. 2018).

Por otro lado, las formulaciones propuestas para el desarrollo de las membranas con PAAK no han sido reportadas, por lo que, para el análisis de los espectros FTIR obtenidos se tomaron en cuenta las interacciones presentes en diferentes síntesis ya reportadas que involucran el entrecruzamiento con KOH, así como el aumento del pH. El espectro FTIR del PVA-PAAK mostró el decremento del enlace carbonilo (1701 cm^{-1}) el aumento significativo del enlace éster (1085 y 845 cm^{-1}) que en conjunto sugieren un mayor grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. El aumento de la intensidad del pico en 1562 cm^{-1} [C=O-(OK)], el desplazamiento del enlace carbonilo (1701 cm^{-1}) al usar PAAK presenta la formación de interacciones electrostáticas lo que sugiere la interacción electrostática de cadenas poliméricas de PAAK con los enlaces hidroxilos del PVA. La inclusión de PAAK promueve mayor estabilidad química a la membrana sintetizada como resultado del aumento del entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y no a productos de degradación térmica [Figura 1. c)] (Kumeta et al. 2003; Santos et al. 2019).

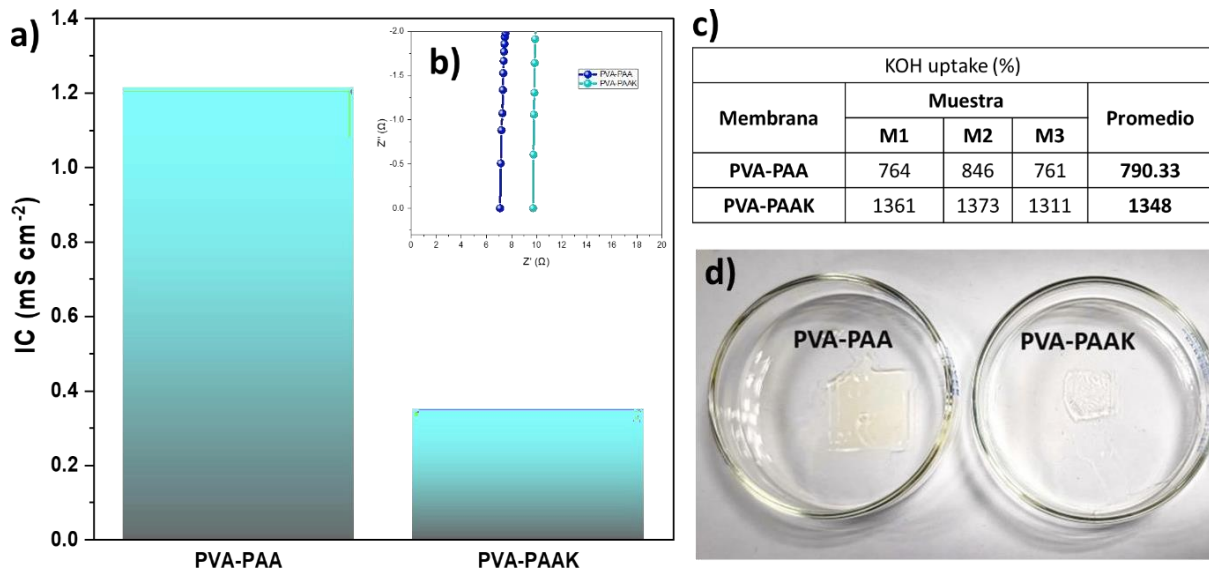
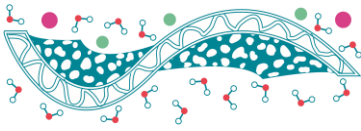


Figura 2. a) Conductividad iónica, b) Espectroscopia de impedancia electroquímica, c) KOH uptake y d) hinchamiento de un recorte de membrana sintetizada (1x1 cm) al hidratarse en KOH 6M.

La variación en la conductividad iónica (IC) [Figura 2. a)], obtenida mediante la espectroscopia de impedancia [Figura 2. b)], de las membranas sintetizadas puede parecer errónea debido al aumento de la cantidad de electrolito que adsorben las membranas [Figura 2. c)], lo que sugiere un mejor transporte difusivo de especies a través de la membrana. Sin embargo, debido al cambio en las propiedades al utilizar polímeros super absorbentes (PAAK), el transporte de iones se ve afectado por propiedades específicas del polímero, como la absorción lenta mediante mecanismos de intercambio iónico y formación de enlaces de hidrógeno. Esto cambia el mecanismo principal de transporte iónico: siendo para el PVA-PAA la difusión, mientras que para PVA-PAK el mecanismo de Grotthuss juega un papel principal sin dejar de lado la migración y difusión, esto último se corrobora debido a la alta estabilidad dimensional del polímero con PAAK ya que, en el PVA-PAA en contraste con el PVA-PAK aumenta sus dimensiones casi 4 veces más al hidratarse [Figura 2. d)] una menor cantidad de espacio libre sugiere un transporte por cargas y más selectivo. Estas diferencias pueden reducir la evaporación del electrolito y aumentar la inserción de CO_2 en el ECS.

Evaluación de los ECS en baterías zinc-aire

La incorporación del ECS de PVA-PAK permitió obtener una densidad de corriente máxima similar a la membrana de PVA-PAA (78 mA cm^{-2}), requirió menores sobrepotenciales a densidades de corriente bajas (menores a 20 mA cm^{-2}). Esto como resultado de la disminución de las resistencias asociadas a la conductividad iónica y eléctrica del ECS. Además, se disminuyó el sobrepotencial de activación del material catalítico y el sobrepotencial de nucleación del Zinc. Se alargó la vida útil de la batería debido a las características previamente mencionadas y los valores de KOH uptake obtenidos (1348%), por lo que, se obtuvieron valores de capacidad específica 3 veces mayores que los obtenidos con membranas de PVA-PAA [Figura 3. a)]. En pruebas secundarias, la ZAB mostró una mayor estabilidad, permitiendo demandarle mayores densidades de corriente en ciclos de carga y descarga [Figura 3. b)].

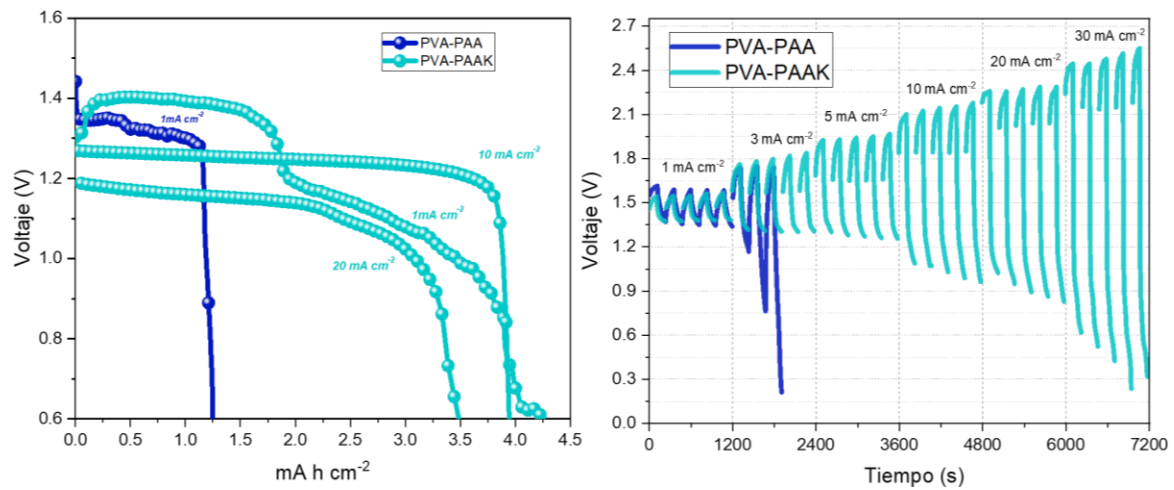
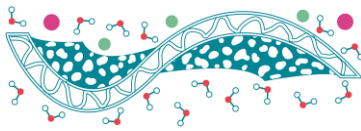


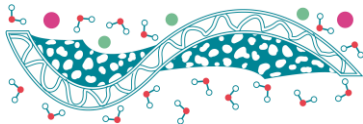
Figura 3. a) Capacidad específica de la ZAB que opera con ECS y, b) ciclos de carga y descarga a diferentes densidades de corriente.

Conclusiones

La adición de PAAK en membranas de PVA mejoró el mecanismo de transporte iónico, así como la absorción de electrolito y estabilidad de la membrana en medios altamente corrosivos como el 6M de KOH. La incorporación del ECS de PVA-PAAK mostró un buen rendimiento de la ZAB, debido a su gran capacidad de absorción de KOH y comportamiento electroquímico, permitió aumentar la capacidad específica de la batería siendo solo 1 mA h cm⁻² menos que la batería de ion litio 4680 de tesla, así como demandar mayores densidades de corriente (desde 3 a 20 mA cm⁻²) sin perder funcionalidad.

Referencias

- Holland, B. J., and J. N. Hay. 2001. "The Thermal Degradation of Poly(Vinyl Alcohol)." *Polymer* 42(16):6775–83. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00166-5.
- Kumeta, K., I. Nagashima, S. Matsui, and K. Mizoguchi. 2003. "Crosslinking Reaction of Poly(Vinyl Alcohol) with Poly(Acrylic Acid) (PAA) by Heat Treatment: Effect of Neutralization of PAA." *Journal of Applied Polymer Science* 90(9):2420–27. doi: 10.1002/APP.12910.
- Mainar, Aroa R., Elena Iruin, Luis C. Colmenares, Andriy Kvasha, Iratxe de Meatzá, Miguel Bengoechea, Olatz Leonet, Iker Boyano, Zhengcheng Zhang, and J. Alberto Blazquez. 2018. "An Overview of Progress in Electrolytes for Secondary Zinc-Air Batteries and Other Storage Systems Based on Zinc." *Journal of Energy Storage* 15:304–28. doi: 10.1016/J.EST.2017.12.004.
- Peng, Zheng, and Ling Xue Kong. 2007. "A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites." *Polymer Degradation and Stability* 92(6):1061–71. doi: 10.1016/J.POLYMEDEGRADSTAB.2007.02.012.
- Rahman, Md. Arafat, Xiaojian Wang, and Cuie Wen. 2013. "High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review." *Journal of The Electrochemical Society* 160(10):A1759–71. doi: 10.1149/2.062310JES/XML.
- Santos, Florencio, Juan P. Tafur, José Abad, and Antonio J. Fernández Romero. 2019. "Structural Modifications and Ionic Transport of PVA-KOH Hydrogels Applied in Zn/Air Batteries." *Journal*

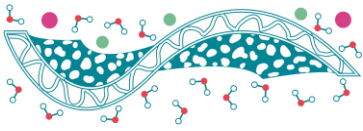


of Electroanalytical Chemistry 850:113380. doi:
10.1016/J.JELECHEM.2019.113380.

Tsioptsias, Costas, Dimitrios Fardis, Xanthi Ntampou, Ioannis Tsivintzelis, and Costas Panayiotou. 2023. "Thermal Behavior of Poly(Vinyl Alcohol) in the Form of Physically Crosslinked Film." *Polymers* 15(8). doi: 10.3390/POLYM15081843.

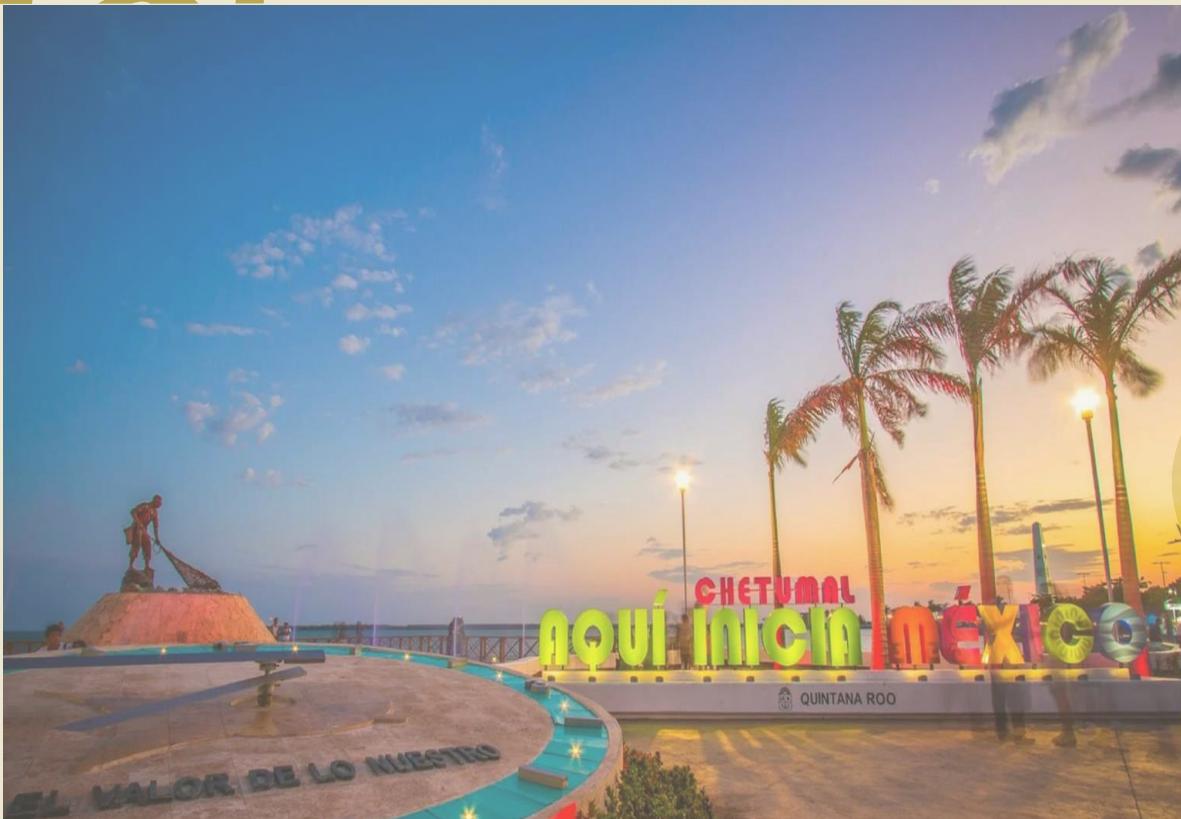
Zhang, Pengfei, Keliang Wang, Yayu Zuo, Manhui Wei, Hengwei Wang, Zhuo Chen, Nuo Shang, and Pucheng Pei. 2023. "A Self-Designed Double Cross-Linked Gel for Flexible Zinc-Air Battery with Extreme Conditions Adaptability." *Chemical Engineering Journal* 451:138622. doi: 10.1016/J.CEJ.2022.138622.

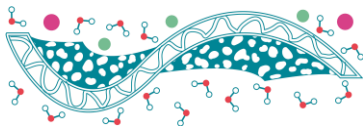
Zhu, Miaomiao, Dawei Hua, Hui Pan, Fei Wang, Bella Manshian, Stefaan J. Soenen, Ranhua Xiong, and Chaobo Huang. 2018. "Green Electrospun and Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Acrylic Acid) Composite Membranes for Antibacterial Effective Air Filtration." *Journal of Colloid and Interface Science* 511:411–23. doi: 10.1016/J.JCIS.2017.09.101.



TEMA 5.

Procesos electroquímicos asistidos por membranas





Optimization of the main variables of the production process of metallic aerogels obtained by microwave-assisted sol-gel reaction

J. González Lavín^{1,2*}, A. Arenillas¹, L.G. Arriaga², J. Ledesma-García³, N. Rey-Raap¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Spain

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703, Santiago de Querétaro México.

³División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010, Santiago de Querétaro, México.

* E-mail: judith.g.lavin@incarcsic.es

Keywords: sol-gel; microwave heating; iron aerogel; electrocatalysts; nanostructure; morphology.

Introduction

Energy decarbonization is one of the main concerns due to the current climate emergency. In this context, one alternative is power generation in electrochemical devices such as fuel cells (FC), in which green hydrogen can be used as fuel, and energy is electrochemically generated through two main reactions: oxygen reduction (ORR) and hydrogen oxidation (HOR). However, these reactions require electrocatalysts such as Pt supported on carbon black, which should be replaced by a more environmentally and low-cost material with high electrochemical efficiency. In this work, an innovative and efficient process based on microwave heating-assisted sol-gel methodology for the production of iron-based electrocatalysts is presented. The optimization of the operating conditions and procedures used during the synthesis, as well as the effect of different post-synthesis treatments to control and optimize the final properties of the electrocatalysts, have been studied.

Methods

Iron-based aerogels, FeA, were synthesized by microwave-assisted sol-gel methodology. In a typical procedure, the precursors were mixed in water (solvent) and microwave-heated at 68°C for 1 h. A detailed description of the procedure can be found elsewhere (González-Lavín et al., 2023). The operational variable modified during the synthesis was the container used, a key aspect due to the action of microwaves. The post-treatments involve reducing the aerogel in a hydrogen atmosphere and applying the CVD technique with toluene to dope the aerogel with carbon heteroatoms. Additionally, the effects of different alcohols employed for the preparation of the inks use in electrochemical tests, and the degassing in vacuum were also studied by subsequent physicochemical characterizations. FeA were physicochemically characterised by SEM to observe morphological changes, XRD to identify crystalline and chemical changes, and nitrogen adsorption-desorption isotherms to detect changes in the porosity of the aerogels.

Results

A multimode microwave device was used as the heating source during the sol-gel reaction to generate microwaves that bounce in all directions inside the cavity. The size and shape of the container with the precursor mixture will influence not only the heating process and therefore the mechanism of the reaction, but also the packing of the material obtained. In this sense, **Figure 1** shows that large square tray (FeA-TY) results in larger clusters, while a cylindrical beaker (FeA-BR) results in smaller clusters. Additionally, containers above a critical size (FeA-BB) provoke that the sol formed in the reaction gets compressed at the bottom, leading to a hybrid structure of clusters with sintered areas. From the particle size distribution, it can be inferred that sample FeA-TY is composed of particles with a heterogeneous distribution, i.e. broad Gaussian function, with an average size of 74 nm. For the FeA-BR sample, the sizes are more uniform, with a reduced average size of 49 nm. In the case of the FeA-BB sample, although a heterogeneous morphology is obtained, the particle size distribution is very narrow with an average size of 32 nm. This demonstrates the great influence of the conditions, specifically the shape of the container employed during the sol-gel reaction, on the final morphology and cluster size of the aerogel.

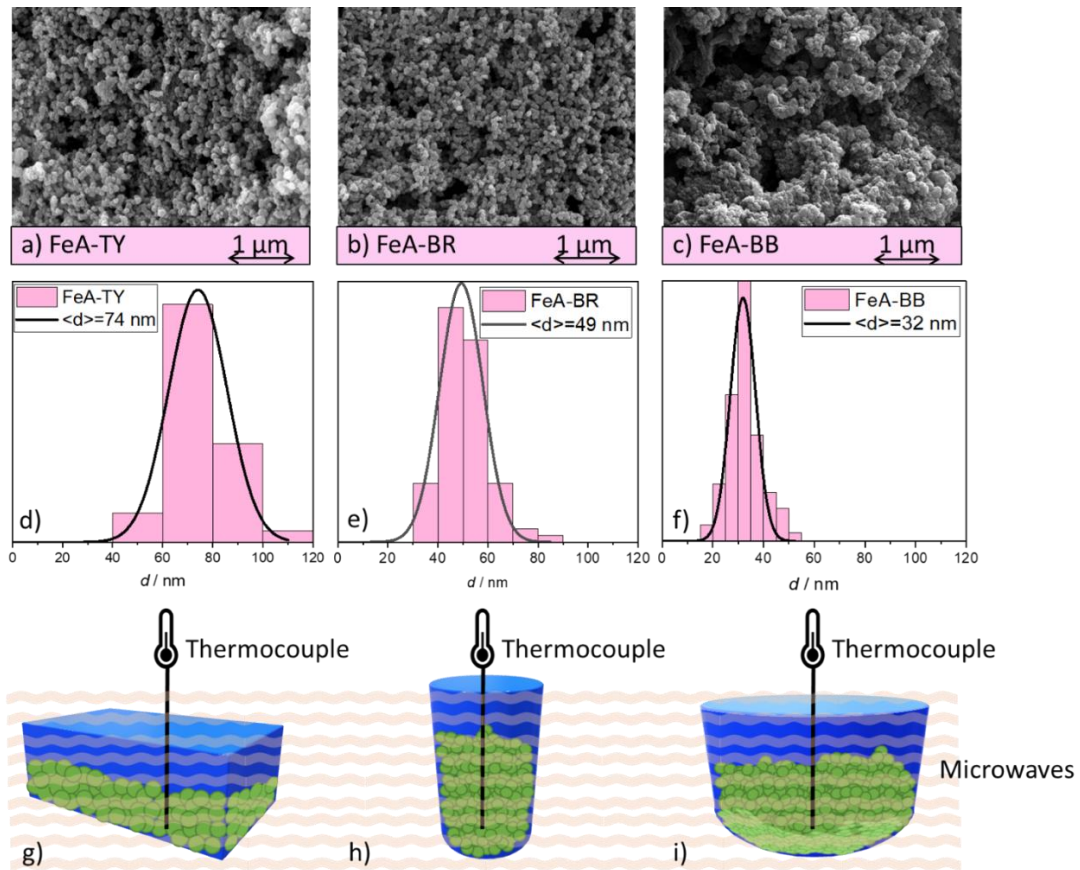
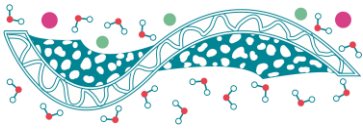
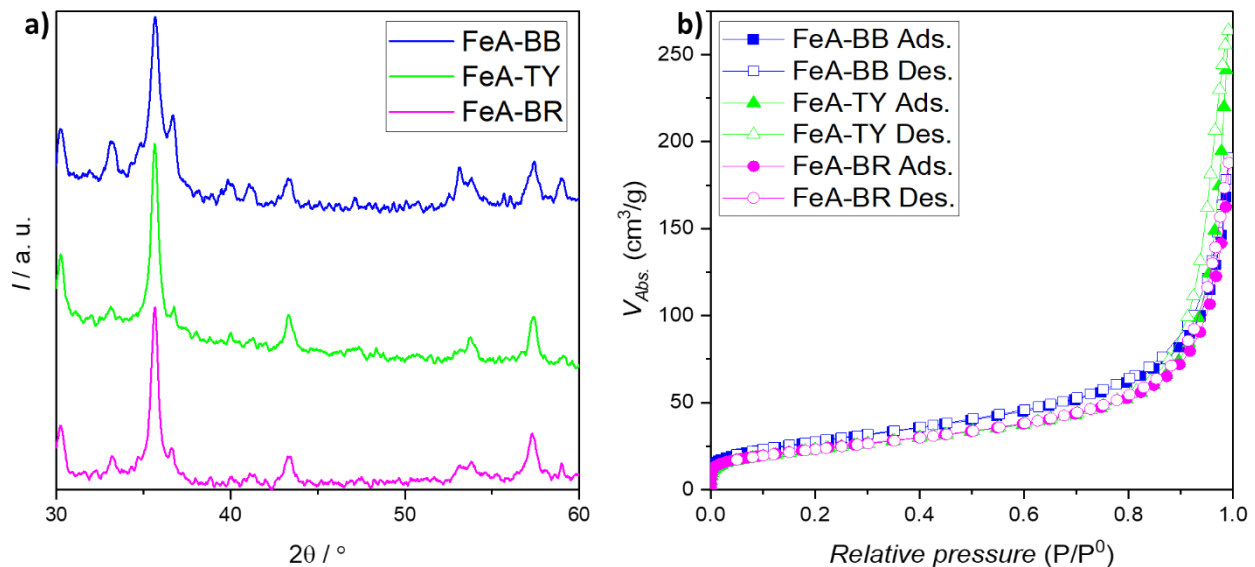


Figure 1. SEM images of FeA synthesised in different containers: a) in a large square tray, b) in a cylindrical beaker and c) in a beaker with great dimensions. This configuration is shown schematically under each of the images, indicating the placement of the thermocouple that controls the temperature and the origin of the microwaves (g-h). Additionally, the cluster size distributions in the samples obtained from SEM images have been included (d-f).

These samples were also analysed by XRD to detect possible changes in crystallinity and chemical composition (Figure 2a), and by nitrogen adsorption-desorption isotherms to evaluate any possible modification of the textural properties (Figure 2b). The diffractograms show minor changes in crystallinity, related to the morphology developed in the samples studied, consequently, the chemical composition remains unchanged. Additionally, all samples show nitrogen adsorption isotherms of Type II according to IUPAC classification (Thommes, 2015), indicating that the aerogels are mainly macroporous with a low presence of meso and microporosity.



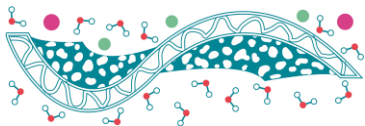


Figure 2. a) X-ray diffractograms of the FeA-BB, FeA-TY, and FeA-BR samples, from top to bottom and b) nitrogen adsorption-desorption isotherms of these samples, with FeA-BB represented by blue squares, FeA-TY by green triangles, and FeA-BR by pink circles.

On the other hand, morphological changes after washing with ethanol (FeA-EtOH), after degasification in vacuum (FeA-T-V), and after reduction at high temperature under a hydrogen atmosphere (FeA-T-H₂) have been represented in **Figure 3**. These processes are involved in stages subsequent to the synthesis, either in the sample protocol for other characterizations or in the use of the aerogel in specific applications, such as electrocatalyst. Consequently, the associated changes may result in significant modifications compared to the original aerogel. The typical nodule structure disappears in the case of FeA-EtOH (**Figure 3a**) and FeA-T-V (**Figure 3b**), melting in the first case, and being crushed in the second; whilst the nodule size changes in the case of FeA-T-H₂ from 50 to 63 nm (**Figure 3e** and **Figure 3f**).

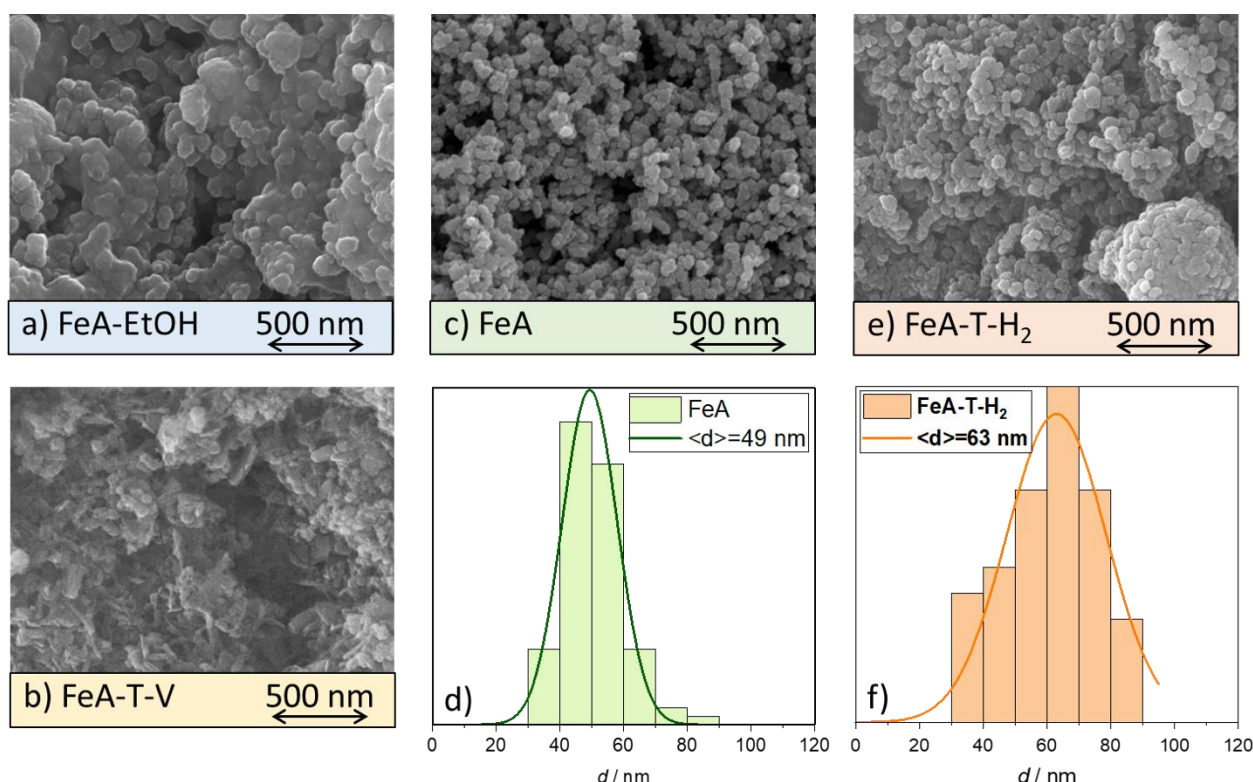


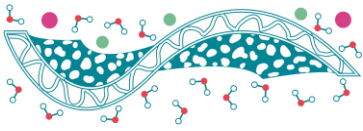
Figure 3. SEM images of aerogels a) FeA-EtOH and b) FeA-T-V; c) iron aerogel FeA and d) its cluster size distribution, and e) iron aerogel after reduction process with H₂ FeA-T-H₂ and f) its cluster size distribution.

Conclusions

This work shows an efficient and scalable methodology for the production of iron aerogels based on a microwave-assisted sol-gel process. However, the typical nodular and porous structure of the obtained aerogels can be affected by several procedures during the production process, such as the heating of the precursor solution, the drying method, the formulation of the inks, etc. So it is essential to take into account all the variables of the overall process to optimize the performance of the aerogel in the final application.

References

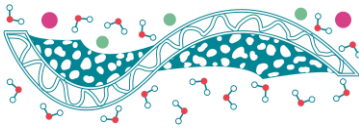
- González-Lavín, J., Arenillas, A., Rey-Raap, N. (2023). *Microwave-Assisted Synthesis of Iron-Based Aerogels with Tailored Textural and Morphological Properties*, *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 18582–18591.
- Thommes, M., Kaneko, K., v Neimark, A., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). *IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 1051–1069.



TEMA 6.

Reactores asistidos por membranas





H₂ production and CO₂ separation/capture in ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor at high temperatures and pressures

O. Ovalle-Encinia^{1,*}, J.Y.S Lin²

¹ Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico City, 09340, Mexico

² School for Matter, Transport and Energy (SEMTE), Arizona State University, Tempe, AZ 85287, United States

* E-mail: oovallee@xanum.uam.mx

Palabras clave: Water gas-shift; Carbon deposition; Membrane reactor; CO₂ separation; Ceramic-carbonate membrane

Introduction

A coal-based power plant with integrated gasification combined cycles and precombustion CO₂ capture consists of the gasification of coal with oxygen or air and steam to generate raw syngas, a mixture of carbon monoxide (CO) and hydrogen (H₂) (Ferguson et al., 2013). The syngas can be transformed into CO₂ and H₂ by the water-gas shift (WGS) reaction, CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂.

Membrane reactors (MR) can intensify the WGS reaction by removing CO₂ or H₂ in the same unit and shifting the equilibrium toward the products (Soria et al., 2019; Chen et al. 2020). Ceramic-carbonate dual-phase (CCDP) membranes have been studied for CO₂ separation and MR for WGS, dry or steam reforming of methane, and partial oxidation of methane reactions. CCDP membranes are CO₂ perm-selective, made of oxygen-ionic or mixed ionic-electronic conductor support and a eutectic molten carbonate mixture (Anderson and Lin, 2006, 2010; Wade et al., 2007).

The pores of the solid support are filled with molten carbonates by direct infiltration at 600 °C. The CO₂ permeation of CCDP membranes is controlled by the effective ionic conductivity of ceramic and carbonate mixture and the CO₂ partial pressure across the membrane (Lin and Ovalle-Encinia, 2023). These membranes are stable at high temperatures under WGS reaction conditions (Dong and Lin, 2016), high pressures (Ovalle-Encinia and Lin, 2022a), and resistant (Chen et al., 2017a, 2017b).

The CO₂ permeation mechanism of the CCDP membrane consists of the reaction of the lattice oxygen ions of the ceramic with the CO₂ in the high concentration side. Carbonate ions (CO₃²⁻, see reaction A) are formed and diffuse through the molten carbonates due to a CO₂ partial pressure gradient. On the downstream side of the membrane, the oxygen ions return to the ceramic phase via the vacancies diffusion process, while CO₂ is released as the permeated gas (see **Figure 1**).

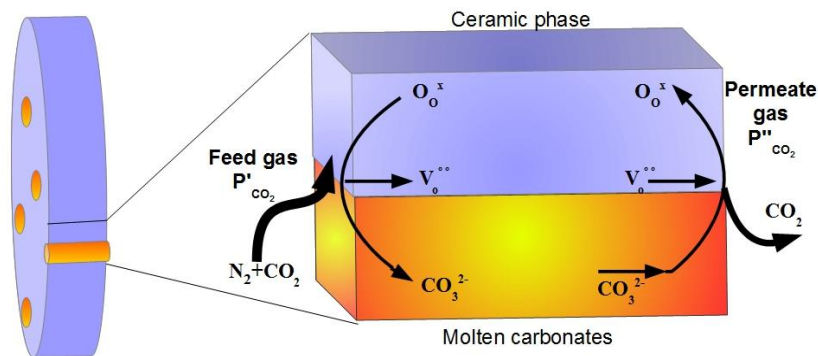
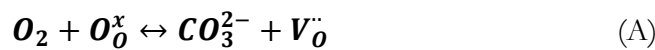
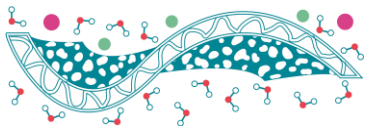


Figure 1. Schematic representation of CO₂ separation mechanism of a CCDP membrane. The left figure is the representation of a disc made of ceramic (purple) and MC phase (yellow). The right image is a segment of the disc that shows the idealization of ceramic and MC interface and ion diffusion.



Dong et al. reported a CCDP membrane reactor for free-catalyst WGS reaction and CO₂ separation between 700 and 950 °C, at atmospheric pressure. CO conversion and CO₂ recovery were 26.1% and 18.7%, and the conversion was higher than that of the fixed bed reactor, producing essentially pure CO₂ stream (Dong et al., 2016). Meng et al. showed a modeling study of catalyst-free WGS reaction in a CCDP membrane reactor, they showed improved CO conversion at high feed pressures up to 60 bar (Meng et al., 2021).

It has been reported that WGS reaction is accompanied by unwanted side reactions to form carbon (C) and methane (CH₄) in fixed-bed reactors (Chein et al., 2017; Shin et al., 2021; Trimm, 1997; Bustamante et al., 2005). Our group recently presented a study of conditions for WGS reaction with high CO₂ conversion in the CCDP membrane reactor, focusing on understanding the effects of side reactions on WGS (Ovalle-Encinia and Lin, 2022b). The present work aims to show the effect of temperature, feed pressure, and steam-to-carbon ratio on WGS reaction performance and CO₂ separation considering the side reaction of carbon formation.

Methods

Powders of samarium-doped ceria (SDC) with the chemical formula of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.8} were synthesized by the citrate method, and dead-end SDC tubes were fabricated by the cold isostatic press (CIP) method followed by the sintering process as was reported in our previous publication (Ovalle-Encinia et al., 2022). The porous dead-end tubes were infiltrated with a molten carbonates mixture by direct infiltration at 600 °C making a dense membrane.

The porous SDC supports, and dense SDC-MC membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD) (Bruker AXS D8 device with Cu anode (K α radiation)) and scanning electronic microscopy (SEM). Helium permeance through the porous supports was measured by a steady-state helium permeation setup at room temperature for analyzing the pore distribution before the molten carbonates infiltration. The room temperature unsteady-state helium permeation method confirmed the gas tightness of CCDP membranes.

Experiments on WGS reaction in the membrane reactor without a catalyst were performed in a homemade high-temperature/pressure membrane permeation setup (**Figure 2**). A gas stream of CO/CO₂/N₂/H₂O, formed by mixing a dry gas mixture of 45.7/13.1/41.3 mol% CO/CO₂/N₂ with a controlled amount of steam produced by a pump, was fed as the reactants to the shell side of the membrane tube. The steam to CO (S/C) ratio was varied between 2 and 7. A backpressure regulator (max. 30.1 atm, Swagelok) was installed after the cold trap on the retentate side to regulate the total feed pressure from 1 to 10 bar. The composition of retentate and permeate stream was measured by gas chromatography (GC Agilent Technologies 6890 N with a TCD detector, Alltech Hayesep DB 100/120 column of 300 1/8" 0.85" SS, and argon as carrier gas).

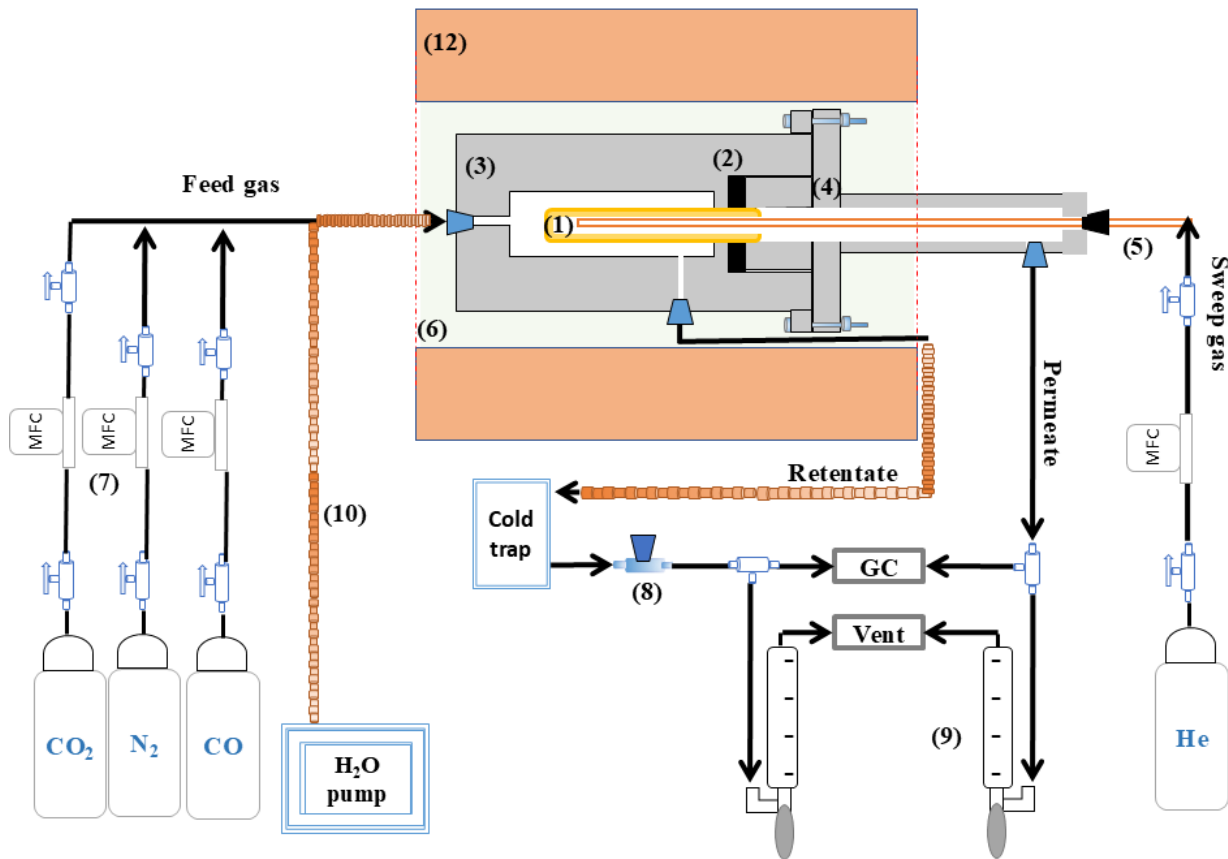
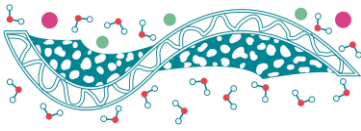


Figure 2. Diagram of the setup and permeation cell for WGS reaction at high temperatures and pressure in CCDP membranes. (1) CCDP membrane, (2) graphite gasket, (3) reaction cell, (4) reaction cell head, (5) alumina tube for sweep gas, (6) inert gas, (7) mass flow controllers, (8) back-pressure regulator, (9) bubble flowmeter, (10) heating-tape, and (11) tubular furnace.

Results

The experiments were performed at low SV ($\sim 150 \text{ h}^{-1}$) and high feed pressure (1-15 bar) to increase CO conversion and CO_2 separation. The feed gas composition was $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ (27.3/9.1/63.6 mol%) with S/C of 4. **Figure 3(A-B)** compares the CO conversion of the WGS reaction in a fixed bed (FB) with a catalyst and free-catalyst CCDP membrane reactor as a function of temperature and different total feed pressure. Also, equilibrium conversion, and CO_2 recovery in MR are observed. **Figure 3(C)** presents the CO_2 flux of the MR in WGS reaction experiments. The equilibrium conversion decreases due to the thermodynamics of the reaction (exothermic, $\Delta H_{298}^0 = -41.2 \text{ kJ/mol}$). In both, MR and FB, the conversion increases with temperature due to the kinetic of the reaction, however, neither reaches the equilibrium conversion. CO conversion in the MR is higher than the FB because of the CO_2 removal from the reaction side, as can be seen in **Figure 3(A-B)** meaning the CO_2 extraction shifts the equilibrium towards the products enhancing CO conversion. CO_2 permeation flux is higher for MR operated at a total feed pressure of 3 bar (**Figure 3(C)**) than 1 bar due to the higher CO_2 partial pressure across the membrane.

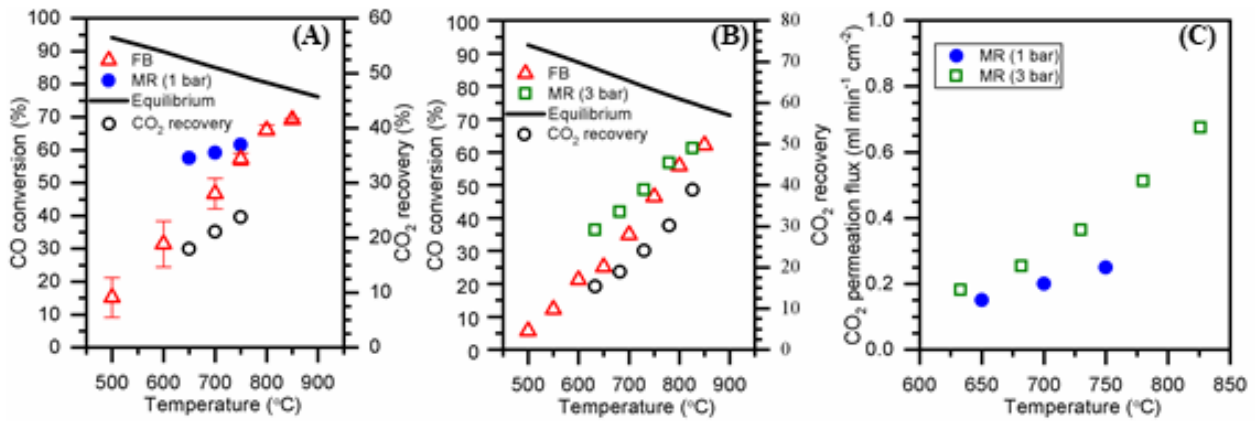
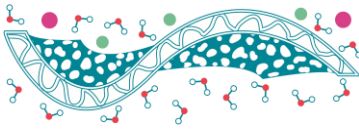


Figure 3. WGS reaction results in an MR and FB reactor. (A) 1 bar, (B) 3 bar, and (C) CO₂ permeation flux.

Figure 4 presents the WGS reaction results in FB and MR reactors between the total feed pressures of 1-15 bar and temperatures between 500-800 °C. The feed gas composition was CO/CO₂/N₂ (26.2/14.3/59.5 mol%) with S/C of 14. Figure 4(A) and (B) show the results at 700 °C and 14 bar, respectively. The CO conversion increases with total feed pressure because the CO₂ recovery increases which is ascribed to the enhancement of the CO₂ partial pressure gradient across the membrane. At 14 bar, CO conversion slightly decreases with temperature because the residence time on the reaction side is higher, and the CO₂ formation rate (not conversion) increases more than the CO₂ removal rate, resulting in an increase in the average CO₂ partial pressure on the reactor side and decreasing CO conversion. In both cases, the CO conversion overcomes the equilibrium because of the CO₂ recovery.

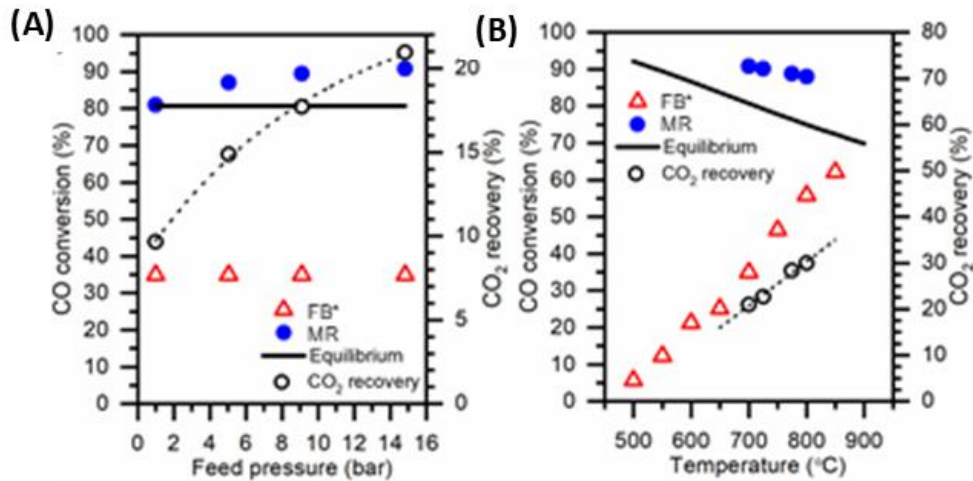


Figure 4. WGS reaction results in an MR and FB reactor as a function of (A) total feed pressure at 700 °C, and (B) temperature at 14 bar.

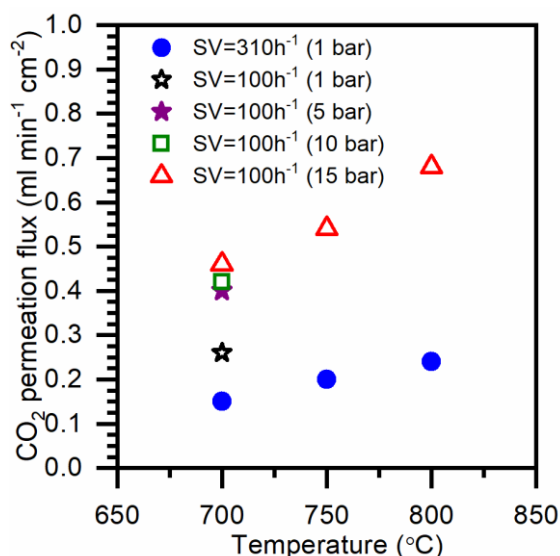
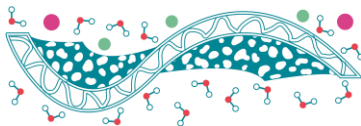


Figure 5. CO₂ permeation flux measured in WGS reaction experiments at different temperatures and total feed pressure.

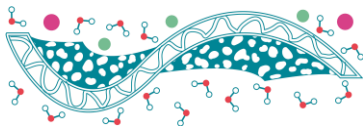
The CO₂ permeation flux was measured during WGS reaction at different pressures and temperatures (Figure 5). These results show that permeation flux increases with temperature and total feed pressure, thus, enhancing CO₂ recovery. It is worth to mention, that decreasing gas hourly space velocity (SV) the residence time increases enhancing CO₂ permeation flux. It can be seen comparing experiments at 700 °C and 1 bar.

Table 1 presents different feed gas concentration for various experiments. The S/C ratio was varied between 4 and 14 to analyze the effect of steam on catalyst-free WGS reaction in MR. Table 2 shows the results of the WGS reaction under different conditions.

Table 1. Feed gas concentration for WGS reaction experiments perform on different samples

Feed gas	Samples A-B (ml/min)	Sample C (ml/min)
CO	4.9	4.9
CO ₂	1.4	1.4
N ₂	10	10
H ₂	0	0
H ₂ O(v)	34.2	51.3
Total humid mixture	50.5	67.6
S/C	4	7

Table 2 shows the results of WGS reaction in CCDP membrane reactor without catalyst at different temperatures, pressures and S/C ratios. At 1 bar and between 800 and 850 °C, the CO conversion and CO₂ recovery increase from 65 to 69% and 9 to 19%, respectively. Thermodynamically, the CO conversion decreases with temperature for the WGS reaction, as shown by the equilibrium conversion at 800 and 850 °C. However, CO₂ removal by the CCDP membrane shifts the reaction equilibrium towards the products, enhancing the CO conversion. CO₂ recovery increases with the total feed pressure due to the increased CO₂ permeation flux driven by a higher CO₂ partial pressure on the reaction side. This effect also promotes the



shifting of the WGS reaction equilibrium and increases the CO conversion. The CO₂ permeation flux increases with feed pressure and reactor temperature due to a strong temperature dependence of ionic conductivity of the two phases in the membranes and increases in driving force due to increased feed pressure. The carbon balance is less than 100%, indicating that a significant amount of side reactions accompanies WGS and decreases as pressure increases or temperature decreases. Carbon deposition can be avoided by increasing SV; however, CO conversion can also decrease due to low residence time. Using high-temperature catalyst could aid to improve WGS reaction and reduce carbon formation by increasing SV.

Table 2. Catalyst-free WGS reaction in MR under different conditions

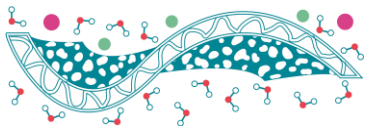
Membrane	Pressure (bar)	Temp (°C)	S/C	MR	Eq.	FB	Carbon balance	CO ₂ Recov	J _{CO₂} (ml/min·cm ²)
				CO conversion (%)					
B	1	800	4	65	76	56	85	9	0.12
	3			80			78	17	0.25
	5			84			80	17	0.26
A	1	850	4	69	73	62	94	19	0.32
	7	850	4	92			85	29	0.53
C	7	850	7	95	82	62	85	30.1	0.56
D	7	850	14	97	91	62	81	30	0.55

Conclusions

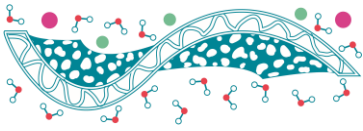
CO₂-permeable samarium-doped ceria and molten-carbonate membrane reactors effectively enhance water-gas shift reaction with simultaneous CO₂ capture, under catalyst-free conditions at high temperatures and pressures. The catalyst-free membrane reactor can achieve CO conversion higher than 90%, 20% over the equilibrium conversion, with 29% CO₂ recovery at 850 °C, 7 bar, S/C = 4, and low SV of 150 h⁻¹, accompanied by a significant amount of unwanted side reaction of carbon formation.

References

- Anderson, M., Lin, Y.S., (2006). Synthesis and characterization of carbonate-ceramic dualphase membranes for carbon dioxide separation, in: 9th International Conference on Inorganic Membranes. Oslo, pp. 678–681.
- Anderson, M. and Lin, Y.S., (2010). Ceramic-carbonate dual phase membrane for carbon dioxide separation”, *J. Membr. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.009>
- Bustamante F., Enick R.M., Killmeyer R.P., Howard B.H., Rothenberger K.S., Cugini A. V., Morreale B.D., Ciocco M.V., (2005). Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water-gas shift reaction kinetics, *AIChE J.* **51**, 1440–1454, <https://doi.org/10.1002/aic.10396>.
- Chein R.-Y., Yu C.-T., (2017). Thermodynamic equilibrium analysis of water-gas shift reaction using syngases-effect of CO₂ and H₂S contents, *Energy* **141**, 1004–1018.
- Chen, T., Wu, H.C., Li, Y., Lin, Y.S., (2017a). Poisoning Effect of H₂S on CO₂ Permeation of Samarium-Doped-Ceria/Carbonate Dual-Phase Membrane. *Ind Eng Chem Res* **56**, 14662–14669. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03856>

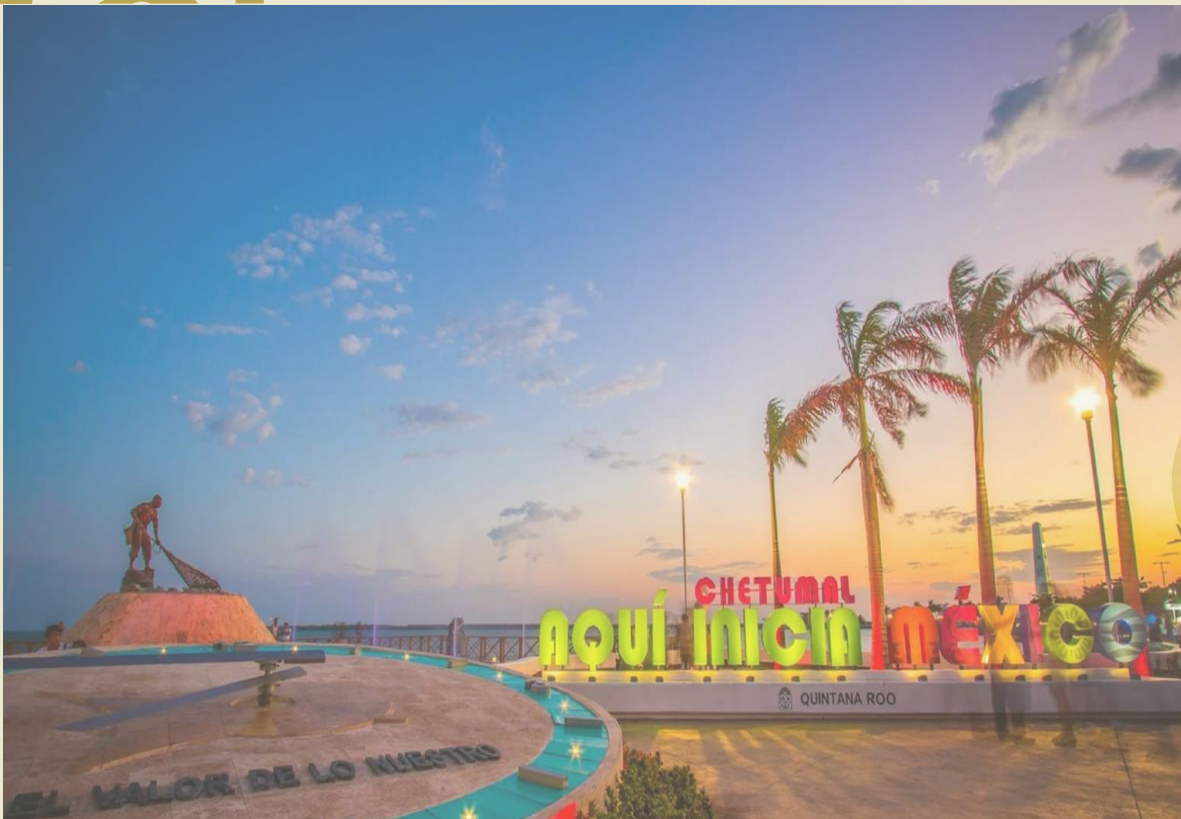


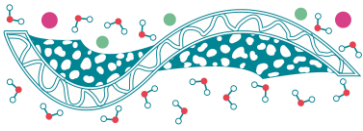
- Chen, T., Yu, B., Zhao, Y., Li, Y., Lin, Y.S., (2017b). Carbon dioxide permeation through ceramic-carbonate dual-phase membrane-effects of sulfur dioxide. *J. Memb. Sci.* **540**, 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.063>
- Chen W.-H., Chen C.-Y., (2020). Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review, *Appl. Energy* **258**, 114078, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>.
- Dong X., Lin Y.S., (2016). Catalyst-free ceramic-carbonate dual phase membrane reactor for hydrogen production from gasifier syngas, *J. Memb. Sci.* **520** 907–913, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.036>.
- Ferguson S., Skinner G., Schieka J., Leeb K.C., Van Dorstb E., (2013). High efficiency integrated gasification combined cycle with carbon capture via technology advancements and improved heat integration, *Energy Procedia* **37**, 2245–2255, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.105>.
- Lin, J.Y.S., Ovalle-Encinia, O., (2023). Dual-phase ionic-conducting membranes: Pressure dependence of gas permeation flux. *Journal of Membrane Science Letters* **3**. <https://doi.org/10.1016/j.memlet.2023.100041>
- Meng L., Ovalle-Encinia O., Lin J.Y.S., (2021). Catalyst-free ceramic-carbonate dual-phase membrane reactors for high-temperature water gas shift: A simulation study, *Ind. Eng. Chem. Res.* **60** 3581–3588, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00541>.
- Ovalle-Encinia O., Lin J.Y.S., (2022a). High-pressure CO₂ permeation properties and stability of ceramic-carbonate dual-phase membranes, *J. Memb. Sci.* **646**, 120249, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120249>.
- Ovalle-Encinia O., Lin J.Y.S., (2022b). Water-gas shift reaction in ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor at high temperatures and pressures, *Chemical Engineering Journal* **448**, 137652, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137652>
- Shin J., Kang M.S., Hwang J., (2021). Effects of bio-syngas CO₂ concentration on water-gas shift and side reactions with Fe-Cr based catalyst, *Int. J. Energy Res.* **45**, 1857–1866, <https://doi.org/10.1002/er.5861>.
- Soria M.A., Rocha C., Tosti S., Mendes A., Madeira L.M., (2019). CO_x free hydrogen production through water-gas shift reaction in different hybrid multifunctional reactors, *Chem. Eng. J.* **356** 727–736, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.044>.
- Trimm D.L., (1997). Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, *Catal. Today* **37**, 233–238, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00014-X)
- Wade, J.L., Lackner, K.S., West, A.C., (2007). Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane. *Solid State Ion* **178**, 1530–1540. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.007>



TEMA 7.

Nanotecnología y membranas





Modificación de membranas derivadas de silicio con nanopartículas de nitruros y su aplicación en absorción acústica para el manejo de estrés de los *Cannis Lupus Familiaris*

A.G. Jiménez Arteaga^{1*}, R.A. Escalona Villalpando¹, J. Ledesma García¹, A. Nivón Pellón¹

¹División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro 76010, Querétaro, Mexico

* E-mail: aldo.jimenez@uaq.mx

Palabras clave: Membrana; Nanopartículas; Acústica; Nitruros;

Introducción

El estrés en caninos generado por contaminación auditiva es una problemática persistente y visibilizada en la actualidad, a razón de que la vida dentro de las ciudades se torna cada vez más ruidosa, debido a la motorización del transporte, algunas prácticas culturales, el uso de pirotecnia, entre otras actividades comunes en estos espacios de asinamiento. La exposición continua a estos ambientes genera a los perros afecciones físicas y reacciones frenéticas debido a que poseen una sensibilidad acústica más desarrollada en diferencia que los humanos (Zambrano, 2022), teniendo mayor sensibilidad a los ruidos de alta intensidad (de altos decibelios y más presión) tal como se muestra en la Figura 1 y de bajas frecuencias (con un periodo más amplio). Cuando una mascota se mantiene constantemente vulnerada por estos estímulos se le puede provocar fobias, daños en el umbral auditivo temporal o permanentes, sordera e incluso la muerte (Bellamwar-Vyavahare et al., 2008).



Figura 1. Diferencia entre umbral auditivo de humanos y perros.

A pesar de que las prácticas de cuidado a las mascotas han mejorado notablemente y que gracias a esto se ha visibilizado la necesidad de gestionar soluciones pertinentes para esta situación, no se cuenta con una alternativa viable y al alcance de las y los dueños de mascotas preocupados por su bienestar y tranquilidad de esta. Se han incorporado soluciones al mercado que han permitido mitigar el ruido, sin embargo, se presentan como opciones poco útiles en contextos mexicanos debido al alto costo y mala incorporación a los ambientes propios de las costumbres de nuestro país, dichas propuestas contienen tecnología acústica activa (con micrófonos, bocinas y sensores de presencia) las cuales deben estar siempre conectadas a la red eléctrica y las de tecnología acústica pasiva (incorporación de materiales absorbentes acomodados estratégicamente) siendo estas invasivas para el perro generando más estrés por no tener libertad de movimiento o resultar incómodas en general.

El objeto del desarrollo es generar una membrana con modificación física capaz de absorber al menos 30db junto con un aislamiento a las frecuencias bajas, que pueda aplicarse en una estación de entrenamiento que ofrezca un espacio seguro, cómodo y acústicamente idóneo. Dicha membrana será la pieza principal de la estación ya que estará encargada de aislar al perro de los ruidos intensos (Figura 2).

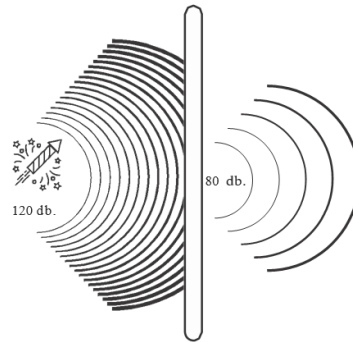
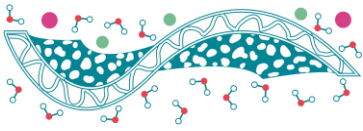


Figura 2. Disminución de percepción de ruido por la membrana.

Dicha membrana estará compuesta de silicón derivada de silicio, material que es conocido por su versatilidad de aplicaciones en diferentes áreas con el fin de generar estructuras absorbentes (Preciado, 2023). Estos derivados son materiales porosos absorbentes que permite realizarle modificaciones para tener propiedades específicas con un fin determinado.

Existen nanopartículas que pueden ser utilizadas para generar cambios físicos, como menciona Díaz (2018) estas partículas se pueden agregar en las superficies para mejorar la funcionalización de los soportes. Esto es lo que se busca en el desarrollo, generar una modificación con estos compuestos para poder potenciar las capacidades físicas del silicón mejorado. Además de esto habría que resaltar la capacidad que tienen algunas nanopartículas las cuales van desde la aplicación biomédica hasta la modificación para aumentar la reabsorbilidad de los materiales (Hincapié, 2020) esto no da un hilo con el cual podemos generar el desarrollo y proponer que la inserción de estos materiales será útil para el bienestar de las mascotas.

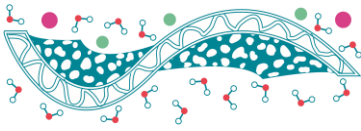
Métodos

Materiales

Para realizar el desarrollo, se ocuparon materiales de laboratorio, tales como goteros de goma, micropipetas, sonicador, báscula, condensador, bomba de extracción de aire, etc. Para la membrana, se ocupó silicón comercial RTV de doble componente, el primero es elastómero derivado de silicio (compuesto A) y el segundo un agente tixotrópico (compuesto B) encargado de acelerar el proceso de vulcanizado de la membrana producidos por Silicones México, dicho material tiene una dureza shore A 18+-3, densidad de 1.1 g/cm³, viscosidad de 9,000-10,000 cst, resistencia al desgarre de 40 N, elongación de 400% y una temperatura máxima de 220°C. Además de esto se usó Hidrógeno, nitruros vendidos por Sigma Aldrich.

Preparación de la membrana base

Cuando se compra un silicon para trabajar, el fabricante te da recomendaciones para la cantidad de compuestos que se deben usar y que se genere una muestra estable y útil para lo que el fabricante ofrece, sin embargo, se realizó la prueba de vulcanizado para la membrana base, esto con la intención de identificar qué porcentaje del compuesto B es necesario para tener un vulcanizado que permitiera realizar las modificaciones necesarias a la superficie e interior de la membrana, se realizaron 3 pruebas, la primera con el 2 % del peso de silicón, la segunda con el .5% y finalmente con el 1%, de estas pruebas, resultó más eficiente la tercera, ya que al tener un porcentaje intermedio de catalizador, se logró obtener un tiempo ideal para poder trabajar con la membrana sin que esta comenzara a endurecer (aproximadamente 60 min) y con la cual se lograba conservar burbujas en el interior las cuales se generaban con la mezcla y homogenización del compuesto, logrando una integración completa, fácil de trabajar y rápida de vulcanizar. A diferencia de las otras dos pruebas, las cuales el tiempo de vulcanizado era muy largo (3 días), lo que provocaba que el aire en el interior de la membrana se saliera y no conservara las modificaciones que se le hacían, o se vulcanizaba más rápido (3-5 min) haciendo imposible trabajar con ella de forma eficiente.



Modificación física de la membrana base de silicio

A la Mezcla de elastómero RTV + Agente Thixotropico (compuesto A y B) se le aplican diferentes tratamientos (nitrogenado, sonicado, sonicado y nitrogenado, mezcla y vacío) para evaluar la reducción de ruido en las frecuencias medias bajas y altas. A continuación se presenta un mapa del procedimiento que se siguió para generar todas las muestras (Figura 3).

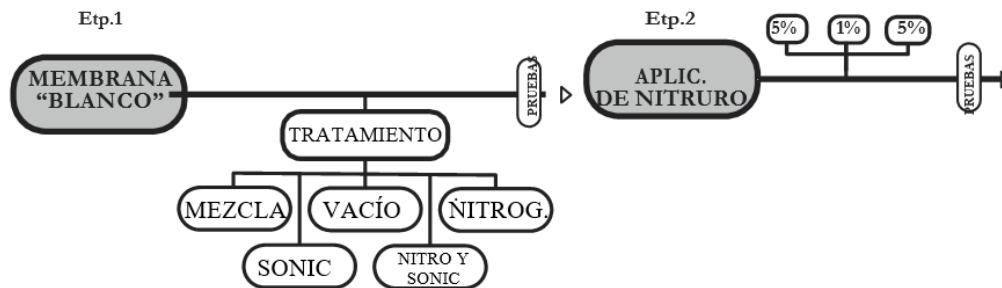


Figura 3. Método de desarrollo de la membrana

Estas modificaciones se realizan de manera sistemática con la intención de encontrar el tratamiento que sea una opción mas viable para generar un ambiente acústico idoneo. La primer membrana es unicamente la unión del compuesto A y B, esta servirá como blanco para saber si los tratamientos que se la plicaran a las membranas son útiles. La membrana nitrogenada, se genera a partir de la mezcla de los compuestos A y B, a la cual se le inyecta nitrógeno durante 30 minutos para poder dejar en el interior micro burbujas y después se deja vulcanizar; La membrana sonicada comienza igual que la anterior, combinando los compuestos A y B dejando la membrana sonicando durante 30 minutos donde a partir de las implosiones se generan microburbujas y se deja solidificar la pieza. La cuarta membrana que es la que contiene la mezcla de los dos tratamientos anteriores, la inyección de nitrógeno y la aplicación de implosiones en el sonicador, despues se deja vulcanizar. Finalmente, se hace la membrana a la que se le aplica vacío dentro de un condensador y con una bomba de extracción, así se le retira todo el aire al interior de la mezcla (A y B) y se deja solidificar. Luego de generar estas membranas se hace la medición correspondiente para seleccionar la que mejor desempeño tenga.

Modificación de la membrana con nanopartículas de nitruros

La membrana resultante de las modificaciones físicas que se le realizaron anteriormente con mejor comportamiento, se le aplicará nitruro en diferentes proporciones, generando 3 membranas con la misma modificación física, pero con diferente concentración de nitruro, logrando tener una segunda evaluación para poder obtener la membrana más eficiente en el desarrollo, comprobando que la reducción del ruido atreves de la alteración y complementación con nanopartículas es posible.

Evaluación de las membranas con el método de aislamiento acústico

Las membranas de las etapas del desarrollo se someterán a una evaluación acústica que se realizara atreves del tubo de aislamiento acústico (Figura 4) el cual está basado en le norma ISO 10534- 2:2023 (ISO, 2023), el cual está compuesto de un micrófono marca Beringer con una amplitud de frecuencia de 20hz-20khz, el cual será el encargado de registrar el ruido percibido, dicho sonido será emitido por una bocina Sony con amplitud de reproducción de frecuencias de 20hz-20khz, sonido que será enviado a través de un tubo de PVC de 2 pulgadas, todo esto colocado sobre una esponja que evitará resonancia entre la superficie y el material.

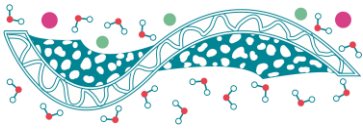


Figura 4. Experimento “tubo de aislamiento acústico”.

Se reproducirá una pista con frecuencias bajas, medias y altas, y se evaluará la cantidad de db percibidos en cada una de ellas; Primero se hará una prueba sin membrana para poder tener la percepción del ruido base, y después se colocará las membranas entre el tubo y el micrófono para poder comparar el ruido percibido con la muestra y sin ella. Esta evaluación nos ayudará a seleccionar las membranas que serán utilizadas en las etapas continuas y a su vez la resultante e ideal para la aplicación.

Resultados

Modificación física de membrana comercial

Hasta el momento, se ha realizado la aplicación de diferentes tratamientos en 5 mezclas diferentes en las membranas, evaluándose se identificó que la membrana con aplicación de vacío (Tabla 1) la medición se realizó analizando las frecuencias bajas, medias y altas, y todo esto revisando la cantidad de decibeles que se fueron disminuyendo según se reproducía las frecuencias. Se realizó la medición con un método basado en el tubo de independencia sonora según la norma ISO 10534- 2:2023 1998.

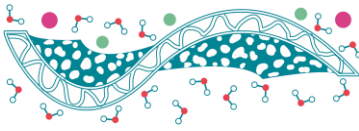
Tabla 1. Medición de reducción en frecuencias de diferentes tratamientos. Creación propia

Variable	Frecuencias bajas (20-400Hz)						Frecuencias medias (400-2000Hz)						Frecuencias altas (2000-20000Hz)						Promedio	Promedio Dif
	100Hz	Dif.	300Hz	Dif.	400Hz	Dif.	500Hz	Dif.	800Hz	Dif.	2000Hz	Dif.	5000Hz	Dif.	10000Hz	Dif.	15000Hz	Dif.		
1/membrana	-43		-50		-51		-57		-52		-48		-46		-29		-39		-46.1	
M1	-44	1	-52	2	-51	0	-61	-4	-59	-4	-62	-14	-68	-22	-64	-35	-73	-34	-59.3	-13.2
M2	-43	0	-51	1	-50	3	-62	-5	-56	-4	-62	-14	-67	-21	-61	-32	-69	-30	-57.9	-11.8
M3	-45	2	-51	1	-54	-3	-56	-3	-53	-1	-60	-12	-66	-20	-67	-38	-78	-35	-58.9	-12.8
M4	-43	0	-51	1	-51	-8	-56	-1	-53	-1	-61	-13	-66	-20	-66	-37	-67	-28	-57.1	11.0
M5	-42	1	-50	1	-51	0.5	-52	-1	-56	-4	-59	-11	-65	-19	-66	-37	-72	-33	-57.0	-10.9

Membrana	Características	Eficiencia
M1	Vacío	1
M2	Splamente mezcla	3
M3	Nitrogenada	2
M4	Nitrogenada y sonicada	5
M5	Sonicada	6

Según las pruebas realizadas en esta primer etapa de modificación de la membrana comercial, se puede identificar que la incorporación de las medicaciones físicas a la pieza fue benéfica en todos los casos ya que en comparando el promedio de la prueba sin membrana (-46.1db) con incluso la más baja en cuanto a reducción de ruido que es la membrana sonicada (-57db) se puede apreciar una diferencia de 11db, cantidad suficiente para tener una percepción de reducción de decibeles la cual según International Acoustic (2023) dice que es de al menos 3 para sentir una disminución de volumen. En cuanto a los resultados de las muestras modificadas, se nota una mejora en las frecuencias altas en todas, sin embargo, cuando vemos la disminución de estas se aprecia que la membrana que tuvo mejor función en estos periodos de exposición fue la de vacío, obteniendo un promedio de 59.3db y un promedio de diferencia con la membrana base de 13.2db. A pesar de que la diferencia entre la membrana 1 y la membrana 5 no es muy grande, basta con esos 2.3db para tener una mejor una absorción de ruido, además, la M1 tuvo un comportamiento más estable en frecuencias medias y bajas a comparación de las demás, esto podría traducirse en una mejor absorción de las vibraciones provocadas por este tipo de ruido.

Incorporación de nano partículas de nitruro a la membrana base



Después de seleccionar esta membrana, se realizó la aplicación de nitruro en diferentes proporciones, se volvió a realizar la prueba con el método anteriormente mencionado para saber como es que reaccionaba según la cantidad de nanopartículas de nitruro (tabla 2) siendo la proporción de 1% la que mayor efectividad tuvo en la absorción de aproximadamente 34db en frecuencias altas y medias.

Variable	Frecuencias bajas (20-400hz)						Frecuencias medias (400-2000hz)						Frecuencias altas (2000-20000hz)						Promedio	Promedio Dif
	100hz	Dif.	300hz	Dif.	400hz	Dif.	500hz	Dif.	800hz	Dif.	2000hz	Dif.	5000hz	Dif.	10000hz	Dif.	13000hz	Dif.		
s/membrana	-33		-36		-37		-36		-29		-22		-27		-13		-21		-28.2	
Vacio	-36	3	-42	6	-44	7	-41	5	-52	-23	-54	-32	-50	-23	-43	-30	-60	-39	-46.9	-18.7
1% de nitruto	-37	4	-45	9	-42	3	-45	9	-52	-23	-56	-34	-50	-23	-48	-35	-65	-44	-48.9	-20.4
5% de nitruto	-36	3	-38	2	-42	5	-44	1	-50	-21	-58	-36	-50	-23	-46	-33	-56	-35	-46.7	18.4

Tabla 2. Medición de reducción de ruido con diferentes proporciones de nanopartículas de nitruto.

La evaluación acústica con más nanopartículas de nitruto muestran una disminución mayor en cuanto a la primera prueba, se hizo la misma prueba con la membrana, con la membrana base y con las dos proporciones, la proporción que mejor resultado obtuvo fue la que tuvo el 1% de concentración de nitruto, teniendo una disminución de hasta 44 decibeles en diferencia de la prueba sin membrana, e actuando de una forma estable en las frecuencias bajas, medias y altas, teniendo una disminución superior a comparación de la de 5% de nitruto donde se logró mantener la disminución en las frecuencias altas, y medias pero no en las bajas. Con esto podemos deducir que la proporción alta de nitruto genera que las vibraciones no se absorban correctamente, sin embargo, la concentración idónea que es el 1% provoca una mejor resultante a la exposición del ruido.

Conclusiones

Tomando en cuenta el objetivo principal de la investigación el cual fue desarrollar una membrana que tuviera la capacidad de absorber al menos 30db y generar un aislamiento de frecuencias bajas, medias y altas con el fin de generar un espacio seguro y acústicamente idóneo para mascotas. Se logró desarrollar una membrana funcional a partir de una mezcla comercial, modificaciones físicas y nanopartículas de nitruto; esta muestra redujo significativamente la cantidad de decibeles en los tres rangos de frecuencias.

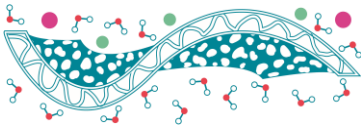
Los resultados que se obtuvieron describen que la membrana con vacío y el 1% de concentración de nanopartículas de nitruto fue la idónea para generar un ambiente acústico idóneo con una reducción de hasta 44db en comparación de la experimentación que se realizó sin membrana. Dicho resultado logró superar el objetivo de reducir al menos 30db con el material.

Incorporar las nanopartículas de nitruto fue pieza fundamental para lograr aumentar la capacidad de absorber el ruido en los tres rangos de frecuencias. Finalmente, este desarrollo pudo generar una membrana innovadora, efectiva, y accesible para reducir el ruido y generar un espacio acústicamente cómodo e idóneo para los caninos y esto, puede tener un impacto completamente positivo para mejorar la calidad de vida y el bienestar de los perros, así como el de los dueños.

Referencias

Ballamwar, V. A., Bonde, S. W., Mangle, N. S., & Vyavahare, S. H. (2008). Noise Phobia in Dog. *Veterinary World*, 1(11), 351-352. extraído de: <http://www.veterinaryworld.org/2008/November/Noise%20Phobia%20in%20Dog.pdf>

Diaz Acosta, E. M. (2018). Nanopartículas de plata: síntesis y funcionalización. Una breve revisión. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 12(22), 89–99. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2019.22.60758>



Hincapie, D. F., Rojas Hernández, S. P., Castaño González, F., Parra Castaño, K. N. y Giraldo Torres, L. R. (2020). Obtención, funcionalización y aplicaciones biomédicas de las Nanopartículas de Sílice Mesoporosa: una revisión. DYNA, 87(215), 239–253.

<https://doi.org/10.15446/dyna.v87n215.88586>

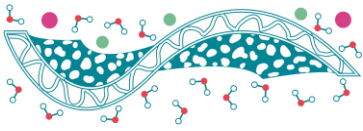
International acoustic (2023), intensidad acústica y percepción del ruido. International Acoustic.

Extraído de: <https://internationalacoustic.com/es/intensidad-acustica-percepcion-sonido/>

Organización internacional de la Normalización (2023). ISO 10534-2:2023 Acoustics-Determination of acoustic properties in impedance tubes. ISO. Extraído de: <https://www.iso.org/standard/81294.html>

Preciado Muñoz, N. (2024). Materiales nanoestructurados de silicio en el contexto agroindustrial. Universidad Nacional de Colombia. Extraído de: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/86584>

Zambrano González, J. A. (2022, Febrero 24). Percepción de los tutores sobre el miedo a la pirotecnia de sus mascotas caninas en la ciudad de Guayaquil, Ecuador. [Tesis de Licenciatura, Universidad Católica De Santiago de Guayaquil]. Santiago de Guayaquil. Retrieved Febrero 4, 2023, extraído de: <http://repositorio.ucsg.edu.ec/handle/3317/18007>



Optimización y caracterización de dispersiones de Aerogeles de grafeno en membranas poliméricas. Cuantificación de biomarcadores de interés biológico.

Alejandro Gutiérrez^{1,2*}, Mario Sánchez³, Janet Ledesma-García¹, Ana Arenillas³, Luis Gerardo Arriaga⁴

¹ División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010, Santiago de Querétaro, México.

² CONAHCYT, Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México

³ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España

⁴ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, CIDETEQU, 76703, Santiago de Querétaro, México.

* E-mail: alex_gutierrez973@hotmail.com

Palabras clave: aerogeles; dopamina; ácido úrico; ácido ascórbico; sensor electroquímico

Introducción

La dopamina (DA) es un neurotransmisor que tiene un rol muy importante en las actividades del sistema nervioso central, cardiovascular, hormonal y renal (Liu, Liu, et al., 2023; Wightman et al., 1988). Ácido Ascórbico (AA), DA y ácido úrico (AU) son consideradas biomoléculas cruciales en procesos fisiológicos del metabolismo humano. Usualmente coexisten en matrices biológicas y niveles no-normales de estas especies se relacionan con varias enfermedades y trastornos (Arrigoni & De Tullio, 2002; Tu et al., 2024).

Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) y Espectroscopía son las técnicas más comúnmente usadas para la determinación de AA, AU y DA, sin embargo, requiere equipos sofisticados, pretratamiento de las muestras, solventes, tiempos largos de medición, de personal especializado y son costosos. Por tanto, el análisis electroquímico tiene muchos beneficios superando los inconvenientes de los métodos analíticos convencionales, incrementándose las investigaciones de distintos electrodos modificados (Fukuda et al., 2020; Qiao et al., 2023).

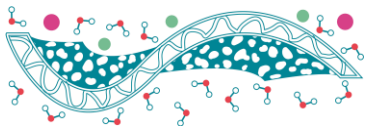
Los Aerogeles de carbono o grafeno (AG-C) han sido ampliamente usados en la construcción de (bio)sensores electroquímicos ya que presentan una serie de propiedades que los convierten en materiales muy atractivos, tales como transferencia electrónica facilitada, estabilidad térmica, química y mecánica; y una superficie apta para la inmovilización de diversas (bio)moléculas (Wu et al., 2024). Los AG-C se dispersan con dificultad en los solventes habituales (Feng et al., 2021). En ese sentido, una estrategia interesante para solucionar este inconveniente es su funcionalización no covalente (Liu, Zhao, et al., 2023).

En este trabajo se propone la síntesis y caracterización de aerogeles de grafeno (AG-C) funcionalizados no-covalentemente con polietilenimina (PEI), de cadena lineal (MW ~100,000) y alto peso molecular (MW ~750,000) y el desarrollo de un sensor electroquímico para la cuantificación de ácido ascórbico, ácido úrico y dopamina, basado en la modificación de electrodos de carbono vítreo (GCE) con una dispersión de AG-C/ PEI (GCE/AG-C/PEI). Los Aerogeles de grafeno se caracterizaron empleando microscopía electrónica de barrido (SEM), propiedades texturales como densidad de envoltura y porosidad total, área superficial (BET), volumen específico de poro empleando isothermas de adsorción-desorción de N₂, en tanto que la dispersión se evaluó empleando técnicas electroquímicas usando ácido ascórbico (AA) y peróxido de hidrógeno como marcadores redox.

Métodos

Reactivos

Ácido ascórbico (AA) fue obtenido de MACRON, fine chemical. Ácido úrico y Polietilenimina (PEI_p, MW 750,000, número de catálogo P-3143) se compraron con SIGMA-ALDRICH. Polietilenimina (PEI_l, MW



100,000, número de catálogo 25414-2) se compró en Polysciences.Inc. Los reactivos utilizados son de grado analítico y se usaron si realizar ninguna otra purificación.

Síntesis de Aerogel de carbono (AG-C)

La síntesis de AG-C, se realizó de acuerdo a la metodología anteriormente reportada (Karamanova et al., 2023). Se disolvieron 6.5g de resorcinol en la suspensión acuosa de GO (186.8g) empleando agitación magnética durante 30 min. Una vez disuelto, se añade 8.8g de formaldehído. Posteriormente, se ajustó el pH a 5 añadiendo la cantidad requerida de una solución acuosa de NaOH. Las etapas de sol-gel y curado se llevaron a cabo en un horno microondas a 85°C, en un vaso de precipitados de vidrio con un termopar para el control de temperatura, durante 3 horas. La etapa de secado se llevó a cabo mediante sublimación en un equipo de liofilización (HyperCOOL HC3110. Gyrozen Co., Ltd., Kimpo, Republic of Korea) a -110°C durante 2 días. Una vez seco el material, éste se carbonizó a 1000°C durante 2h bajo una atmósfera de nitrógeno en horno tubular eléctrico.

Las propiedades texturales fueron caracterizadas midiendo la densidad de envoltura y la porosidad total en GeoPyc 1360, la densidad de helio en AccuPyc II 1340, y el área superficial BET y el volumen específico de poros en TriStar II empleando isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C, todos los equipos de Micromeritics, Norcross, GA, USA.

Preparación de Electrodos

Previo al uso, el electrodo debe ser pulido con alúminas de diferente diámetro de partícula (1.0, 0.3 y 0.05 mm) y sometido a barridos sucesivos de potencial entre -0.300 V y 0.800 V a una velocidad de 0.050 Vs⁻¹ (por 10 ciclos) en una disolución de “buffer” de fosfatos 0.050M, pH 7.40.

Finalmente se realiza el secado con N₂. El procedimiento anterior se realiza previo a cada inmovilización de las capas para lograr una buena reproducibilidad.

Modificación de electrodos

Los electrodos modificados con PEI (GCE/PEI_p), se realizó también adicionando 20 µL de disolución 1.0 mg/mL de PEI (preparada en 50/50 v/v etanol/agua), dejando secar también por 40 minutos.

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en celdas cilíndricas de vidrio. Los electrodos fueron: de referencia Ag/AgCl, 3M NaCl; auxiliar, un alambre de platino y de trabajo, de carbono vítreo.

Las soluciones se prepararon con agua mili-Q. Las mediciones se realizaron en potencióstato BioLogic y BAS-Epsilon, empleando técnicas de voltamperometría cíclica, amperometría y voltamperometría de pulso diferencial

Resultados

Los resultados de las propiedades texturales se muestran en la Tabla 1, así como el área superficial y el volumen específico de poros. Confirmando que las propiedades son comparables e inclusive mejores que un material de carbón comercial YP-50F (Karamanova et al., 2023).

Tabla 1. Valores de área superficial y volumen específico de poros

		Unidades
Densidad de envoltura	0.1392	g/cm ³
porosidad	93	%
Volumen específico de poros	6.66	cm ³ /g
Área superficial BET	204	m ² /g

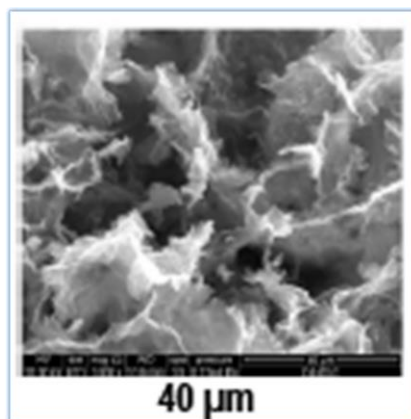
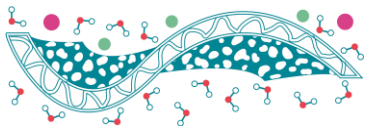


Figura 1. Fotografía obtenida de microscopía electrónica de barrido (SEM) del aerogel sintetizado GA-C obtenido usando el proceso sol-gel en este trabajo.

El AG-C se caracterizó mediante SEM (Figura 1). Como se puede observar muestra cierta rugosidad y porosidad. Esta característica presente podría ser la causante de su reactividad.

Se emplearon dos distintas membranas poliméricas para realizar la dispersión del AG-C. Las dispersiones AG-C-PEI_p y AG-C-PEI_i, se inmovilizaron sobre la superficie del electrodo en la cuantificación de una disolución de AA 1×10^{-3} M para elegir la mejor.

La Figura 2, muestra los voltamperogramas obtenidos para AA (1×10^{-3} M) sobre GCE en las dos distintas dispersiones AG-C-PEI_p y AG-C-PEI_i. Se obtuvo un pico de oxidación a un potencial de (0.000 ± 0.005) V con una intensidad de corriente de (18 ± 1) mA para el electrodo identificado como GCE/AG-C-PEI_p (línea roja) y también para el electrodo GCE/AG-C-PEI_i (línea negra) se obtuvo una señal de oxidación ancha a un potencial de (0.75 ± 0.20) con una intensidad de corriente de (9 ± 2) mA. Es muy conocido que el potencial de oxidación del AA sobre la superficie de GCE aparece a un potencial de 0.400 V (Gutiérrez et al., 2024; Zhang et al., 2012); por tanto, existe una disminución de potencial, de 0.400V comparando GCE vs GCE/AG-C-PEI_p para la oxidación de AA. De acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 2, se eligió la dispersión AG-C-PEI_p para continuar con la optimización de la dispersión.

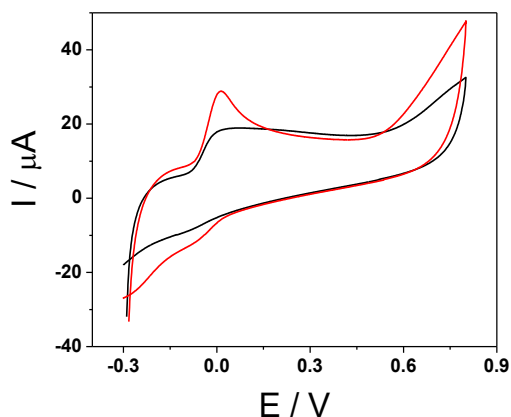


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de AA (1×10^{-3} M) para un electrodo de GCE modificado con (rojo) AG-C-PEI_p y negro AG-C-PEI_i, en “buffer” fosfatos pH 7.40, a una velocidad de 0.050 V s^{-1} .

La dispersión de AG-C-PEI_p se obtiene “dispersando” 1.0 mg de AG-C en 1.0 mL de una disolución de PEI 1.0 mg/mL (preparada en 1 mL de una mezcla de etanol/agua (50/50, v/v)). Se usó un tiempo de sonicado de 15 minutos para la preparación de esta dispersión. Se colocaron 20 mL de cada dispersión de AG-C-PEI_p sobre la superficie de GCE pulido y se dejó el electrodo a temperatura ambiente hasta evaporar el solvente (aproximadamente 50 minutos). Se evaluó el efecto que tiene la cantidad de AG-C sobre la dispersión AG-C/PEI_p, en su respuesta electrocatalítica hacia AA.

Influencia de la Concentración de AG-C en las dispersiones

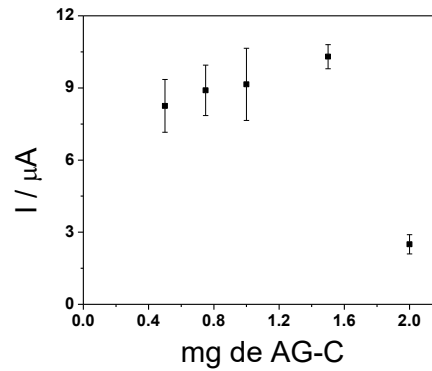
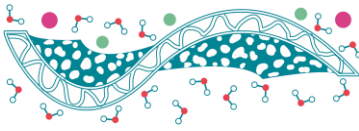


Figura 3. Corrientes de oxidación de AA ($5 \times 10^{-4}\text{M}$), obtenidas a partir de los voltamperogramas cíclicos sobre GCE/AG-C-PEI para un electrodo de GCE modificado, en “buffer” fosfatos pH 7.40, a una velocidad de 0.050Vs^{-1} .

De acuerdo a la Figura 3, se observa un incremento de la respuesta de corriente de oxidación de AA, pero también se observa un incremento en la incertidumbre, entre 5 y 7 mg de AG-C, llegando al máximo con 1.5mg de AG-C y la respuesta disminuye cuando se incrementa la concentración a 2mg de AG-C. La dispersión óptima se obtuvo con 1.5mg de AG-C en 1 mL de una disolución de PEI_p (1mg PEI en 1mL de una mezcla Etanol-Agua (1:1)).

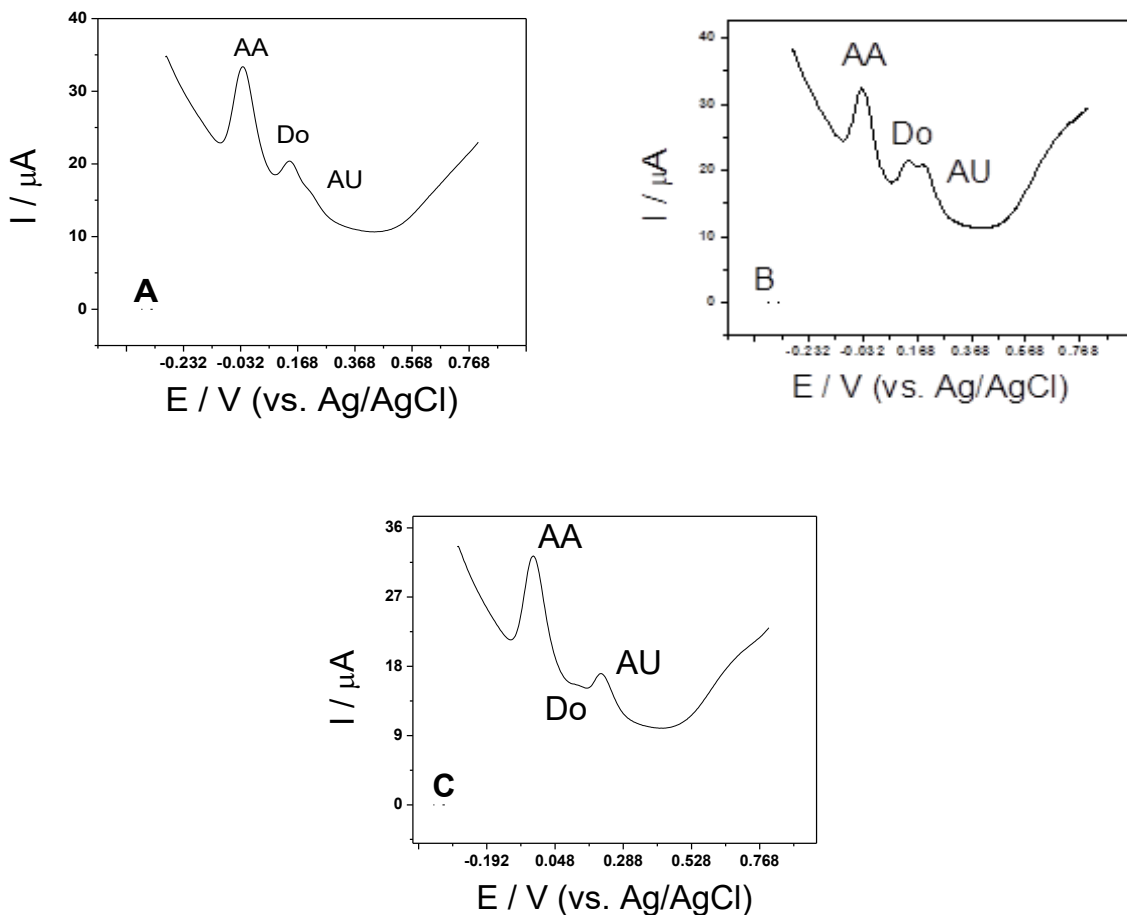
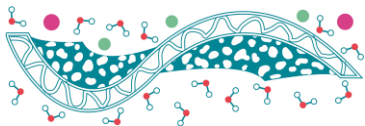


Figura 4. Voltamperogramas de pulso diferencial sobre GCE/AG-C-PEI_p, para la oxidación de: A) AA ($1 \times 10^{-3}\text{M}$), Do ($5 \times 10^{-5}\text{M}$) y AU ($5 \times 10^{-5}\text{M}$), B) AA ($1 \times 10^{-3}\text{M}$), Do ($5 \times 10^{-5}\text{M}$), AU ($15 \times 10^{-5}\text{M}$) y C) AA ($1 \times 10^{-3}\text{M}$), Do ($1 \times 10^{-5}\text{M}$) y AU ($15 \times 10^{-5}\text{M}$) en “buffer” fosfatos pH 7.4 a 0.050Vs^{-1} .



Se realizaron experimentos por voltametría de pulso diferencial para obtener una mejor definición en la señal de la respuesta electroquímica de los analitos en cuestión AA, DA y AU. En la Figura 4 (A), se obtiene la respuesta para AA ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), DA ($5 \times 10^{-5} \text{M}$) y AU ($5 \times 10^{-5} \text{M}$), sobre el electrodo GCE/AG-C-PEI_p, donde se puede notar una competencia en la respuesta electroquímica para DA y AU, ya que se encuentran en un potencial de oxidación muy cercano. Se varió la concentración de ambos analitos, para tratar de separar esos picos. En la Figura 4(B), AA ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), DA ($5 \times 10^{-5} \text{M}$), AU ($15 \times 10^{-5} \text{M}$), se incrementó la concentración de AU 3 veces de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ a $15 \times 10^{-5} \text{M}$, y se puede observar un incremento en la señal de AU, pero sin lograr una clara definición de los picos de DA y AU. Y en la Figura En la Figura 4(C), se disminuyó 5 veces la concentración de DA, de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ a $1 \times 10^{-5} \text{M}$, obteniendo una señal muy pequeña para la DA.

Se logró la separación de picos de oxidación de AA y AU, como se puede observar es muy alta la concentración de DA que podría causar interferencia al realizar la determinación de AU.

Finalmente se realizaron las curvas de calibrado de AA, en presencia de AU; la curva de calibrado de AU en presencia de AA y la curva de calibrado de AU en presencia de DA. (datos no mostrados)

El uso de electrodos de GCE modificados con la dispersión AG-C-PEI_p permitió la la cuantificación de AU en presencia de un exceso de AA y Viceversa; así como la determinación de AU en presencia de DA.

Conclusiones

Se obtuvo una dispersión óptima en las siguientes condiciones: 1.5mg de AG-C disperso en 1mL de PEI_p con una concentración de 1mg/mL en una mezcla de etanol:H₂O en una proporción (1:1)(v/v).

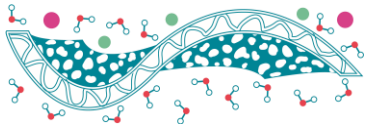
La plataforma desarrollada representa una potencial alternativa para al desarrollo de diferentes sensores electroquímicos en la cuantificación de AA, DA y AU.

Agradecimientos

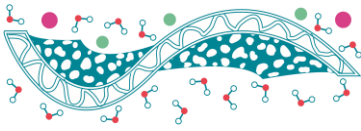
A.G. (46732) agradece a CONAHCyT por el apoyo mediante la beca otorgada

Referencias

- Arrigoni, O., & De Tullio, M. C. (2002). Ascorbic acid: Much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1569(1–3), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0304-4165\(01\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4165(01)00235-5)
- Feng, S., Yu, L., Yan, M., Ye, J., Huang, J., & Yang, X. (2021). Holey nitrogen-doped graphene aerogel for simultaneously electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Talanta*, 224, 121851. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121851>
- Fukuda, T., Muguruma, H., Iwasa, H., Tanaka, T., Hiratsuka, A., Shimizu, T., Tsuji, K., & Kishimoto, T. (2020). Electrochemical determination of uric acid in urine and serum with uricase/carbon nanotube/carboxymethylcellulose electrode. *Analytical Biochemistry*, 590, 113533. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113533>
- Gutiérrez, A., Ramírez-Ledesma, M. G., Rivas, G. A., Luna-Bárceñas, G., Escalona-Villalpando, R. A., & Ledesma-García, J. (2024). Development of an electrochemical sensor for the quantification of ascorbic acid and acetaminophen in pharmaceutical samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 249, 116334. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2024.116334>
- Karamanova, B., Mladenova, E., Thomas, M., Rey-Raap, N., Arenillas, A., Lufrano, F., & Stoyanova, A. (2023). Electrochemical Performance of Symmetric Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Xerogel Electrodes and Solid Polymer Electrolytes. *Gels*, 9(12), 983. <https://doi.org/10.3390/gels9120983>
- Liu, Y., Liu, Z., Zhou, Y., & Tian, Y. (2023). Implantable Electrochemical Sensors for Brain Research. *JACS Au*, 3(6), 1572–1582. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00200>



- Liu, Y., Zhao, P., Liang, Y., Chen, Y., Pu, J., Wu, J., Yang, Y., Ma, Y., Huang, Z., Luo, H., Huo, D., & Hou, C. (2023). Single-atom nanozymes Co–N–C as an electrochemical sensor for detection of bioactive molecules. *Talanta*, 254, 124171. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124171>
- Qiao, F., Wang, X., Han, Y., Kang, Y., & Yan, H. (2023). Preparation of poly (methacrylic acid)/graphene oxide aerogel as solid-phase extraction adsorbent for extraction and determination of dopamine and tyrosine in urine of patients with depression. *Analytica Chimica Acta*, 1269, 341404. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341404>
- Tu, Z., Yang, J., & Fan, C. (2024). The role of different nutrients in the prevention and treatment of cardiovascular diseases. *Frontiers in Immunology*, 15, 1393378. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2024.1393378>
- Wightman, R. M., May, L. J., & Michael, A. C. (1988). Detection of dopamine dynamics in the brain. *Analytical Chemistry*, 60(13), 769A-779A. <https://doi.org/10.1021/ac00164a001>
- Wu, Y., An, C., Guo, Y., Zong, Y., Jiang, N., Zheng, Q., & Yu, Z.-Z. (2024). Highly Aligned Graphene Aerogels for Multifunctional Composites. *Nano-Micro Letters*, 16(1), 118. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01357-w>
- Zhang, W., Chai, Y., Yuan, R., Chen, S., Han, J., & Yuan, D. (2012). Facile synthesis of graphene hybrid tube-like structure for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan. *Analytica Chimica Acta*, 756, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.10.044>



Desarrollo de un biosensor de cloruros utilizando nanopartículas de plata y una membrana controladora de difusión

B.A. García Gallegos¹, L. G. Arriaga Hurtado², J. Ledesma García¹, R.A. Escalona Villalpando^{1*}

¹División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010, Santiago de Querétaro, México

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703, Querétaro, México

* E-mail: ricardo.escalona@uaq.edu.mx

Palabras clave: sensor; nanopartículas; plata; membrana

Introducción

La nanotecnología es un campo multidisciplinario que se enfoca en la manipulación de la materia para la formación de nanomateriales o nanoestructura, en escalas de 1 a 100 nm. Los nanomateriales se han ido utilizando en el campo de los sensores con la finalidad de hacer que estos tengan menor costo y mayor efectividad, dar mayor selectividad y eficiencia (Ke, 2020). Dentro los materiales más reportados, los nanomateriales a base de nanopartículas de plata (AgNPs), se muestran como uno de los materiales más versátiles, esto debido a que son muy estudiadas, a la par que pueden ser producidas en diferentes maneras con buena relación costo-efectividad, además de que estas nanopartículas se mantienen sus propiedades fisicoquímicas con buena estabilidad a temperatura ambiente (Ivanišević, 2023). Una propuesta donde se hace uso de la nanotecnología en sensores para la detección de cloruros con el uso de nanomateriales y nanoestructuras a base de plata, pues este metal es un candidato ideal para la detección de iones de cloruro, debido a que la detección depende del equilibrio que exista entre los aniones de plata (Ag⁻) y cloro (Cl⁻) con el cloruro de plata (D. H. Choi et al., 2017) (esto gracias a la relación $AgCl(s) \rightarrow e^- \leftrightarrow Cl^- + Ag(s)$) lo que permite la utilización de electrodos de cloruro de plata, o algún electrodo modificado que ocupe plata, para lograr la medición del anión.

Cabe mencionar que el uso de la nanotecnología ha impulsado a que estos sensores se desarrollen bajo la tendencia de con propiedades de flexibilidad y miniaturizados, esto como una forma de cubrir ámbitos como monitoreo de la salud, monitoreo deportivo, uso en robots o generar dispositivos portables interactivos (Wu et al., 2020).

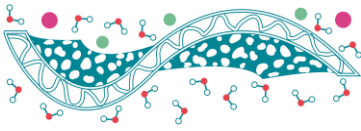
Sensores de cloruros

El funcionamiento de estos los sensores de AgNPs puede ser por técnicas electroquímicas, la cual es mediante mediciones potenciométricas con el uso de electrodos selectivos de iones (H. G. Choi & Laibinis, 2004). Estos sensores normalmente incluyen dos electrodos conocidos como el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo; el electrodo de referencia suele estar alejado de la zona de medición y su finalidad es tener un valor conocido de potencial constante, mientras que el electrodo de trabajo se encuentra en la zona de medición sirviendo de elemento de transducción para la reacción que se lleve a cabo (Grieshaber et al., 2008). En este sistema, las fuerzas electromotrices (FEM) son generadas por la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo y del electrodo de referencia, las cuales son medidas y cuantificadas mediante una relación logarítmica que permite conocer la concentración del ion (Ke, 2020).

Un ejemplo de estos usos se muestra en el trabajo de Choi y colaboradores, quienes han reportado un sensor de cloruros potenciométrico, implementando películas delgadas de cloruro de plata en un sustrato de PET, de tal manera que este pueda otorgar, además de la flexibilidad, comodidad y practicidad para llevarse en el cuerpo humano (D. H. Choi et al., 2017).

Ecuación de Nernst

El funcionamiento de los biosensores potenciométricos se puede entender mediante el concepto de la celda electroquímica y la ecuación de Nernst, ya que, con estos, se puede obtener una expresión para relacionar el potencial de los electrodos y las actividades de las especies químicas para una reacción electroquímica.



Siguiendo los pasos en capítulo 17 del libro de fisicoquímica de Castellan (1983), para una reacción química cualquiera, la energía de Gibbs se escribe como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

donde Q es el coeficiente de las actividades químicas. Es importante mencionar que la FEM de una celda electroquímica es equivalente a E , la cual depende de la corriente en un circuito externo. La FEM se puede relacionar con la ecuación anterior considerando:

$$nFE_{rev} = -\Delta G$$

donde E_{rev} hace referencia al potencial reversible de la celda, n hace referencia a la cantidad de electrones involucrados en la reacción de un sistema electroquímico y F es la constante de Faraday. La FEM de la celda es por lo tanto una propiedad intensiva del sistema; no depende del tamaño de la celda ni de los coeficientes elegidos para equilibrar la ecuación química de la reacción de la celda. Es importante considerar que si ΔG es negativo, E es positivo, de esta manera se tiene:

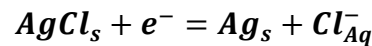
$$-nFE = \Delta G^\circ$$

Introduciendo este término en la ecuación de la energía de Gibbs y dividiendo entre $-nF$, se obtiene

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

La expresión anterior es conocida como la ecuación de Nernst, la cual relaciona el proceso redox y el potencial dando flujo de corriente cero.

La utilidad de esta ecuación en los sensores se puede ver en los electrodos de AgCl. En estos electrodos se considera la siguiente reacción electroquímica:



la ecuación de Nernst para estos electrodos se puede escribir como:

$$E = E^\circ_{AgCl} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl}}$$

Sin embargo, la actividad de una especie iónica es igual al producto de su concentración y de su coeficiente de actividad (Cranny et al., 2011). Por lo tanto, la ecuación anterior puede ser reescrita como:

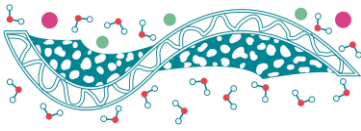
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|AgCl|}{|AgCl||Cl^-|}$$

Debido a que el cloruro de plata es una sal escasamente soluble, idealmente su concentración debería permanecer constante en medios acuosos. Asimismo, la concentración de plata también debe permanecer constante ya que se encuentra en una fase sólida. Por lo tanto, la relación de las concentraciones de cloruro de plata a plata, “ k ”, debe permanecer constante (Cranny et al., 2011). Esto permite escribir la ecuación de Nernst como:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k}{|Cl^-|}$$

La ecuación anterior puede ser simplificada aplicando las propiedades de los logaritmos y haciendo el logaritmo en base 10, de esta manera se obtiene:

$$E = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{nF} \cdot (\ln k - \ln |Cl^-|)$$



En ambos casos se tiene una relación logarítmica. Cabe aclarar que en este caso el coeficiente de las concentraciones “k”, puede ser simplificado a 1 siguiendo las propiedades del logaritmo, por lo tanto, la ecuación de Nernst obtenida también puede ser escrita como

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln |Cl^{-}|$$
$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \ln |Cl^{-}|$$

Donde E° tomaría un valor de 0.22 V, la constante de los gases R es igual a 8.31 J/K mol, el valor de $n = 1$ es tomado de la reacción electroquímica del electrodo de AgCl y la constante de Faraday $F = 96485$ C/mol (Cranny et al., 2011). Esta ecuación permitiría entonces relacionar el potencial de los electrodos con la actividad química de especies como el ion cloruro (Grimnes & Martinsen, 2015).

Uso de membranas

Con base a los avances e implementación de sensores flexibles, los materiales de membrana han despertado un amplio interés entre los investigadores para generar sensores pequeños o como elemento flexible, específicamente, las membranas a base de celulosa son de gran interés, pues estas poseen una serie de ventajas, eficientando los mecanismos que se aplican en los campos de detección a través de su uso con nanomateriales (Fan et al., 2020).

Un ejemplo de esto se encuentra en la detección de los iones cloruro en entornos de construcción. Xiao y colaboradores reportan un sensor dopado con nanopartículas de sílica el cual se encuentra cubierto por una película delgada de acetato de celulosa. Esta cubierta tuvo un impacto significativo en su respuesta, haciendo que este sistema fuera más selectivo para la detección de iones cloruro en soluciones de KCl, por lo que espera que esta mejora con una membrana a base de celulosa ayude a la identificación de los iones en construcciones (Xiao et al., 2019).

Materiales y Métodos

Materiales

Reactivos

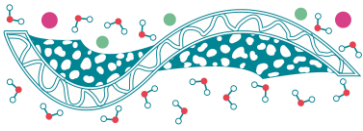
Papel de carbón Toray® y Sigracet® de forma comercial de Fuel cell. Tinta de nanopartículas de plata Sigma Aldrich. Resina epóxica comercial. Agar, hidroxifenil celulosa (HFC), cloruro férrico ($FeCl_3$), cloruro de potasio (KCl). Acetato de sodio (Sigma Aldrich). Ácido acético glacial (Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (Sigma Aldrich), agua desionizada.

Soluciones

Para el estudio de los electrodos de plata como trabajo y referencia se prepararon diferentes soluciones. Solución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Se pesaron 6.75 g de $FeCl_3$ y se disolvieron en 25 mL de agua desionizada dentro del matraz Erlenmeyer. Solución 1M de KCl: Haciendo uso de la ecuación más empleada para la molaridad, se disolvieron 0.75 g de KCl en 10 mL de agua desionizada. Membrana de hidroxifenil celulosa 3%: Dentro de un tubo Eppendorf se disolvieron 120 mg de HFC en 4 mL de agua desionizada. Agar al 4%: Pesar 0.04 g de Agar y disolver en caliente en 1 mL de la solución 1M de KCl.

Electrodos de trabajo

Son los elementos construidos como medio de detección de cloruros. Estos electrodos están soportados en una base de papel carbon Toray®. En ambos casos se cortaron trozos de 3 x 0.3 cm, depositando 1 ul de nanopartículas de plata en un área de 0.3 x 0.5 cm en uno de los extremos del papel cortado, dejando secar a temperatura ambiente por 24 horas. Una vez secos, estos electrodos se cubrió la zona de nanopartículas con una capa de membrana, depositada con uso de una punta de micropipeta, dejando secar por 10 minutos.



Electrodos de referencia

Elementos contruidos que buscan mantener un valor de potencial constante en el sistema. Estos electrodos fueron contruidos sobre trozos de papel carbon Toray® de 3 x 0.3 cm, limitando un área de 0.5 x 0.3 cm en uno de los extremos. En esta área se depositaron 3 uL de tinta de nanopartículas, dejando secar a temperatura ambiente por 24 h. A estos electrodos se les añadió 5 µL de solución de FeCl₃ dejando secar nuevamente por 24 h. Una vez secos, se pegaron en mica plástica mediante una cinta dejando un espacio de 3 x 1 cm en el área de deposición de los electrodos. Pasado este tiempo se añadieron 30 µL de Agar, depositándolo hasta cubrir la zona de nanopartículas, dejando secar por 40 minutos para aislar el sistema con una capa de resina epoxica, nuevamente se deja secar a temperatura ambiente por 24 horas.

Evaluación.

Mediante técnica de potencial de circuito abierto se obtuvo la respuesta del cambio de potencial referente al tiempo. Para ello, se hicieron adiciones de solución de KCl 1M a diferentes volúmenes en uL utilizando un electrodo de trabajo de la nano tinta contra un electrodo de referencia comercial y preparado, respectivamente. Estas pruebas se hicieron depositando 5 mL de solución buffer en un vaso de precipitado, colocando los electrodos de trabajo y referencia en una posición céntrica sin tocar el fondo o paredes del vaso.

Resultados y Discusiones

Sistema de electrodos sobre papel toray

Electrodos de trabajo

Como se mencionó en la parte de la construcción de ambos electrodos hay similitudes en cuanto a las dimensiones del propio electrodo como de la zona de deposición. Para el caso de los electrodos de papel carbon Toray, estos adquirieron un color dorado al momento de secar, esto se presentó en un inicio para los electrodos de trabajo y de referencia con este papel, independientemente de la cantidad de nanotinta empleada. Específicamente, los electrodos de trabajo con papel toray®, adquirieron un color morado opaco después de los 10 minutos de secado, como se muestra en la Figura 1 a y b.

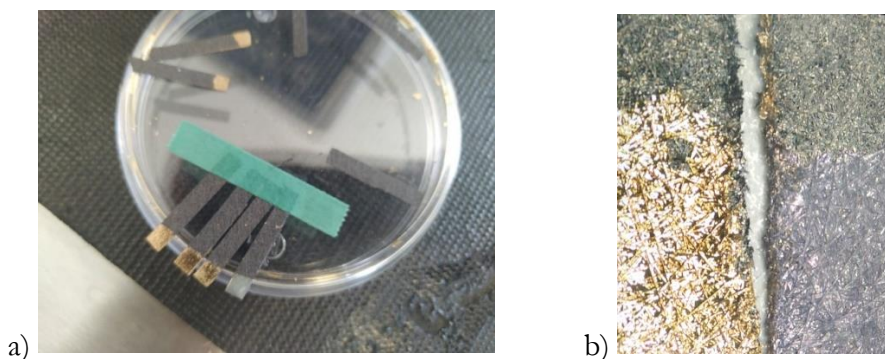


Figura 1. a) electrodos depositados. b) Comparativa de electrodos secos a 10 minutos.

Evaluación del sistema con referencia comercial

El uso de la membrana de hidroxifenil celulosa se debe al desprendimiento del material del electrodo de trabajo. Esto se puede ver en la Figura 2 a, cuyo desprendimiento de material hace que la solución adquiera un color gris y al finalizar la prueba, queden restos de sedimentos de la nanotinta en el fondo del recipiente. Este desprendimiento es crucial para la evaluación y caracterización del sistema, pues esta afecta a la respuesta obtenida por el sistema (Figura 2b); a pesar de que este sistema muestra en un inicio cambios de potencial decrecientes con el aumento de la concentración, como se indicó con la ecuación de Nernst obtenida para este sistema) la respuesta no decrece totalmente, manteniendo potenciales constantes al minuto de la respuesta del sistema, invalidando el sistema en base a la ecuación de Nernst.

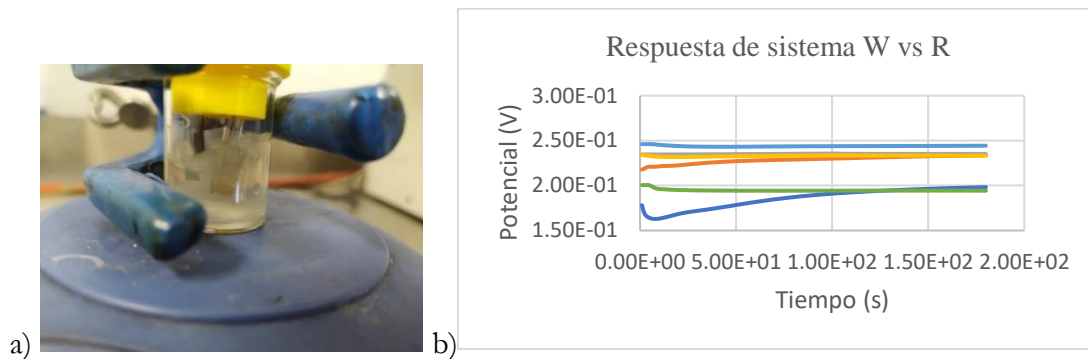
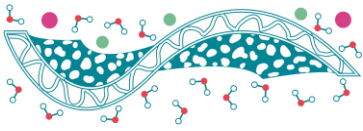


Figura 2. a) Desprendimiento de material. b) grafica de sistema con desprendimiento a diferentes concentraciones.

Sin embargo, la adición de la membrana de hidroxifenil celulosa evita que el material se desprenda de la superficie del papel. Esto no solo se muestra como un cambio visible, pues a nivel de respuesta se obtuvo una mejora, teniendo un sistema con respuestas más estables a cada cambio de concentración conforme el paso del tiempo. La Figura 3 a permite entender que la membrana ayuda al sistema a estabilizar y no limita la difusión de los iones cloruro al momento de hacer las adiciones de KCl. La grafica de la figura anterior permite construir de forma efectiva una curva de calibración con el logaritmo de la concentración de las adiciones contra el potencial.

La Figura 3 b nos permite establecer los parámetros de sensibilidad del sistema, al considerarse una temperatura de 298K. En adición, una vez que el sistema fue retirado, el electrodo una vez seco mantiene la coloración morada, sin embargo, se muestra un decaimiento en el brillo y la intensidad el electrodo en la zona de trabajo, sin mostrar desprendimiento de material, lo cual permite que el electrodo de trabajo pueda ser reutilizado.

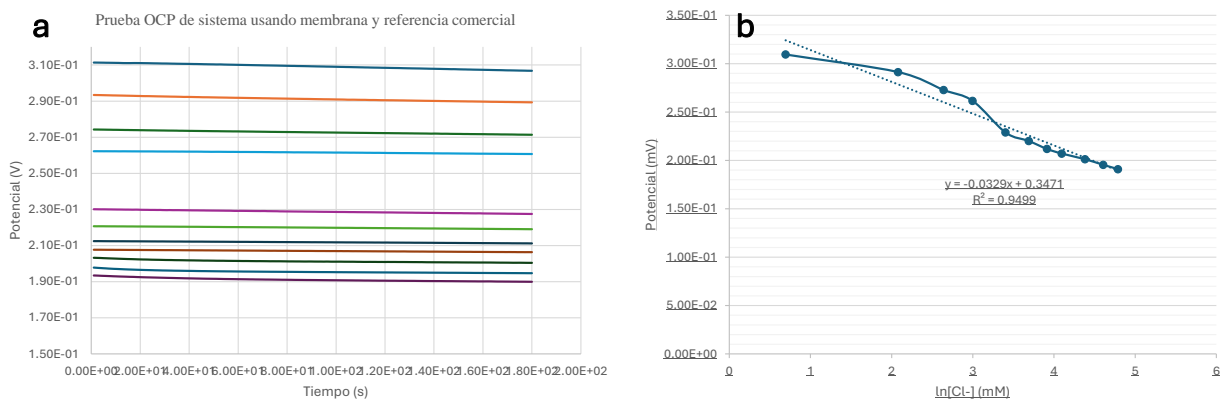
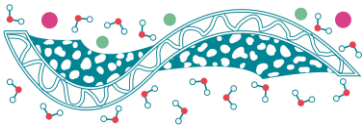


Figura 3. a) Respuestas amperométricas y b) curva de calibración logarítmica.

Referencia preparada

Con la finalidad de mejorar la respuesta del sistema se preparó una referencia con el uso de nanopartículas de plata en base a lo establecido en la metodología. De la Figura 4 a se puede apreciar que la zona de trabajo queda cubierta por una capa gruesa de resina epoxica. Este sistema adquiere una coloración amarilla-marrón al momento de secar, sin embargo, esta coloración se debió a que la referencia al momento de secar se mantiene hidratada, sin embargo, al secar y deshidratarse esta adquiere un color amarillento o totalmente transparente. Estas referencias fueron nuevamente evaluadas bajo la técnica de potencial a circuito abierto, haciendo adiciones a diferentes concentraciones de cloruros dejando correr la prueba por 3 minutos por cada adición. La curva de calibración de este sistema se muestra en la Figura 4 b. En este caso la sensibilidad del sistema es parecido en comparación a un sistema a temperatura ambiente, donde el coeficiente RT/nF es de



0.025, el cual en nuestro sistema es de 0.027 manteniendo un valor similar. Este mejora en la sensibilidad se puede ver atribuida a los siguientes factores: el electrodo de trabajo al estar recubierto de una capa de membrana de hidroxifenil celulosa evita el desprendimiento del material, manteniendo una mejor respuesta, debido a una mejor reacción por la fijación de la plata a la superficie del material; la referencia al estar construida con nanopartículas y una capa de resina mejora la difusión de los iones cloruro a la superficie, manteniendo una respuesta estable por la misma estabilidad de la nanopartícula.

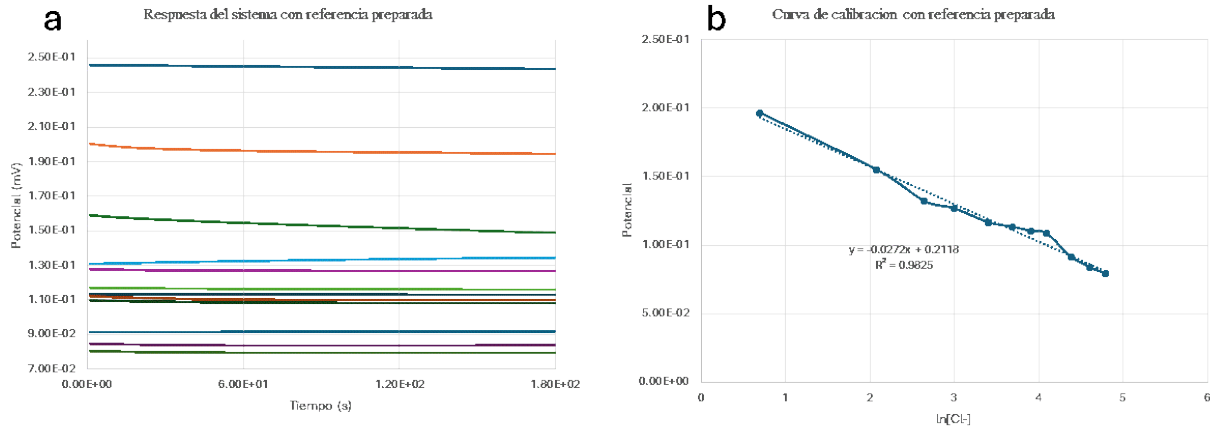


Figura 4. a) Respuesta con referencia preparada, b) Respuesta de logaritmo de concentración de cloruros vs tiempo

Electrodo en papel sigracett

Como se mencionó anteriormente, parte de la tendencia en el desarrollo de sensores es la posibilidad de brindarles de flexibilidad. Aunque el papel Toray es ligeramente flexible, este es demasiado frágil, por lo tanto, se decidió probar con papel Sigracett como sustrato para la construcción de los electrodos, manteniendo la conductividad y brindando mayor flexibilidad. Para poder validar el uso del papel Sigracett, siguiendo los pasos descritos en la metodología, inicialmente se construyeron electrodos de trabajo con la misma tinta de nanopartículas, añadiendo una capa de membrana para la mejora de la respuesta y evitar el desprendimiento del material.

Como se puede apreciar en estas imágenes, al momento de la deposición de la tinta, esta mantiene un color gris en la superficie, mostrando zonas en negro. Esto es debido a que el papel Sigracett es más poroso en comparación al papel Toray, siendo que en el secado de la tinta y después de la aplicación de la membrana, el electrodo adquiere los mismos tonos de color con mayor opacidad, manteniendo las zonas negras. Dado que este electrodo mantiene características bastantes similares al electrodo de trabajo con papel Toray se hizo una prueba a potencial con circuito abierto, haciendo adiciones de cloruros a diferentes concentraciones por tiempos de 3 minutos contra un electrodo de referencia comercial Ag/AgCl.

La respuesta de este sistema se puede apreciar en la Figura 5a. Este sistema muestra que al inicio las caídas de potencial son grandes, iniciando en un punto de 0.30 V, siendo las primeras 4 adiciones las que presentan mayor diferencia entre sus caídas, en este caso, cayendo hasta 0.18V, donde a partir de este valor, las caídas de potencial con el aumento de la concentración se reducen, indicando la saturación del sistema a altas concentraciones. De la Figura 5b, se entiende que, pese al sistema esta alcanzando un punto de saturación a altas concentraciones, el comportamiento que tiene al hacer la grafica de potencial contra tiempo muestra una caída en forma logarítmica, lo que significa que el sistema cumple con la ecuación de Nernst, siendo viable el uso de papel sigracett.

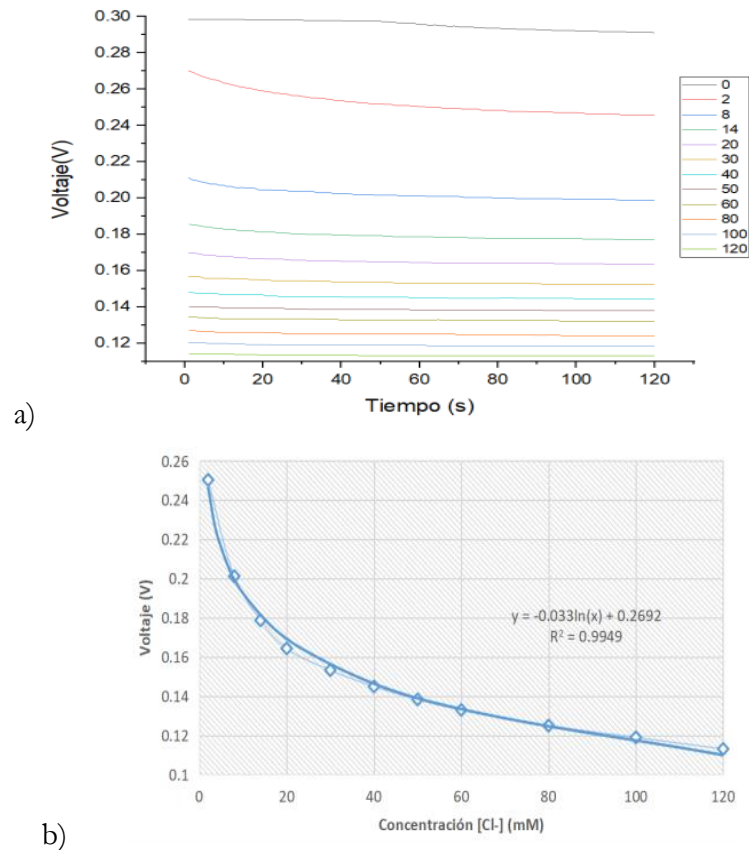
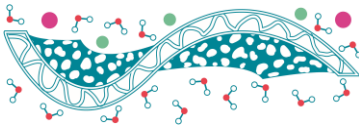


Figura 5. a) gráfica de la respuesta de cloruros a diferentes concentraciones b) gráfica de concentración vs tiempo

Conclusiones

Con este trabajo se ha validado el uso de electrodos de plata para el desarrollo de sensores, en este caso de cloruros, utilizando nanopartículas. Sin embargo, debido a la búsqueda del desarrollo de dispositivos pequeños y flexibles, el uso de materiales adecuados como el papel Sigracett se ven prometedores, en adición, el uso de membranas de hidroxifenil celulosa se ven como una opción para mejorar la estabilidad y la respuesta del sistema, evitando el desprendimiento del material sin la necesidad de generar una capa de un espesor considerable, lo que permite su utilización para dispositivos miniaturizados.

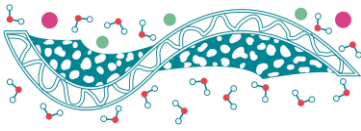
En adición, estos sistemas muestran una respuesta rápida y estable en tiempos de operación de 3 minutos. Tomado el tiempo $t = 60$ segundos como referencia ante una relativa estabilidad entre lecturas y sistemas, se graficaron las concentraciones predefinidas contra su potencial registrado; con lo cual se extrajo una ecuación logarítmica que relaciona ambos valores con la ecuación de Nernst, mostrando que el dispositivo tiene comportamiento electroquímico válido para la construcción de un sensor.

Agradecimientos

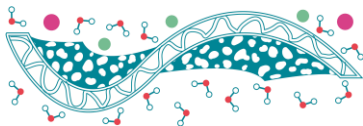
Los autores agradecen al proyecto FOPER FIN-2023-FIN03361 por su apoyo

Referencias

- Choi, D. H., Li, Y., Cutting, G. R., & Searson, P. C. (2017). A wearable potentiometric sensor with integrated salt bridge for sweat chloride measurement. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 250, 673–678. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.129>



- Choi, H. G., & Laibinis, P. E. (2004). Electrochemical detection of chloride by underpotentially deposited silver films on polycrystalline gold. *Analytical Chemistry*, 76(19), 5911–5917. <https://doi.org/10.1021/ac0497555>
- Cranny, A., Harris, N. R., Nie, M., Wharton, J. A., Wood, R. J. K., & Stokes, K. R. (2011). Screen-printed potentiometric Ag/AgCl chloride sensors: Lifetime performance and their use in soil salt measurements. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 169(2), 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.01.016>
- Fan, J., Zhang, S., Li, F., Yang, Y., & Du, M. (2020). Recent advances in cellulose-based membranes for their sensing applications. In *Cellulose* (Vol. 27, Issue 16, pp. 9157–9179). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03445-7>
- Grieshaber, D., Mackenzie, R., Vörös, J., & Reimhult, E. (2008). Electrochemical Biosensors-Sensor Principles and Architectures. *Sensors*, 8, 1400–1458. www.mdpi.org/sensors
- Grimnes, S., & Martinsen, Ø. G. (2015). Electrodes. In *Bioimpedance and Bioelectricity Basics* (pp. 179–254). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411470-8.00007-6>
- Ivanišević, I. (2023). The Role of Silver Nanoparticles in Electrochemical Sensors for Aquatic Environmental Analysis. *Sensors*, 23(7), 3692. <https://doi.org/10.3390/s23073692>
- Ke, X. (2020). Micro-fabricated electrochemical chloride ion sensors: From the present to the future. In *Talanta* (Vol. 211). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120734>
- Wu, J., Li, H., Lai, X., Chen, Z., & Zeng, X. (2020). Conductive and superhydrophobic F-rGO@CNTs/chitosan aerogel for piezoresistive pressure sensor. *Chemical Engineering Journal*, 386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123998>
- Xiao, W., Ding, L., He, J., & Huang, J. (2019). Preparation of lucigenin-doped silica nanoparticles and their application in fiber optic chloride ion sensor. *Optical Materials*, 98. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109467>



Caracterización fisicoquímica de alginato de calcio obtenido a partir de biomasa de alga parda

M. C. Chan, Chuc, M. A. Rosado, Mendoza, J. S. Novelo, Castilla, I. J. González, Chan.

¹ Laboratorio de Fisicoquímica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán

* E-mail: A20219519@alumnos.uady.mx

Palabras clave: Alginato de calcio; *Sargassum spp*; caracterización.

Introducción

Las algas pardas del género *Sargassum spp.* son macroalgas flotantes que se mueven con las corrientes marinas y crecen rápidamente debido a los nutrientes en la flora acuática. Estas algas son llevadas hacia las costas de México y el Caribe, afectando el medio ambiente, la economía y la sociedad debido a su proliferación excesiva, la cual está relacionada con el cambio climático. Esta proliferación impide el paso de la luz y reduce el oxígeno en el agua, afectando el hábitat de varias especies marinas (Castro, 2022). Las soluciones actuales están centradas en la recolección, que son inadecuadas y dañan los ecosistemas marinos. Se propone aprovechar el *Sargassum* explorando alternativas para su uso, ya que su pared celular está compuesta mayoritariamente del alginato de calcio, el cual, es un compuesto orgánico con potenciales aplicaciones en la industria alimentaria, biomédica, como material antibacteriano, biocombustible, absorbente de metales pesados, y para la elaboración de bioplásticos (Hurtado et al., 2020).

El presente trabajo pretende estudiar las propiedades fisicoquímicas del alginato de calcio y definir sus características morfológicas, estequiométricas y estructurales con el fin reducir la contaminación que causa su disposición y al mismo tiempo ampliar su uso en diversas áreas de interés.

Métodos

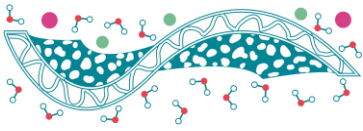
Materiales

Para el desarrollo de este proyecto se emplearon diversos materiales, entre los cuales destacan el mortero con pistilo, espátula acanalada, matraces volumétricos de 250 mL, 500 mL, vasos precipitados de 50 mL, 500 mL, matraz Kitasato de 250 mL, embudo de Büchner, filtros Whatman, crisoles y termómetros. Los equipos que se usaron fueron una balanza analítica, horno de aire, bomba al vacío, parrilla de calentamiento, horno de aire. Para la obtención del alginato de calcio se empleó etanol, ácido clorhídrico (HCl), cloruro de calcio (CaCl_2), hidróxido de sodio (NaOH), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), finalmente para la caracterización se empleó el espectrofotómetro por transformada de Fourier PERKIN ELMER FRONTIER MIR/NIR, el espectrofotómetro UV- Vis Jasco 750, para la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se utilizó el equipo K-alpha Thermo Scientific.

Métodos

Se realizó una visita a las costas de Progreso, Yucatán con el propósito de realizar un muestreo no probabilístico por conveniencia. Se tomó específicamente las algas pardas del género *Sargassum* de las especie *Fluitans* y *Natans*. Se realizó un pretratamiento para eliminar arena y otros agentes externos de las algas, aprovechando su capacidad de flotación. Luego, las algas se secaron en un horno a 70 °C durante 4 horas para eliminar la humedad y se trituraron para reducir su tamaño, posteriormente se ablandaron las algas con una solución 50:50 etanol-agua durante 12 horas, para eliminar los pigmentos que podrían interferir en la caracterización posterior. Para extraer el alginato de sodio, se ajustó el pH de las algas en varias etapas, incluyendo la adición de HCl y NaOH, y se sometió la mezcla a ebullición constante.

El alginato de sodio obtenido, que es soluble en agua, se convierte luego en alginato de calcio calentando la



solución y adicionando cloruro de calcio. Después se filtró, se secó y se obtuvo un polvo marrón. Este polvo se caracterizó utilizando diversas técnicas, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales, la espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) para medir la absorbancia y transmitancia, la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para analizar la composición química. Estas técnicas permiten un análisis exhaustivo de las propiedades del alginato de calcio obtenido.

Resultados

En la Figura 1, se observa el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Este tipo de análisis permite analizar la constitución de las moléculas que están presentes en la muestra, así como el tipo de enlace que presentan y la forma en la que vibran. Así, es posible ver que el grupo OH muestra una absorción en la banda que va de los 3500 a 3000 cm^{-1} , correspondiente a una vibración tipo stretching. Se observan bandas cercanas a los 2900 a 2850 cm^{-1} , las cuales pertenecen al grupo $-\text{CH}_2-$, de igual manera, se observa un pico aproximadamente entre los 950 a 880 cm^{-1} , el cual corresponde a los aminoácidos manurónico y gulurónico, que exhiben una vibración tipo stretching (Nastaj et al., 2016).

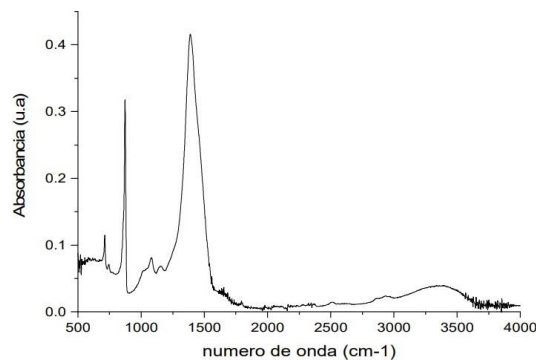


Figura 1. Espectro experimental de alginato de calcio de FTIR

En la Figura 2, se observa que el alginato tiene la propiedad de absorber radiación UV. En el caso particular del alginato de calcio se observó una caída fuerte de la absorbancia conforme la radiación alcanzaba el espectro visible de la luz. Esta absorción casi nula es un indicador de que el producto final tiene una baja coloración. Destaca también la presencia de picos en las longitudes de onda cercanas a 213 nm , los cuales pueden deberse a los cromóforos del polisacárido, es decir, dobles enlaces de grupos hidroxilo o carboxilo en sus moléculas.

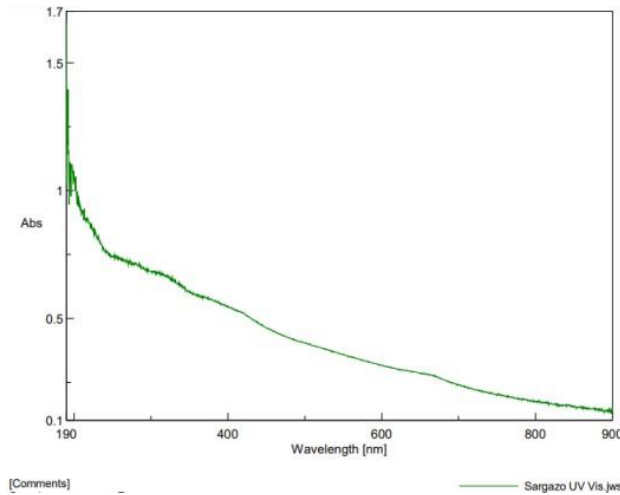
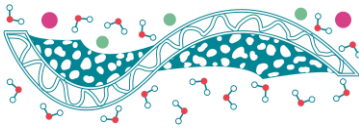


Figura 2. Espectro UV-Vis del alginato de calcio.

El análisis instrumental facilita la evaluación de la composición química de las muestras relacionando estos hallazgos con lo esperado en la molécula del alginato de calcio. A continuación, se presentarán los espectrogramas correspondientes:

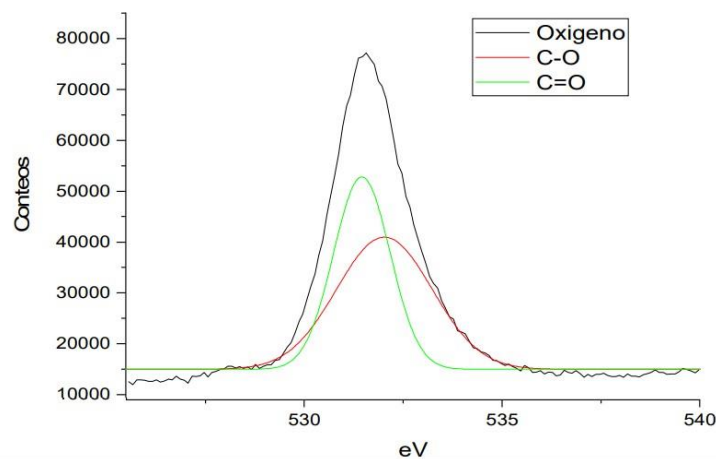


Figura 3. Espectrograma del oxígeno en la muestra.

En la Figura 3 se pueden observar la presencia las señales de enlaces C-O y C=O, característicos de polímeros basados en carbohidratos. Siendo que los enlaces C-O es el propio de los enlaces glucosídicos entre los monómeros constituyentes del polímero en este caso enlaces 1 – 4 y la señal C=O a los carbonilos contenidos dentro de la estructura de monosacáridos (Nohira et al., 2002).

En la Figura 4, presentada a continuación, se observa la consistencia entre los resultados del análisis para el oxígeno y carbono. Presentando también señales C-O y carbonilo (COOH). Además de presentar señales características para enlaces simples entre carbonos (C-C) los cuales forman mayoritariamente la estructura este material (Shchukarev & Korolkov, 2004).

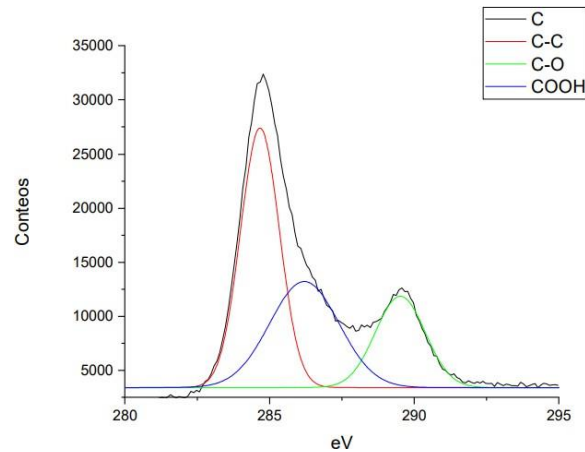
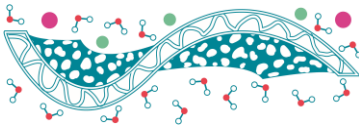


Figura 4. Espectrograma del carbono en la muestra.

En espectrograma siguiente, mostrado en la Figura 5, se aprecian las señales características para el calcio.

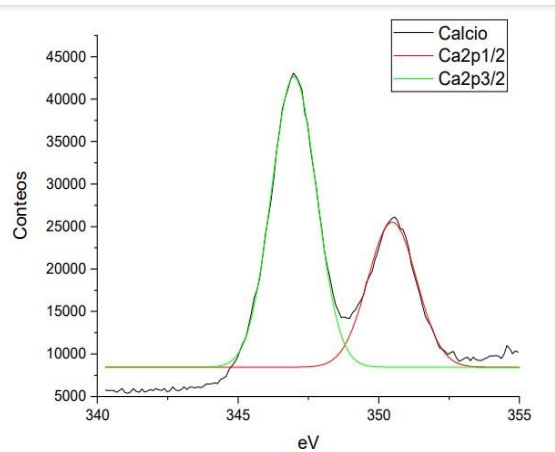


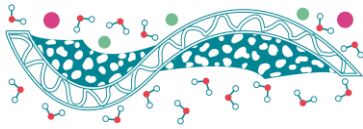
Figura 5. Espectrograma del calcio en la muestra.

Conclusiones

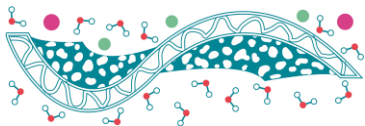
Se obtuvo alginato de calcio, el cual se extrajo de las algas pardas del género *sargassum spp.* Los análisis mediante FTIR, UV-Vis y XPS confirman la presencia y estructura molecular del alginato de calcio en la muestra. El FTIR muestra absorciones características de grupos funcionales como OH y CH, y aminoácidos como manurónico y gulurónico, propios de los polisacáridos. La espectroscopía UV-Vis indica baja absorción en el espectro visible, sugiriendo poca coloración del producto, y presenta picos en la región UV asociados con cromóforos. El XPS detecta enlaces C-O, C=O y C-C, característicos de polímeros de carbohidratos. En conjunto, estos resultados confirman la composición química y pureza del alginato de calcio.

Referencias

Castro, V. C. (2022). Gobernanza y Manejo de las Costas y Mares ante la Incertidumbre. [www.academia.edu](https://www.academia.edu/80404599/Gobernanza_y_Manejo_de_las_Costas_y_Mares_ante_la_Incertidumbre).
https://www.academia.edu/80404599/Gobernanza_y_Manejo_de_las_Costas_y_Mares_ante_la_Incertidumbre



- Hurtado, A., Selgas, R., & Aroca, Á. S. (2020). El alginato y sus inmensas aplicaciones industriales. *Nereis Interdisciplinary Ibero-American Journal Of Methods Modelling And Simulation*, 12, 137-149. https://doi.org/10.46583/nereis_2020.12.573
- Nastaj, J., Przewlocka, A., & Rajkowska-Myśliwiec, M. (2016). Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Polish Journal Of Chemical Technology*, 18(3), 81-87. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0052>
- Nohira, H., Tsai, W., Besling, W., Young, E., Petry, J., Conard, T., Vandervorst, W., De Gendt, S., Heyns, M., Maes, J., & Tuominen, M. (2002). Characterization of ALCVD-Al₂O₃ and ZrO₂ layer using X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 303(1), 83-87. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(02\)00970-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(02)00970-5)
- Shchukarev, A., & Korolkov, D. (2004). XPS Study of group IA carbonates. *Open Chemistry*, 2(2), 347-362. <https://doi.org/10.2478/bf02475578>



Degradación de acetaminofén empelando nanopartículas de óxido de zinc como catalizador.

M. Cuadra Solano*, I. J. González Chan, T. I. Coral Martínez, M. A. Arcadio Mendoza

Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán

* E-mail: A20223010@alumnos.uady.mx

Palabras clave: Acetaminofén; nanopartículas; fotodegradación; óxido de zinc.

Introducción

Los fármacos y sus metabolitos forman parte de los contaminantes emergentes, el acetaminofén (también conocido de forma genérica como paracetamol) es uno de los medicamentos analgésicos más usados y comercializados por países desarrollados (Alcantara & Sanchez, 2003), estudios han demostrado que solo el 10% de la dosis administrada a los pacientes es absorbida por el organismo, por lo que el 90% del medicamento y sus metabolitos son desechados a través de la orina y/o la excreción (Agencia española s.f). En los últimos años se ha logrado confirmar la presencia de ambos fármacos en varios cuerpos de agua en diversas partes del mundo, por lo que resulta de mucha relevancia su tratamiento y eliminación de dichas matrices (Universidad Autónoma de México s.f)

La nanotecnología es un área de estudio que ha cobrado mucha relevancia en la actualidad, debido a las diversas aplicaciones que tienen los materiales nanométricos como catalizadores en la remoción de contaminantes emergentes. (Marchlewicz & Wojcieszyska 2015). El presente trabajo tiene como objetivo determinar la capacidad de remoción de acetaminofén en matrices acuáticas por medio del uso de nanopartículas de ZnO a través de una reacción de fotocatalisis.

Métodos

Materiales y equipos.

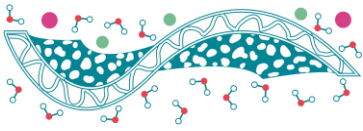
Para este proyecto fue necesario el uso de vasos de precipitados de 10, 60 y 100 mL, matraces aforados de 100 mL, microespátulas, agitadores magnéticos, celdas de cuarzo, estándar de acetaminofén Sigma-Aldrich A7085, perlas de hidróxido de sodio, baño de ultrasonido Branson Ultrasonic, espectrofotómetro Jasco V-750, placa de calentamiento con agitación IKA C-MAG HS 4, lámpara de luz ultravioleta entela Model UVGL – 58, caja negra. Las nanopartículas de ZnO fueron sintetizadas en el laboratorio de fisicoquímica de la facultad de la química de la UADY.

Métodos.

Se preparó una solución madre de 1000 ppm del estándar de acetaminofeno, disolviendo 0.1 g del fármaco y aforando a 100 mL con agua destilada. Para las pruebas de fotocatalisis se preparó una solución a 10 ppm tomando una alícuota de 1 mL y se aforó a 100 mL, se trasvasaron 25 mL de la solución a un vaso de precipitado de 100 mL, se taró en la balanza y se pesaron 0.025 g de las nanopartículas de ZnO, la solución se colocó sobre una placa de calentamiento con agitación dentro de una caja negra de irradiación, se agitó y se irradió por 1 hora, finalmente se midió a través del espectrofotómetro de UV-visible. Las modificaciones del pH se hicieron basificando la solución con NaOH 1M.

Resultados

En la Figura 1 se pueden observar los espectros que representan los experimentos de degradación del acetaminofén a 100 ppm, asimismo, se pueden observar las comparaciones entre las variaciones del pH a 9



y 12.

Como se puede observar en la figura 1, el fármaco a 100 ppm no permite que las nanopartículas actúen sobre la degradación de la estructura del acetaminofén, del mismo modo las variaciones del pH no influyeron en la disminución de las concentraciones del fármaco.

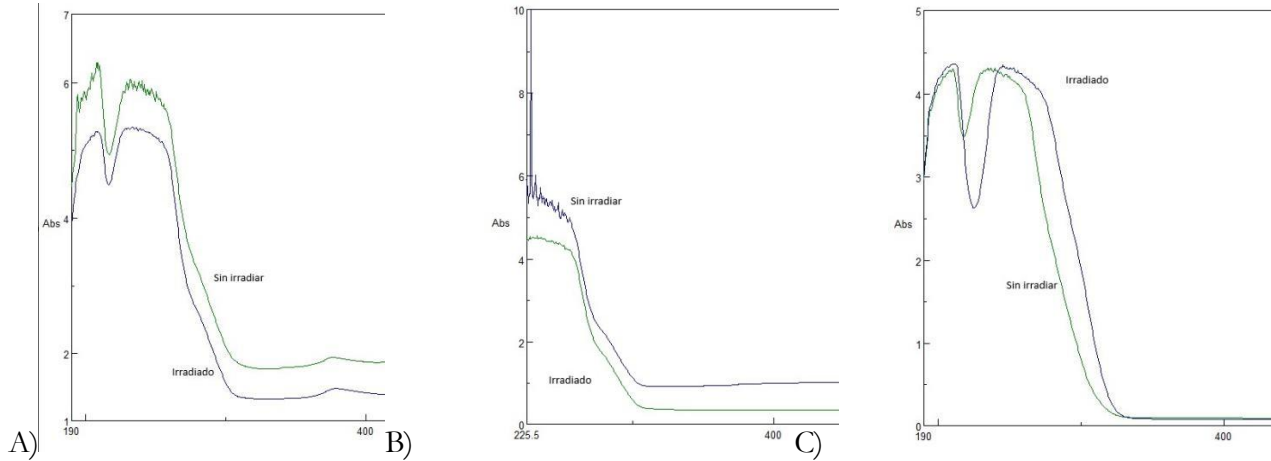


Figura 1. Espectro de UV-vis, donde se comparan las absorbancias del proceso de fotocatalisis del acetaminofén a 100 ppm A) pH 7 B) con un ajuste de pH 9 C) con ajuste de pH 12

En la Figura 2 se pueden observar los espectros que representan los experimentos realizados al acetaminofén a 10 ppm con una proporción fármaco/nanopartículas 1:100. Dicho diagrama representa una disminución en las absorbancias de los picos característico del fármaco a 243 y 193.5 nm.

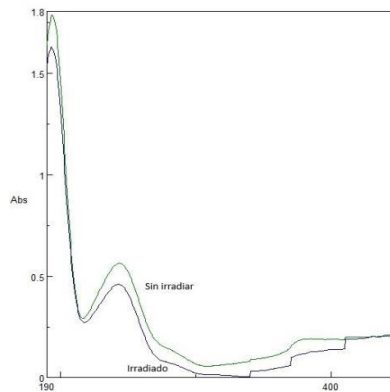


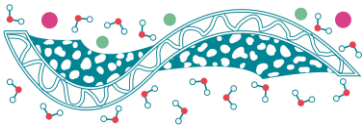
Figura 2. Espectro de UV-vis, donde se comparan las absorbancias del proceso de fotocatalisis del acetaminofén a 10 ppm con 0.1 g de nanopartículas de ZnO.

Conclusiones

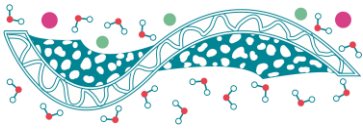
Las pruebas realizadas a 10 ppm presentaron una disminución a 8 ppm del acetaminofén, las concentraciones del fármaco permanecieron constantes a 100 ppm, mientras que a valores de pH a 7, 9 y 12 no se detectó la banda de absorción característica de óxido de zinc, asimismo, se observó que a pH 12 las señales se desplazaron.

Referencias

Alcántara M., Sánchez C. I. (2016). *Tratar el dolor con analgésicos de venta libre: aspirina, paracetamol e ibuprofeno. Medicina de familia. SEMERGEN.* 160-161. DOI: 10.1016/j.semerg.2015.10.008

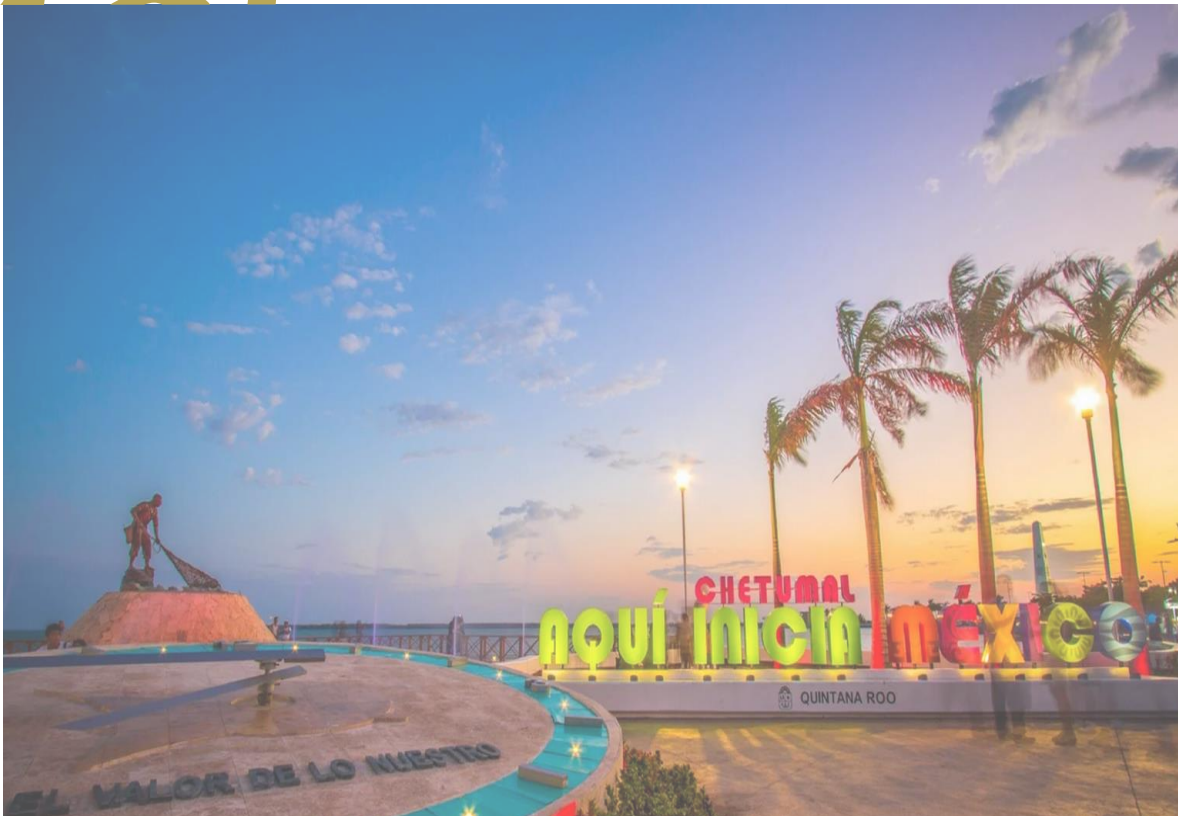


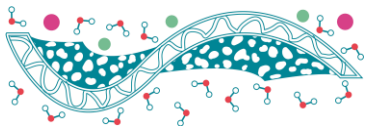
- Agencia española de medicamentos y productos sanitarios: Ficha técnica paracetamol accord 10 mg/mL solución para perfusión EFG. https://cima.aemps.es/cima/dochtml/ft/72112/FichaTecnica_72112.html#:~:text=Los%20metabolitos%20de%20paracetamol%20se,se%20elimina%20de%20forma%20inalterada. (accessed 2024-03-10)
- Universidad autónoma de México, facultad de medicina. Ibuprofeno. http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/96.HTM (accessed 2024-03-10)
- Marchlewicz A., Guzik U., Wojcieszńska, D. (2015). *Over-the-counter monocyclic non-steroidal anti-inflammatory drugs in environment-sources, risks, biodegradation*. Water Air Soil Pollut. 226-355. DOI 10.1007/s11270-015-2622-0



TEMA 8.

Separación de gases y vapor





Preparación de membranas compuestas para estudios de separación selectiva de gas

C.C. Xix Rodríguez^{1*}, G. Castruita de León^{2*}, L.A. García Cerda¹

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294

² CONAHCYT – Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294

* E-mail: cynthia.xix.d20@ciqa.edu.mx; griselda.castruita@ciqa.edu.mx

Palabras clave: Membranas compuestas; polisulfona; estructura metal-orgánica; IRMOF-3.

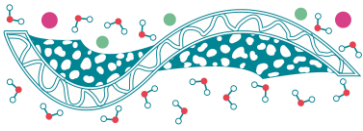
Introducción

En las últimas décadas, la tecnología de membranas ha ganado mayor atención dentro de las técnicas de separación actuales debido a que pueden separar una gran cantidad de componentes por medio de sus estructuras especiales, tamaño de poros, afinidad y propiedades químicas. Entre las principales características que hacen a las membranas poliméricas una opción adecuada para su uso en aplicaciones de separación es su bajo costo de producción, bajo consumo de energía, así como una gran variedad de polímeros para su elaboración (Barnet *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2023).

Las membranas a base de polímeros han sido utilizadas ampliamente para la separación de gases, como la eliminación de dióxido de carbono del gas natural, oxígeno del aire, recuperación de hidrógeno y, actualmente, en la captura de dióxido de carbono (Barnet *et al.*, 2020). Lo anterior se debe a que las membranas poliméricas poseen propiedades de transporte de gas fácilmente controlables; sin embargo, aún presentan algunas desventajas como baja permeabilidad y selectividad, los cuales son problemas para considerar su aplicación a gran escala (Susanto & Ulbricht, 2009; Hu *et al.*, 2020). Las membranas que actualmente se utilizan en la separación de gases industriales son principalmente fabricadas con polímeros vítreos, como poliimidas (PI), polisulfonas (PSU) y acetato de celulosa (CA). Estos materiales presentan generalmente selectividades altas pero una baja permeabilidad, esto debido a que presentan un bajo volumen libre. La (PSU) es uno de los polímeros más investigados para su uso en membranas para la separación de CO₂/CH₄. Las propiedades de permeación de la PSU se han estudiado ampliamente para la separación de gases y su facilidad de procesamiento hace que sea adecuada para una amplia gama de aplicaciones como en procesos de micro/ultrafiltración, pervaporación, hemodiálisis, etc. A lo largo de los años, en varias investigaciones se han estudiado las propiedades de permeabilidad de membranas de PSU a gases puros y algunas ya se utilizan ampliamente en la industria.

Aunque hoy en día el mercado mundial de separación de gases está siendo dominado por membranas poliméricas debido a sus propiedades físicas y químicas, además de un proceso de fabricación sencillo, aún presentan la dificultad para superar la relación inversa entre la permeabilidad y selectividad de los gases. Es por lo anterior que se han desarrollado sistemas híbridos que combinan materiales inorgánicos de alto rendimiento con materiales poliméricos, los cuales dan como resultado membranas compuestas, las cuales poseen propiedades superiores de selectividad y permeabilidad y mantienen la procesabilidad de las membranas (Castruita-de León *et al.*, 2020). En este tipo de membranas, los rellenos inorgánicos se incorporan en una matriz polimérica y brindan una gran oportunidad de superar las desventajas de los materiales inorgánicos por sí solos y lograr aumentar el rendimiento de separación de gases por encima del límite de Robeson.

Comparados con materiales porosos tradicionales, las estructuras metal-orgánicas (MOFs), al ser un nuevo tipo de material compuesto del tipo híbrido orgánico y metálico, ha llamado cada vez más la atención para su aplicación en separación de gases, debido su alta superficie específica y una estructura de poros regular de tamaño entre 3 y 20 Å, además de poseer una buena estabilidad tanto química como térmica. De acuerdo con la literatura, se han diseñado y sintetizado materiales de estructura metal-orgánicas, que se han utilizado principalmente para el almacenamiento y separación por adsorción de gases, catálisis, materiales luminiscentes y tratamiento de aguas residuales (Deng *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2018; Kobielska *et al.*, 2018; Safaei *et al.*, 2019).



Estas estructuras se forman a partir de dos componentes: los ligantes orgánicos y los nodos metálicos, mejor conocidos como unidades secundarias de enlace (Secondary Building Units, SBU, por sus siglas en inglés), que son la parte metálica de las especies y pueden ser átomos únicos (iones) o cúmulos (agregados metálicos) que forman redes bi- o tridimensionales.

Por lo anterior, en este trabajo se prepararon membranas compuestas de PSU y estructuras metal-orgánicas del tipo IRMOF-3. El estudio de las propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases de estas membranas sugieren que tienen una aplicación potencial en la permeación y separación de mezclas de gases de CO₂ y CH₄.

Métodos

Síntesis de IRMOF-3

La síntesis del IRMOF-3 se realizó por el método solvotérmico utilizando ácido 2-aminotereftálico y nitrato de zinc hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O, en una relación molar 1:3, respectivamente; y como disolvente se utilizó la dimetilformamida (DMF). La solución se colocó en un reactor de acero inoxidable con revestimiento de teflón, y posteriormente se llevó a una estufa a 100°C por 72 h. Al finalizar la reacción, el MOF obtenido se recuperó por medio de filtración y se lavó tres veces con DMF para después realizar un intercambio de disolvente el cual consistió en colocar el IRMOF-3 en cloroformo durante 3 días, cambiando el cloroformo cada 24 h y manteniendo en agitación para una mejor eliminación de DMF. Para finalizar, se secó por 12 h a 100°C y se almacenó en un desecador para su uso posterior.

Membranas compuestas PSU/IRMOF-3

Las membranas compuestas se elaboraron por la técnica de casting, utilizando polisulfona (PSU) como matriz polimérica y añadiendo diferentes contenidos del IRMOF-3 (5, 10 y 15% en peso), utilizando como disolvente el cloroformo y realizando ciclos de ultrasonido para una dispersión homogénea del IRMOF-3 en la solución. Una vez obtenidas las membranas, se secaron en una estufa desde 40 a 150°C, con incrementos en la temperatura de 40°C cada 12 h.

Las membranas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

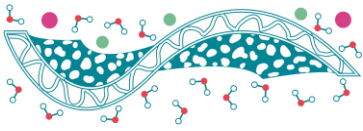
Pruebas de permeabilidad para las membranas compuestas

La evaluación de permeabilidad de las membranas se llevó a cabo en un sistema con gases mezclados. Las pruebas de permeación se realizaron con una mezcla de fases binaria (CH₄/CO₂) (50/50% mol) a presiones de alimentación de 40, 80 y 120 psi y a una temperatura de 35°C. Para cuantificar las concentraciones de gas permeado se utilizó un cromatógrafo 490 Micro GC equipado con un detector de conductividad térmica utilizando helio (He) como gas de arrastre con un flujo de 10 mL/min. La permeabilidad (en Barrer), para cada gas fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{l * X_{perm} * V_p}{a * ((X_{ali}p_{ali}) - (X_{perm}p_{perm}))}$$

Donde l (μm) es el espesor de la membrana, X_{perm} es la fracción molar del permeado, V_p es el flujo de arrastre (cm³ STP/s), a es el área efectiva de análisis (cm²), X_{ali} es la fracción molar de alimentación, p_{ali} es la presión parcial de alimentación y p_{perm} la presión parcial del permeado que normalmente tiene valores cercanos a la presión atmosférica (cm Hg). La selectividad (S) que es la relación de permeabilidades de CO₂ y CH₄, fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}}$$



Resultados

Síntesis del IRMOF-3

El IRMOF-3 dispone de un grupo amino no coordinante en el ligando orgánico. Dicho grupo amino brinda funcionalidad al IRMOF-3, permitiendo que reacciones químicas puedan tener lugar en su interior y, para el caso de los gases, puedan disolverse a través de su estructura. La morfología y estructura del IRMOF-3 se estudió por medio de SEM. En la Figura 1 se presentan las imágenes obtenidas a magnificaciones de 150X(a) y 500X(b). En estas imágenes se observa la morfología cúbica característica del IRMOF-3, la cual ha sido ampliamente reportada en la literatura (Kalashgrani *et al*, 2023), lo que confirma la formación del material. El tamaño promedio obtenido de las estructuras del IRMOF-3 es de 350 μm .

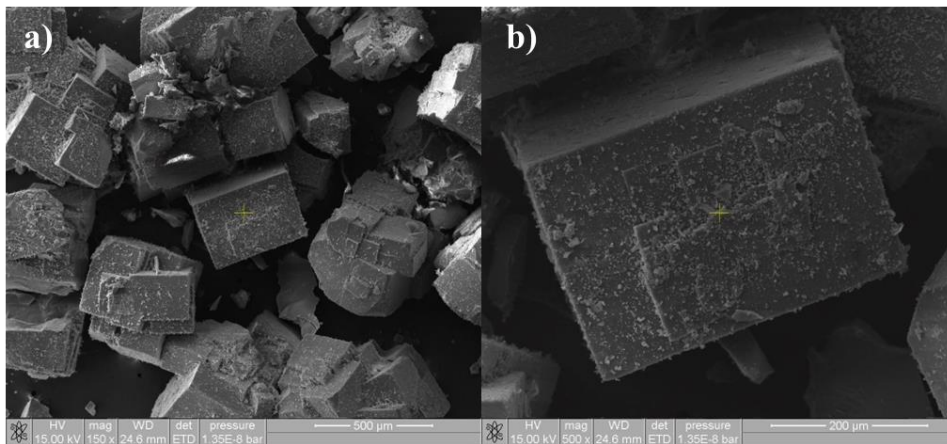


Figura 1. Imágenes de SEM obtenidas para el IRMOF-3 en magnificaciones de 150X (a) y 500X(b).

Caracterización de membranas compuestas

Para conocer la morfología de las membranas compuestas obtenidas, estas se analizaron por medio de SEM. En la Figura 2 se presentan las imágenes obtenidas para la membrana de PSU/IRMOF-3 95/5 a magnificaciones de 5000X(a) y 8000X(b). En ellas se puede apreciar una distribución homogénea de las partículas de IRMOF-3 a través de la matriz polimérica de PSU, derivado del tratamiento por ultrasonido. Se puede visualizar que las partículas del IRMOF-3 se encuentran dispersas por toda la membrana y no se presentan aglomeraciones de partículas en el interior, logrando una dispersión adecuada en la membrana.

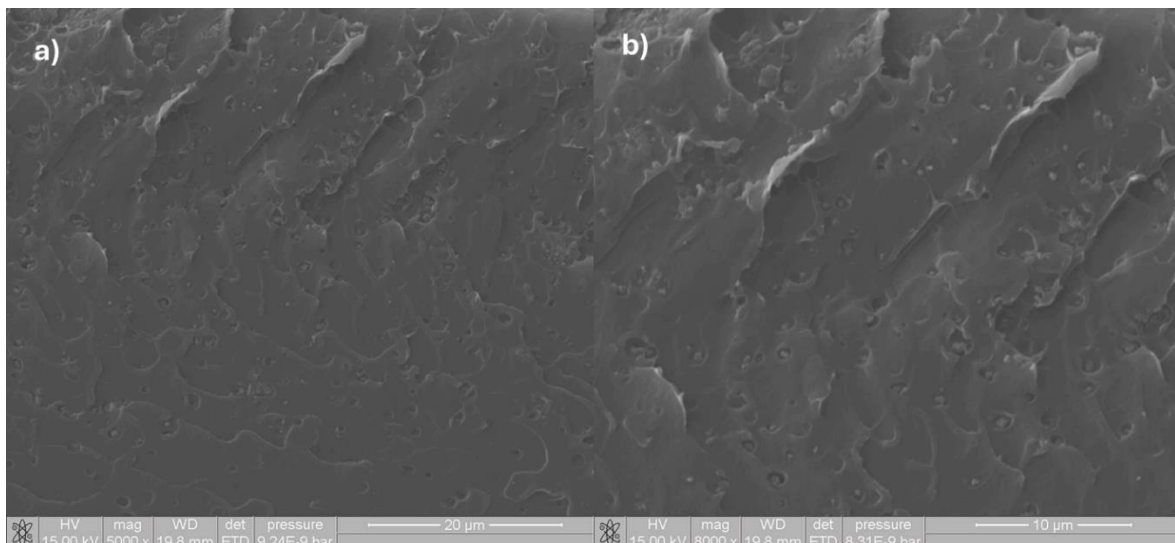
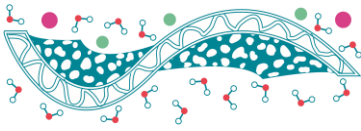


Figura 2. Imágenes de SEM obtenidas para la membrana de PSU/IRMOF-3 95/5 en magnificaciones de 5000X (a) y 8000X(b).



De igual manera, se realizó el análisis de las membranas por medio de DRX y los resultados se observan en la Figura 3. Los difractogramas obtenidos corresponden a las membranas compuestas de PSU/IRMOF-3 95/5, PSU/IRMOF-3 90/10, PSU/IRMOF-3 85/15 y la membrana de PSU pura.

Para la membrana de PSU pura, se observa un halo amorfo característico de este material a 18° de 2θ . Al añadir las partículas de IRMOF-3 al sistema, se observa la aparición de picos cristalinos correspondientes a la partícula en 10.2 y 13.8° de 2θ , los cuales se sobreponen al pico característico de la PSU.

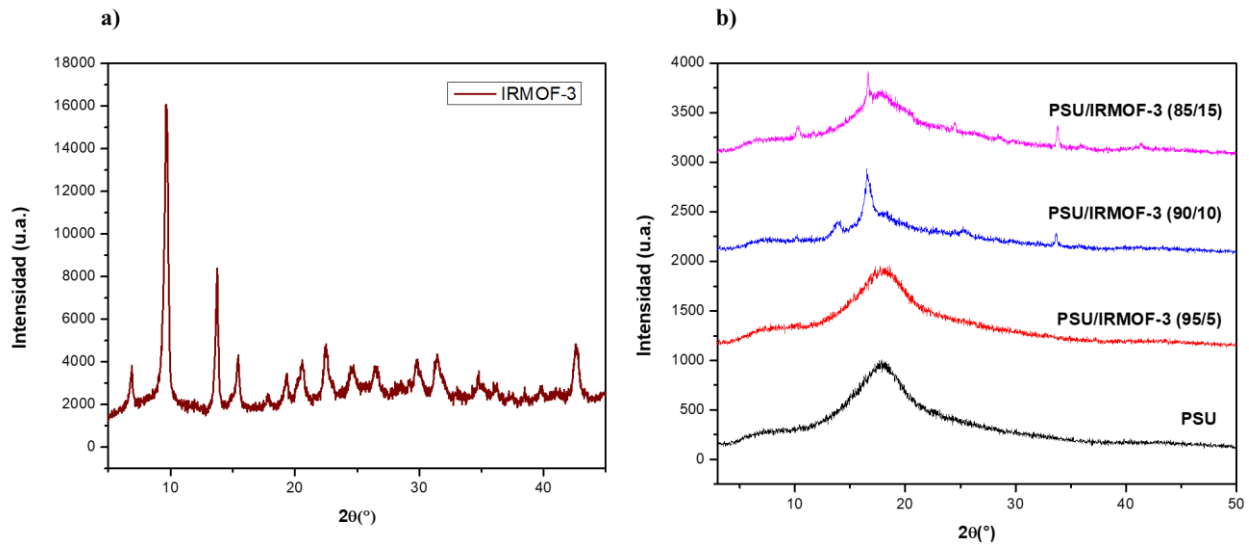


Figura 3. Difractogramas obtenidos para el IRMOF-3 (a) y las membranas compuestas.

Pruebas de permeabilidad de las membranas compuestas

Las propiedades de permeabilidad de gases de las membranas de PSU pura, así como las membranas compuestas PSU/IRMOF-3 95/5 y 90/10, se obtuvieron a partir de una mezcla de gases binaria de CO_2/CH_4 (50/50 % mol) variando la presión a 40, 80 y 120 psi para cada muestra y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. De manera general, se observa el incremento en la permeabilidad para el CO_2 con respecto al CH_4 para todas las membranas. Lo anterior se debe principalmente a la afinidad del CO_2 con los grupos funcionales del IRMOF-3 ($-\text{NH}_2$), los cuales son grupos polares y permiten una mayor afinidad del gas CO_2 , tal como ha sido reportado en la literatura.

La membrana de PSU pura presenta una permeabilidad baja tanto para CO_2 como para CH_4 , debido a la naturaleza de la estructura del polímero. De igual manera se observa una disminución en la permeabilidad de ambos gases al aumentar la presión, esto se debe principalmente a la compresibilidad de la membrana a mayores presiones, lo cual reduce el volumen libre e impide el paso de las moléculas de una forma más efectiva. Para las membranas compuestas de PSU/IRMOF-3 se observa un aumento de casi 900% de la permeabilidad para el CO_2 . Para el caso del CH_4 también se encuentra un aumento, sin embargo, en menor medida que el CO_2 . El principal mecanismo que rige el comportamiento de las membranas es el conocido como solución – difusión, donde el CO_2 se disuelve en la superficie de la membrana y se difunde a través de ella debido al volumen libre presente entre las cadenas poliméricas de la PSU, así como en los poros del IRMOF-3 presentes en su estructura, efecto que se lleva a cabo gracias a un gradiente de concentración y un diferencial de presiones.

La selectividad CO_2/CH_4 para todas las membranas se mantiene en un intervalo similar al incorporar las partículas de IRMOF-3 al sistema.

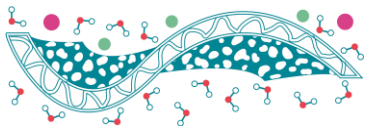


Tabla 1. Resultados de pruebas de permeabilidad y selectividad de las membranas compuestas PSU/IRMOF-3 y PSU pura.

Membrana	Presión (psi)	Permeabilidad (Barrer*)		Selectividad CO ₂ /CH ₄
		CO ₂	CH ₄	
PSU	40	18.4	9.9	1.86
	80	9.6	5.16	1.86
	120	8.05	4.44	1.81
PSU/IRMOF-3 (95/5)	40	176.21	108.82	1.61
	80	288.74	182.37	1.58
	120	222.15	139.81	1.58
PSU/IRMOF-3 (90/10)	40	125.98	76.69	1.64
	80	151.04	94.67	1.59
	120	216.97	136.98	1.58

* 1 Barrer = 1×10^{-10} cm³ gas STP cm/cm² s cmHg.

Conclusiones

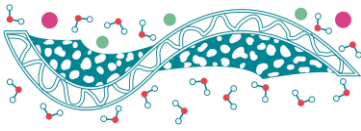
En este trabajo se obtuvieron membranas compuestas de PSU/IRMOF-3, las cuales no presentaron aglomeraciones de partículas en su interior, permitiendo la dispersión conveniente para su uso en separación de gases.

Al añadir partículas de IRMOF-3 a la membrana, se observó un aumento significativo de la permeabilidad de CO₂, aumentando casi 10 veces más la permeabilidad a comparación de la membrana de PSU sin partículas.

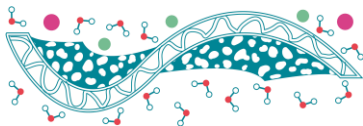
Para el caso de la selectividad de las membranas, no se ve afectada significativamente por la adición de las partículas a la matriz polimérica.

Referencias

- Barnett, J. W., Bilchek, C. R., Wang, Y., Benicewick, B. C., Murdock, L. A., Bereau, T., Kumar, S. K. (2020). *Designing exceptional gas – separation polymer membranes using machine learning*, *Science Advances*. **6**, 4301.
- Castruite-de León, G., Yeverino-Miranda, G. Y., Montes-Luna, A. J., Meléndez-Ortiz, H. I., Alvaro-Tenorio, G., García-Cerda, L. A. (2020). *Amine-impregnated natural Zeolite as filler in mixed membranas for CO₂/CH₄ separation*. *Journal of Applied Polymer Science*. **137**, 48286.
- Deng, Y., Wu, Y., Guangquan, C., Zheng, X., Dai, M., Peng, C. (2021). *Metal-Organic framework membranas: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation*. *Chemical Engineering Journal*. **405**, 127004.
- Hu, C. C., Cheng, P. H., Chou, S. C., Lai, C. L., Huang, S. H., Tsai, H. A., Hung, W. S., Lee, K. R. (2020). *Separation behavior of amorphous amino-modified silica nanoparticle/polyimide mixed matrix membranas for gas separation*. *Journal of Membrane Science*. **595**, 117542.



- Kalashgrani, M. Y., Babapoor, A., Mousavi, S. M., Feizpoor, S., Hashemi, S. A., Binazadeh, M., Chiang, W.H., Lai, C. W. (2023). *Synthesis of Isoreticular Metal Organic Framework-3 (IRMOF-3) Porous Nanostructure and Its Effect on Naphthalene Adsorption: Optimized by Response Surface Methodology*, Separations. **10**, 261.
- Kobielska, P.A., Howarth, A. J., Farha, O. K., Nayak, S. (2018). *Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water*. Coord Chem Rev. **358**, 92 – 107.
- Li, H., Wang, K. Sun, Y., Lollar, C. T., Li, J., Zhou, H. C. (2018). *Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks*. Materials Today. **21**, 108 – 121.
- Safai, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omid, A., Khatami, M. (2019). *A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications*. Trends in analytical Chemistry. **118**, 401 – 423.
- Susanto, H., Ulbricht, M. (2009). *Membrane Operations*. Germany. John Wiley & Sons, Inc.
- Wang, J., Zhou, Y., Liu, Z., Liu, Q., Hao, M., Wang, S., Chen, Z., Yang, H., Wang, X. (2024). *Design and application of metal-organic framework membranes for gas and liquid separations*, Separation and Purification Technology. **329**, 125178.



Síntesis y caracterización del polibenzoxazol (3F-PBO) a partir de una *o*-dihidroxi diamina con grupos CF₃.

G. Caballero-Becerra^{1,*}, A.P. Cocoletzi-Xochitiotzi¹, C. Aguilar-Lugo¹, L. Alexandrova¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, CDMX, México.

* E-mail: guadalupecb980@gmail.com

Palabras clave: Polibenzoxazol; *o*-dihidroxi diamina; Reactivo de Eaton

Introducción

El consumo mundial de gas natural (GN) supera los 3.1 billones de metros cúbicos y continúa en aumento, por lo que es necesario mejorar los métodos de procesamiento para que el GN cumpla con las especificaciones de los gasoductos y las normativas regulatorias. La tecnología de membranas para separación de gases es una alternativa para el tratamiento de GN, ya que no requiere instalaciones grandes y su consumo energético es menor (Scholes et al., 2012).

La síntesis de polímeros heterocíclicos aromáticos, como poli(benzotiazoles) (PBT), poli(bencimidazoles) (PBI) y poli(benzoxazoles) (PBO) ha sido interés de estudio debido a su amplia variedad de aplicaciones industriales. Los polibenzoxazoles (PBOs), son polímeros heterocíclicos de alto rendimiento que han generado interés debido a sus buenas propiedades de separación, junto con su excelente estabilidad termo-oxidativa, así como su elevado módulo de tracción y resistencia. Sin embargo, la rigidez en su cadena provoca baja procesabilidad y permeabilidad (Hsu & Chang, 2002). Las rutas tradicionales para la síntesis de PBOs consisten en dos pasos, en el primero se forma un prepolímero soluble, y posteriormente en una segunda etapa se lleva a cabo la formación del ciclo benzoxazol por medio de un tratamiento térmico usando temperaturas por encima de 350 °C, lo que da como resultado un PBO insoluble. Esto hace necesario seguir desarrollando nuevas metodologías de obtención de PBOs para satisfacer la creciente demanda de materiales de alto rendimiento. De manera análoga, nuevos PBIs solubles han sido sintetizados usando reactivo de Eaton o ácido polifosfórico (PPA). Se ha registrado la síntesis polibenzoxazoles a partir de ácido benzoico y *o*-aminofenol en PPA, (aunque el método más empleado para la síntesis de PBO suele ser por medio de una policondensación en solución a bajas temperaturas de bis(*o*-aminofenol) con cloruros de ácido dicarboxílico o éteres de diimidato (Ueda et al., 1986). Sin embargo, el uso de PPA tiene ciertas limitantes; es extremadamente viscoso y resulta prácticamente imposible agitarlo con eficacia o manipularlo convenientemente a temperaturas inferiores a 60-90°, contrario al reactivo de Eaton, la cual presenta una menor viscosidad y una mayor facilidad de manejo y purificación que el PPA (Eaton et al., 1973; So & Heeschen, 1997).

En este trabajo propone la obtención de un PBO procesable y con alta permeabilidad usando una metodología de un solo paso, empleando Reactivo de Eaton como catalizador y medio de reacción. Esto se logrará mediante la síntesis de un monómero con grupos voluminosos CF₃ que se espera aumenten la permeabilidad y procesabilidad para su posible aplicación como membrana de separación de gases (Joseph et al., 1994; McGrath et al., 1994).

Métodos

Síntesis de *o*-dihidroxi diamina

La síntesis de la *o*-dihidroxi diamina, 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diil)bis(2-aminofenol) (**1**) se realizó en 3 pasos. Se partió de una condensación en medio ácido de 2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1-ona y fenol a 60 °C. El bisfenol, 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diil)difenol, resultante se nitró con HNO₃ (65 %) para obtener un dinitro-difenol, 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diil)bis(2-nitrofenol), que se redujo catalíticamente con Pd/C e hidracina a 80 °C para obtener **1**. El polímero se obtuvo por una policondensación

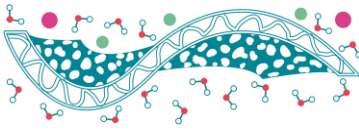


Figura 2. ^1H RMN de 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diil)bis(2-aminofenol) (1)

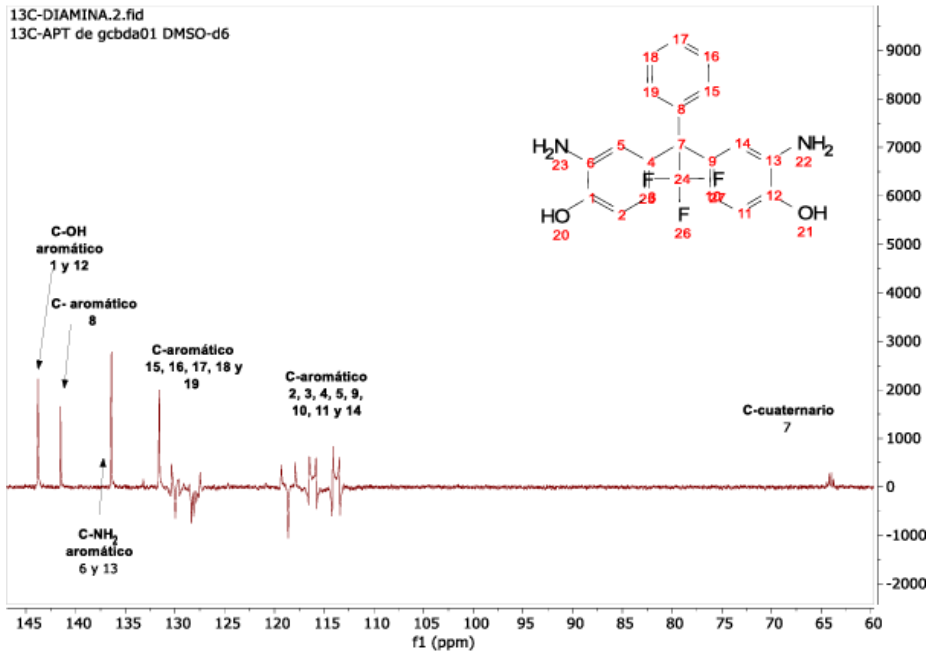


Figura 3. ^{13}C RMN de 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diil)bis(2-aminofenol) (1)

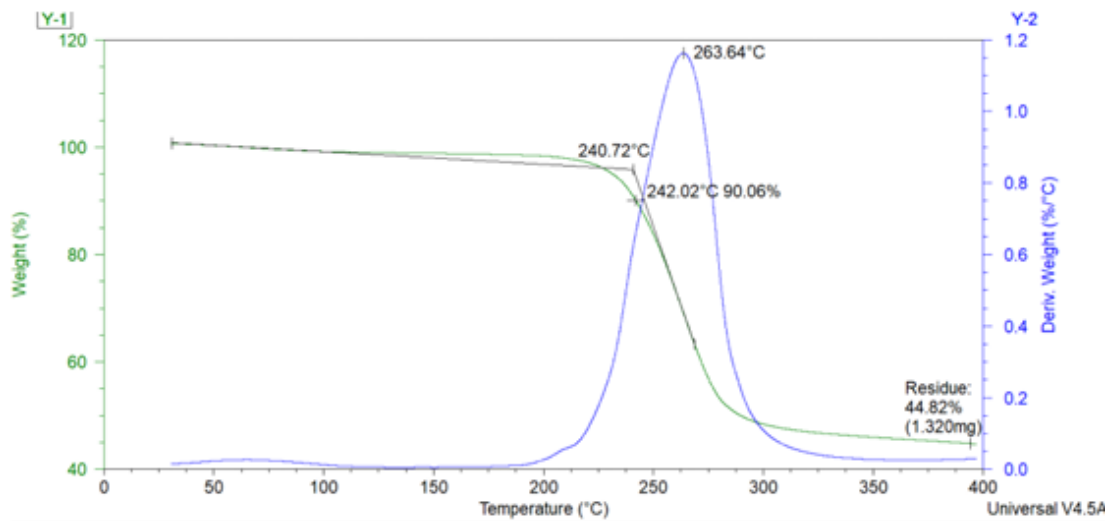


Figura 4. Análisis TGA de *o*-dihidroxi diamina (1)

En la Figura 5, se muestra el análisis ^1H RMN del PBO obtenido, en el cual se visualiza como después de la policondensación se obtiene el heterociclo del benzoxazol, es decir, no se observan los protones (correspondientes del grupo $-\text{NH}_2$) de la *o*-dihidroxi diamina ni los grupos $-\text{OH}$ de la misma. Hasta el momento se ha obtenido un PBO con una $\eta_{\text{inh}}=0.46$ dL/g y una buena solubilidad en N-metil pirrolidona y N-N-dimetil acetamida.

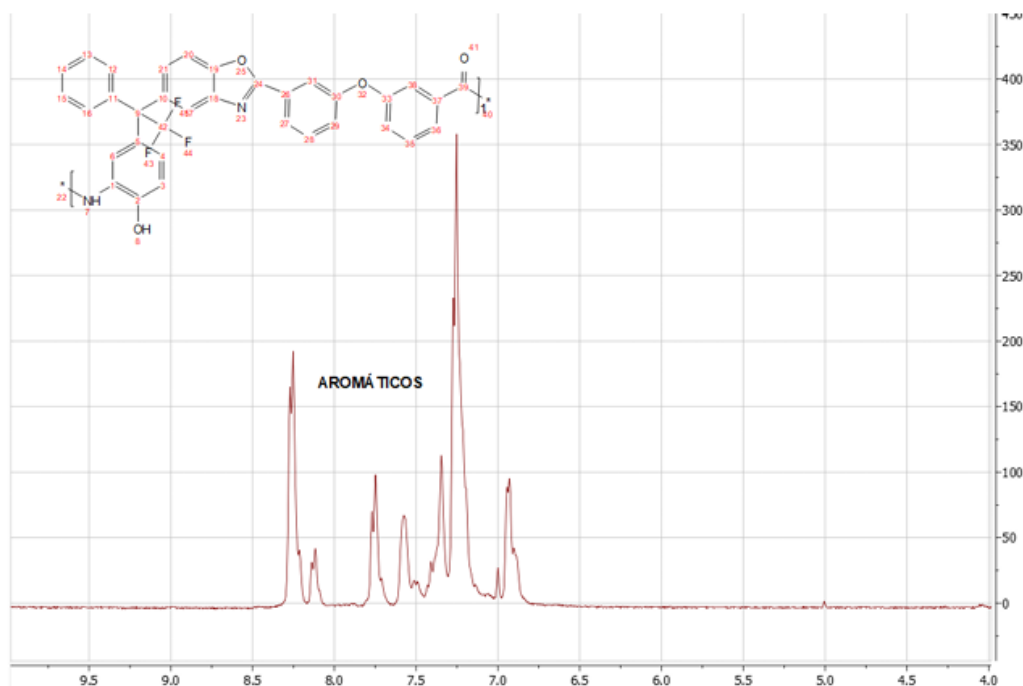
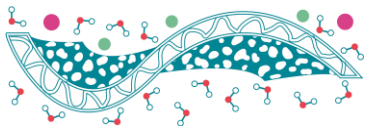


Figura 5. Análisis ^1H de polibenzoxazol (3F-PBO) en $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

Conclusiones

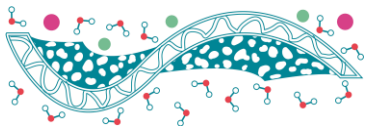
Es posible usar el reactivo de Eaton para la obtención de PBOs solubles. En la policondensación se obtiene el heterociclo del benzoxazol, a que no se observan las señales

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT IG100323 y CONACyT CF-2023-G-220. Se le agradece al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde y a la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales, por los análisis realizados.

Referencias

- Eaton, P. E., Carlson, G. R., & Lee, J. T. (1973). Phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid. Convenient alternative to polyphosphoric acid. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(23), 4071-4073. <https://doi.org/10.1021/jo00987a028>
- Hsu, S. L.-C., & Chang, K.-C. (2002). Synthesis and properties of polybenzoxazole-clay nanocomposites. *Polymer*, 43(15), 4097-4101. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00249-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00249-5)
- Joseph, W. D., Abed, J. C., Mercier, R., & McGrath, J. E. (1994). Synthesis and characterization of fluorinated polybenzoxazoles via solution cyclization techniques. *Polymer*, 35(23), 5046-5050. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90662-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90662-9)
- McGrath, J. E., Grubbs, H., Woodard, M. H., Rogers, M. E., Gungor, A., Joseph, W. A., Mercier, R., & Brennan, A. (1994). Development of new polymeric matrices for high performance composites. *Composite Structures*, 27(1-2), 7-16. [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(94\)90061-2](https://doi.org/10.1016/0263-8223(94)90061-2)
- Scholes, C. A., Stevens, G. W., & Kentish, S. E. (2012). Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96, 15-28. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.074>
- So, Y.-H., & Heeschen, J. P. (1997). Mechanism of Polyphosphoric Acid and Phosphorus Pentoxide-Methanesulfonic Acid as Synthetic Reagents for Benzoxazole Formation. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(11), 3552-3561. <https://doi.org/10.1021/jo960441u>



“Síntesis y caracterización de polibenzoxazoles (PBO) con base en una *o*-dihidroxi diamina obtenida a partir de la 9-flourenona”

I.A. Pérez-Alonso^{1*}, A.P. Cocoltzi-Xochitlotzi¹, L. Alexandrova¹, C. Aguilar-Lugo¹

¹Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, CDMX, México.

*E-mail: andy_perezalonso@outlook.com

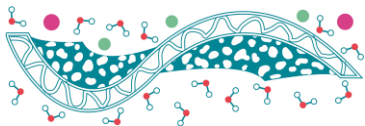
Palabras claves: Polibenzoxazoles; Membranas de separación; *o*-dihidroxi diamina; Reactivo de Eaton.

Introducción

La tecnología de separación de gases mediante membranas poliméricas es una operación unitaria importante que surge como una alternativa para reemplazar o combinar con técnicas en la separación de gases convencionales, tiene como ventaja ser procesos más rentables, eficientes y con un menor costo energético⁴. Sin embargo, el principal desafío que existe con este enfoque es la relación de compensación entre la permeabilidad al gas y la selectividad⁵. Al respecto, varios estudios han demostrado que tanto la permeabilidad al gas como la selectividad son propiedades que pueden mejorarse a través del diseño del material polimérico y/o la modificación de la estructura del polímero. Además, muchos procesos industriales, como la purificación de hidrogeno, se llevan a cabo en condiciones severas, altas temperaturas y presiones, por lo que la búsqueda de nuevos materiales poliméricos que resistan estas condiciones continúa siendo un tema de gran interés. Entre los polímeros que han sido investigados para esta aplicación se encuentran los polibencimidazoles¹, sin embargo, otros polímeros heterocíclicos han sido poco estudiados, entre ellos los polibenzoxazoles.

Los polibenzoxazoles (PBOs) son polímeros heterocíclicos de alto rendimiento que exhiben alta estabilidad termo-mecánica, oxidativa y resistencia a disolventes y ácidos. Debido a su alto grado de rigidez e interacciones intermoleculares se usa en la producción de fibras de alto rendimiento, las cuales han sido empleadas en la industria militar para la fabricación de chalecos balísticos y armaduras ligeras, así como en la manufactura de raquetas de tenis, y la industria espacial como recubrimiento del vehículo Rover usado en Marte^{2,3}. El conjunto de propiedades fisicoquímicas, térmicas y mecánicas de los PBOs los han hecho muy atractivos para su posible aplicación como membranas de separación o de intercambio protónico, sin embargo, su uso se ha visto limitado debido a la complejidad en su síntesis y a su baja procesabilidad. Existen pocos reportes de síntesis directa de PBOs, normalmente estos compuestos se obtienen mediante dos métodos, por reordenamiento térmico en estado sólido de *orto*-hidroxi poliimidas (*o*-HPI → TR-PBOs)² o por policondensación de dos pasos de *orto*-dihidroxi diaminas con cloruros de ácido con un posterior tratamiento térmico³. En ambos métodos los PBOs resultantes son insolubles.

El objetivo en este trabajo es obtener PBOs solubles a partir de un nuevo monómero tipo *orto*-dihidroxi diamina basado en la 9-flourenona, usando reactivo de Eaton como método alternativo de síntesis. El PBO obtenido se caracterizará por RMN, TGA, DSC, RX y transporte de gases.



Métodos

La ruta de síntesis de la *o*-dihidroxi diamina consta de 3 pasos. La primera reacción es una condensación en medio ácido de la 9-fluorenona con fenol a 55 °C para obtener el compuesto 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluorenona (**1**). El producto **1** se purifica mediante una columna de sílica gel, obteniendo un sólido blanco. En el segundo paso, se lleva a cabo una nitración del compuesto **1** para obtener el 4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-nitrofenol) (**2**), usando HNO₃ al 60%, obteniéndose cristales amarillos. Finalmente, en el último paso de la síntesis, se realiza una reducción catalítica del compuesto **2** usando Pd/C e hidracina para obtener la 4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-aminofenol) (**3**). Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por RMN (¹H, ¹³C), DSC, TGA y MS.

La obtención de los PBOs se llevó a cabo usando la *o*-dihidroxi diamina (**3**) con el diácido comercial ácido 4,4'-oxibis(benzoico), en atmosfera inerte y usando reactivo de Eaton como catalizador y medio de reacción. Los polímeros obtenidos serán caracterizados por ¹H-RMN, FT-IR, TGA, DSC, propiedades mecánicas y de transporte de gases puros.

Resultados

Los compuestos **1** y **2** se sintetizaron con un rendimiento del 94% y 85% respectivamente. La Figura 1 muestra el análisis térmico DSC del compuesto **1**, donde se observa un grado de pureza del 98.8% y un punto de fusión, siendo de 225.1 °C. La Figura 2 muestra el correspondiente análisis DSC para el compuesto **2**, donde podemos observar una pureza del 99.2 % y su punto de fusión de 181.6 °C. A partir de **2** se logró sintetizar con alto rendimiento (92%) y pureza la *o*-dihidroxi diamina (**3**), la cual se caracterizó por RMN ¹H y ¹³C, DSC y TGA. En la Figura 3 se muestra el espectro de ¹H del compuesto **3**, se puede observar en 4.5 ppm la señal característica de los protones de la amina y en 9.2 ppm el del grupo OH, las señales y la integración de estas concuerdan con lo esperado para este compuesto. El compuesto **3**, se polimerizó con el ácido 4,4'-oxibis(benzoico y reactivo de Eaton (P₂O₅/MSA 9:1) a 140 °C en atmosfera inerte. Los primeros resultados indican que la polimerización se lleva a cabo, pero es necesario optimizar las condiciones de reacción para obtener mejores pesos moleculares, la estructura se ve representada en la Figura 4.

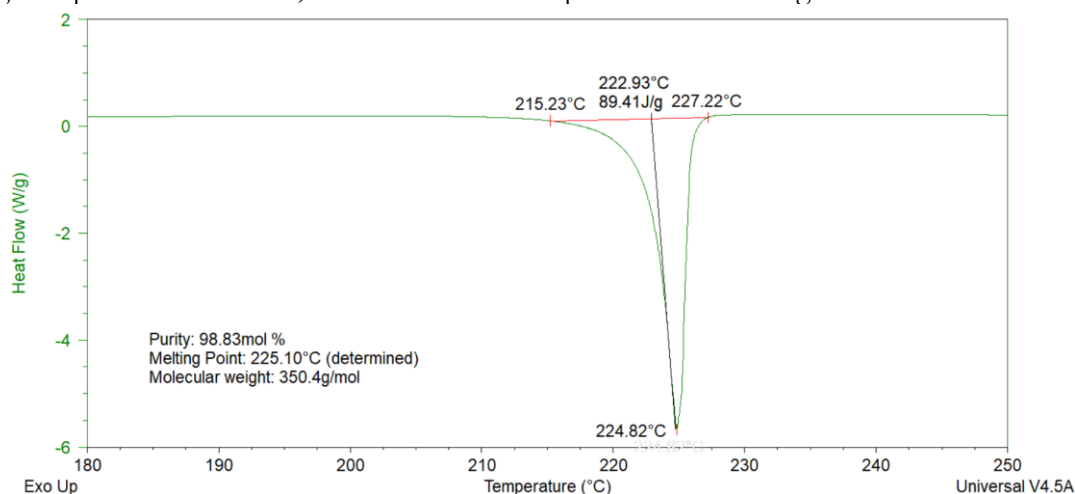


Figura 1. DSC del compuesto 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluorenona (**1**)

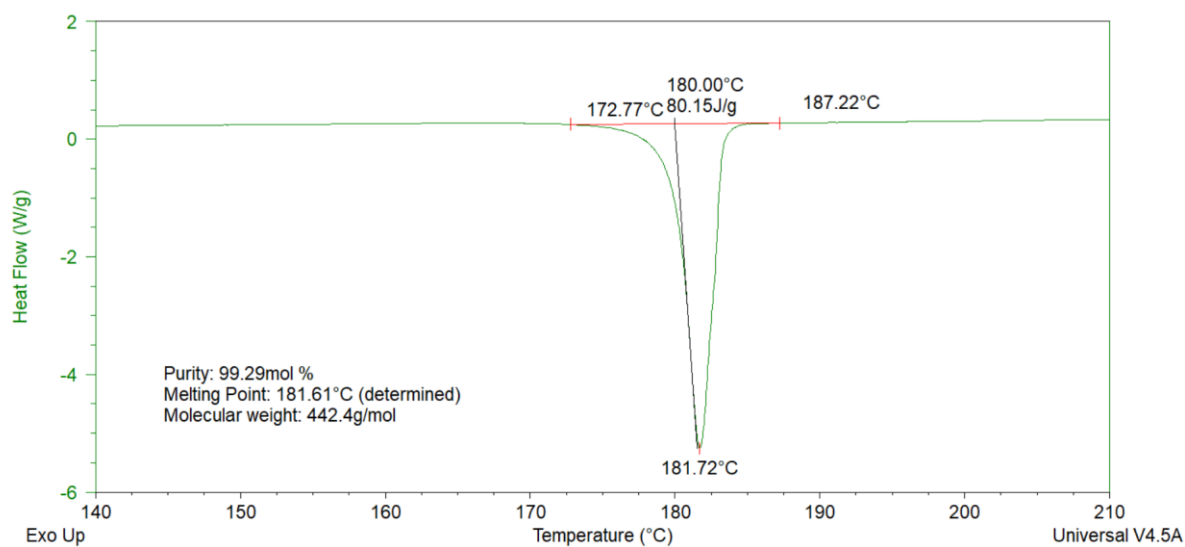
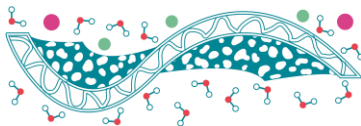


Figura 2. DSC del compuesto 4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-nitrofenol) (2)

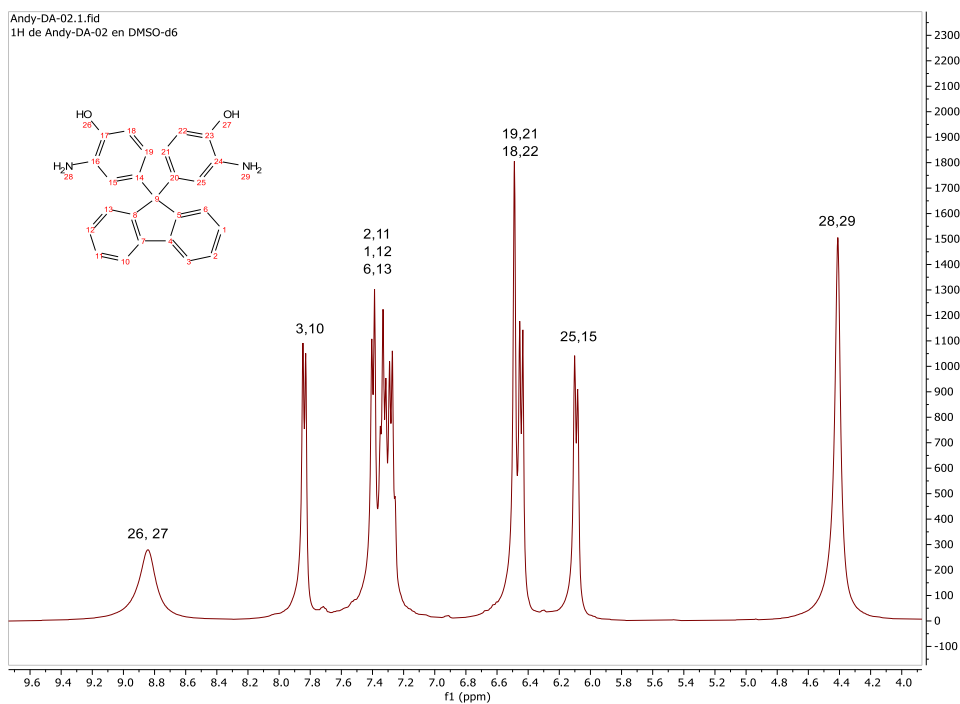
Figura 3. RMN ¹H del compuesto 4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-aminofenol) (3)

Tabla 1. Rendimientos obtenidos en cada reacción

Compuesto	Rendimiento [%]
9,9-bis(4-hidroxifenil)fluorenona (1)	94
4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-nitrofenol) (2)	85
4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-aminofenol) (3)	92

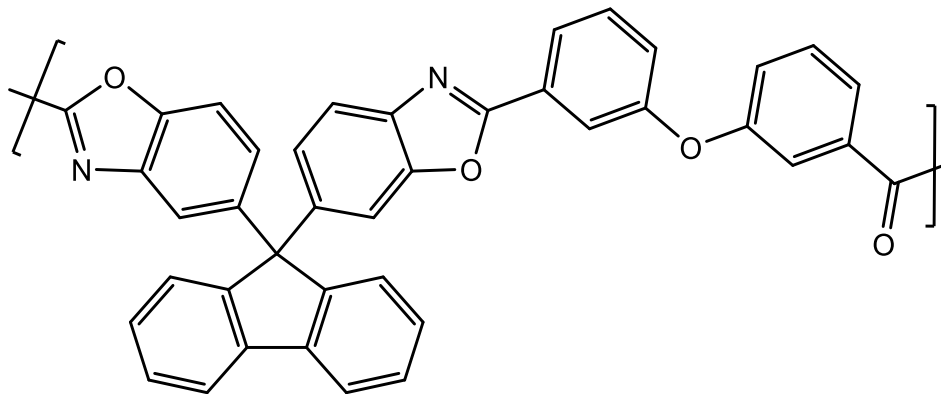
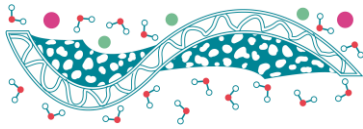


Figura 4. Estructura del Polibenzoxazol (9H-fluorene-PBO)

Conclusiones

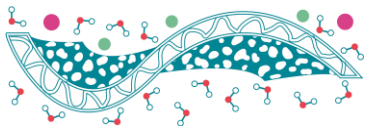
Cada uno de los productos obtenidos se ha sintetizado con rendimientos mayores al 80%, además de presentar una alta pureza. Aunque el polímero aun no alcanza un peso molecular alto, la metodología empleada es prometedora para la obtención de PBOs solubles.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT IG100323 y CONACyT CF-2023-G-220. Se le agradece al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde y a la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales, técnicos en resonancia magnética nuclear y análisis térmicos respectivamente por los análisis realizados.

Referencias

1. Bitter J.H., Asadi Tashvigh A. (2022). Recent Advances in Polybenzimidazole Membranes for Hydrogen Purification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 61, 18, pp. 6125–6134.
2. Ho Jung C., Eun Lee J., Hoon Han S., Bum Park H., Moo Lee Y. (2010). Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*. vol. 350. pp. 301–309.
3. Lien-Chung Hsu S., Lin K-S., & Wang C. (2008). Preparation of polybenzoxazole fibers via electrospinning and postspun thermal cyclization of polyhydroxyamide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. vol. 46. pp. 8159–8169.
4. Rico M.S., Rojas R.M., Esteban N., Matesanz N.L., Juan y Seva M., Alexandrova L., Freeman B.D., Álvarez C., Lozano A.E., & Aguilar L.C. (2024). Fluorinated Biphenyl Aromatic Polyimides for Gas Separation Applications: Real Gas Mixture Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 63, 8, pp. 3672-3683.
5. Robeson L.M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*. Vol. 320, pp. 390–400.



Nuevos polímeros aromáticos fluorados de arquitectura semi-escalera con grupos fenólicos y su funcionalización para uso en membranas

I.G. Chávez Hernández^{1*}, E. Cetina Mancilla¹, M.O. González Díaz², M. Zolotukhin¹,

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México

² CONAHCYT - Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, 97205, Mérida Yucatán, México

* E-mail: isai81013@comunidad.unam.mx

Palabras clave: Policondensación catalizada por superácidos; polímeros semiescalera; fenol; separación de gases

Introducción

Una de las aplicaciones más importantes de las membranas poliméricas se encuentra en la separación de gases, ejemplos específicos corresponden a la separación del dióxido de carbono del gas natural, la separación de hidrógeno para purificación de nitrógeno y la separación de nitrógeno del aire, entre otras (Baker, 2004). Aunque el desarrollo de estas tecnologías está en crecimiento, el diseño de nuevos materiales que cumplan los requerimientos para ser trasladados del laboratorio a la industria requiere de una ardua labor de investigación.

En este contexto, se ha desarrollado un nuevo método de producción de materiales poliméricos que ofrecen excelentes propiedades de transporte, bajos costos, condiciones de reacción atractivas, materias primas accesibles y productos con alta estabilidad química, térmica y mecánica: la policondensación catalizada por superácidos (“UNAM method”, Guzman G. et al., 2011), el cual ha sido empleado en este estudio.

Recientemente se ha demostrado el potencial de los polímeros obtenidos mediante la polihidroalquilación catalizada por superácidos. Utilizando una metodología de dos pasos, que incluye la síntesis intermedia de un bisfenol, se ha logrado sintetizar un polímero de arquitectura escalera, polímero el resultado de la condensación entre un xantenodiol y trifluoroacetona (Figura 1) (Olvera I. et al., 2017).

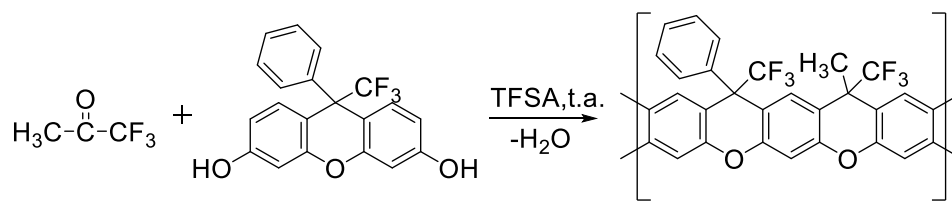
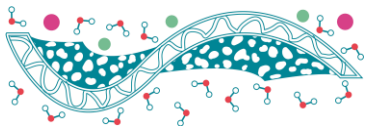


Figura 1 Policondensación del 3,6-dihidroxi-9-trifluorometil-9-fenilxanteno y trifluoroacetona para la síntesis de polímeros escalera.

El polímero obtenido mostró valores de permeación y selectividad comparables a otros polímeros comercialmente disponibles, donde una parte considerable de estas características se atribuyen a la arquitectura propia del polímero, que incluye fragmentos rígidos y un crecimiento espacial que resulta en grandes volúmenes de empaquetamiento y, por ende, un aumento en el volumen libre. Además, aunque no se investigó exhaustivamente, se espera que la estructura rígida del polímero proporcione una mayor resistencia a la degradación de sus propiedades con el tiempo.

En el presente, abordamos la síntesis de nuevos polímeros semi-escalera, en un solo paso, basados en fenol y fenilfenol con compuestos carbonílicos fluorados, ambos tipos de monómeros ampliamente disponibles comercialmente y de bajo costo. Los polímeros obtenidos fueron modificados en sus fracciones fenólicas con



grupos tert-butilacetato, neopentilo, 3,5-di-tert-butilbenceno, pentafluorobencilo y ácido carboxílico; se caracterizaron completamente y se evaluó su desempeño como membranas para separación de gases.

Métodos

Las polimerizaciones se llevaron a cabo mediante la condensación en un solo paso, a temperatura ambiente de fenol y fenilfenol con compuestos carbonílicos fluorados, los monómeros aromáticos fueron empleados como se recibieron y los compuestos carbonílicos fueron purificados mediante destilación. Se empleó ácido trifluorometanosulfónico como catalizador y diclorometano como disolvente. Las muestras fueron sometidas a una funcionalización de los grupos hidroxilo por grupos tert-butilacetato, ácido carboxílico, etc.

Las membranas se elaboraron con 200 mg de polímero disuelto en cloroformo o THF. Los coeficientes de permeabilidad se evaluaron a 2 bar de presión, 35 °C. Para la medición se requirió de 1.15 cm² de membrana y una cámara de 36.5 mL. Los gases He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ de ultra alta pureza se dejaron permear en ese orden.

Resultados

Se obtuvo una nueva serie de polímeros aromáticos de arquitectura semi-escalera con fracciones fluoradas y grupos fenólicos en su cadena. Los grupos hidroxilo fueron funcionalizados (Figura 2).

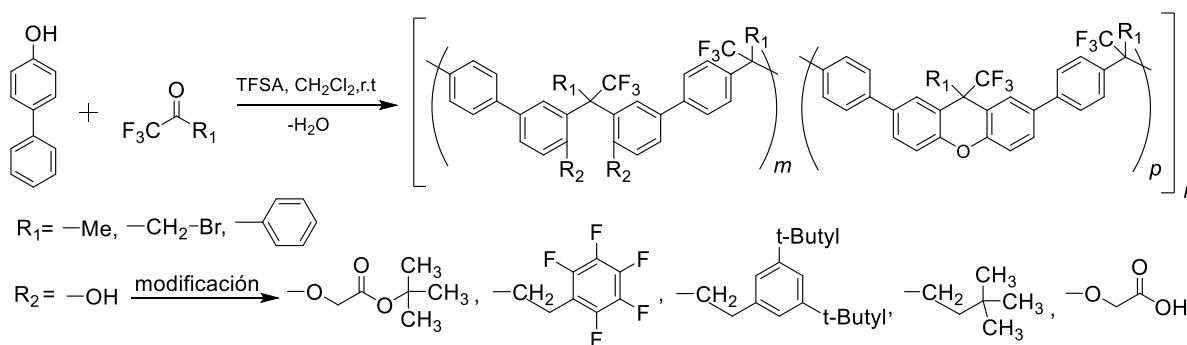
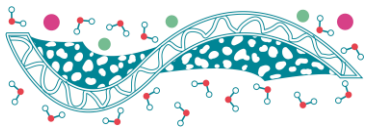


Figura 2. Esquema de reacciones llevadas a cabo con fenil fenol y distintos compuestos carbonílicos en medio superácido.

Su estructura fue elucidada mediante espectroscopias de IR y RMN. Los resultados confirman la arquitectura propuesta y la existencia de isómeros estructurales a lo largo de la cadena, donde también se tienen fragmentos xantenilos 9,9 disustituidos. Finalmente, los experimentos también demostraron la existencia de los grupos de post-funcionalización para cada caso.

Adicionalmente, los polímeros obtenidos son fácilmente solubles en una amplia variedad de disolventes orgánicos comunes como DCM, DMF, NMP, CHCl₃ y THF, además, sus propiedades mecánicas permitieron formar películas para posteriormente determinar su desempeño en separación de gases.



Como referencia para evaluar el desempeño de los polímeros obtenidos, se consideró un polímero de amplio uso comercial (MATRIMID) y otros recientemente descritos en la literatura (SACP-1, SACP-2, Figura 3).

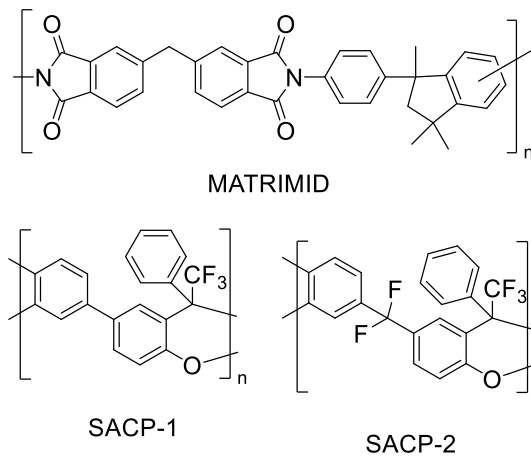


Figura 3. Polímero comercial y polímeros recientemente

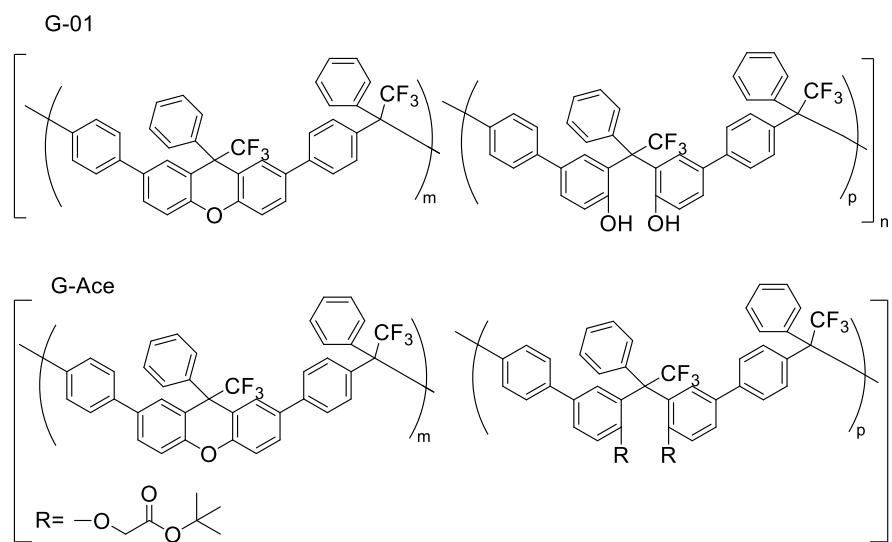
descritos de la serie SACP-X (Zhili C. et al., 2021). MATRIMID (Masha L et al., 2015), y

Además, se enlistan los valores de permeación y selectividad obtenidos para los polímeros enlistados (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de permeación y selectividad para los polímeros comparados.

Polímero	Permeabilidad, P (Barrer)						Selectividad, α		
	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
MATRIMID	-	18	7.68	-	-	0.22	-	34.91	-
SACP-1	80	94	63	13	2.8	2.5	4.7	25	22.5
SACP-2	409	401	361	85	24.7	18.6	3.5	19	14.6
G-01	92.0	100.3	56.9	12.4	2.6	2.2	4.9	25.5	22.2
G-Ace	171.2	215.0	204.2	43.0	11.8	15.1	3.6	13.5	17.3

Donde los polímeros G-01 corresponde al polímero base obtenido de la condensación de fenilfenol con trifluoroacetofenona y, G-Ace a la modificación de los grupos fenólicos con tert-butilacetato (Figura 4).



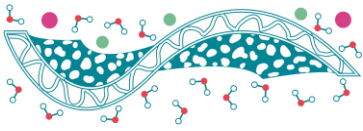


Figura 4. Polímeros sintetizados G-01, siendo el material de partida y G-Ace la modificación con el grupo tert-butilacetato.

Los resultados obtenidos en los experimentos de permeación fueron favorables, ya que las membranas de los polímeros desarrollados en este trabajo mostraron un rendimiento comparable e incluso ligeramente superior en algunos casos para los coeficientes de permeación de gases, siendo en el apartado de selectividad donde se observan mejores resultados, teniendo los valores más altos en casi todos los pares de gases, salvo el par CO_2/CH_4 (Figura 5).

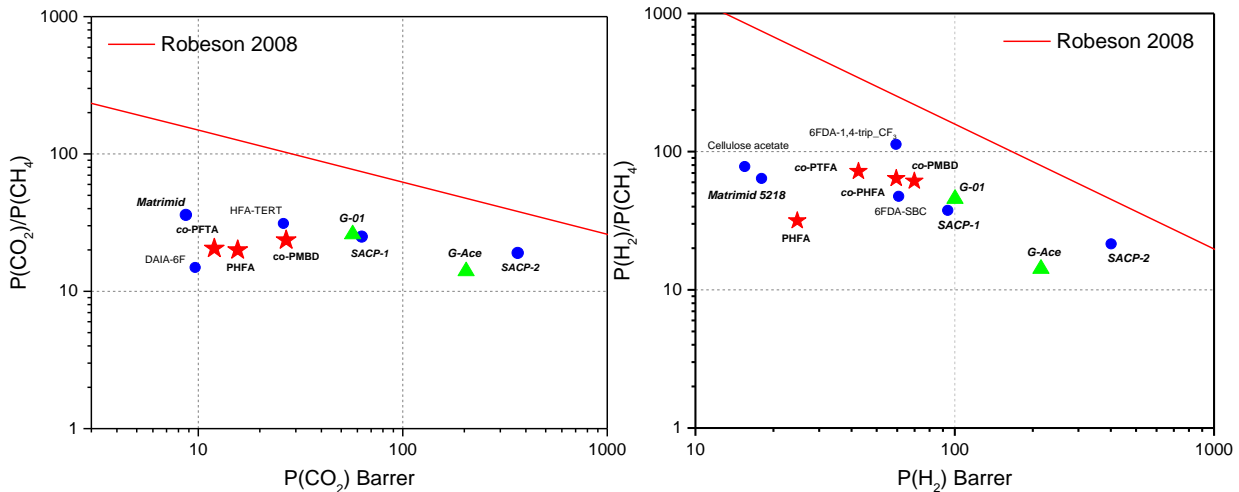


Figura 5. Gráfica de selectividad y permeabilidad para los pares CO_2/CH_4 y H_2/CH_4 .

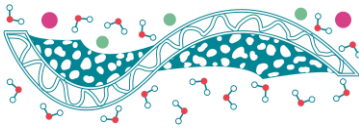
Conclusiones

Los polímeros presentados fueron modificados, caracterizados y evaluados exitosamente en experimentos de separación de gases. En general, los resultados indican un futuro prometedor para esta línea de investigación. De acuerdo con lo observado, estos nuevos polímeros fluorados de arquitectura semi-escalera y su modificación, representan una nueva estrategia en la tecnología de membranas, ya que su rendimiento no solo es comparable, sino incluso superior al de las membranas comerciales actualmente en uso.

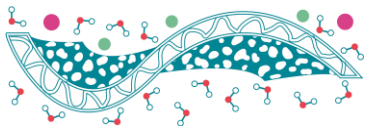
Finalmente, es importante resaltar que estos nuevos polímeros ofrecen una opción accesible, tanto desde el punto de sintético, como en términos de costos, lo que los hace virtualmente viables para aplicaciones a gran escala.

Referencias

- Baker R. (2004). *Membrane Technology and Applications*. England, John Wiley & Sons, Inc.
- Cai, Z., Liu, Y., Wang, C., Xie, W., Jiao, Y., Shan, L., ... & Luo, S. (2022). *Ladder polymers of intrinsic microporosity from superacid-catalyzed Friedel-Crafts polymerization for membrane gas separation*. *Journal of Membrane Science*, 644, 120115.
- Guzman-Gutierrez, M. T., Nieto, D. R., Fomine, S., Morales, S. L., Zolotukhin, M. G., Hernandez, M. C. G., ... & Wilks, E. S. (2011). *Dramatic enhancement of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions*. *Macromolecules*, 44(2), 194-202.
- Loloei, M., Moghadassi, A., Omidkhah, M., & Amooghini, A. E. (2015). *Improved CO₂ separation performance of Matrimid® 5218 membrane by addition of low molecular weight polyethylene glycol*. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 5(5), 530-544.



Olvera, L. I., Rodríguez-Molina, M., Ruiz-Treviño, F. A., Zolotukhin, M. G., Fomine, S., Cárdenas, J., ... & Martínez-Mercado, E. (2017). *A highly soluble, fully aromatic fluorinated 3D nanostructured ladder polymer*. *Macromolecules*, 50(21), 8480-8486.



Synthesis and Characterization of polynorbornenedicarboximide membranes for selective gas separation

B.M. Pescoso Torres^{1*}, J.A. Cruz Morales¹, S. Gutiérrez Flores¹

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

* E-mail: bmpescoso@gmail.com

Keywords: PNDIs; ROMP; selective gas separation.

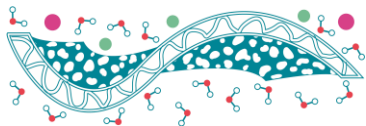
Introduction

Thin films of polymeric membranes have become a fundamental tool in various industrial applications, from water purification to gas separation. Manufactured from a variety of polymers such as polyamides, polysulfones, and polyethylenes, these membranes act as a selective barrier, allowing the passage of certain molecules or ions while retaining others, which makes them indispensable in sectors such as the food, pharmaceutical, chemical, and environmental industries (Hazarika et al., 2024; Karki et al., 2024). Especially in the selective separation of gases, polymeric membranes offer notable advantages over other existing technologies, such as adsorption and distillation. These include lower energy consumption, easy scalability, continuous operation, and simple installation and maintenance. However, despite their benefits, they face limitations such as sensitivity to contamination, thermal degradation, and high initial costs associated with their acquisition and installation, especially in large-scale systems (Valappil, Ghasem, and Al-Marzouqi, 2021). Polymeric membranes based on polynorbornenedicarboximides (PNDIs) exhibit unique properties that set them apart. With high thermal and chemical stability, as well as excellent gas permeability and selectivity, these membranes offer exceptional design flexibility. Their chemical structure can be modified to suit specific application needs, allowing for precise optimization of performance in various separation processes (Cruz-Morales et al., 2016; Vargas et al., 2010). The current study involved the synthesis of a membrane utilizing fluorinated polynorbornenedicarboximide, specifically poly-*N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (*poly-A*), through ring-opening metathesis polymerization (ROMP). Subsequently, the effectiveness of the membranes to selectively separate gases commonly used in industrial processes, including He, H₂, N₂, O₂, CO₂, and CH₄, was evaluated.

Methods

Techniques

¹H-NMR (600 MHz) and ¹³C-NMR (100 MHz) spectra were recorded on a Varian Unity Inova spectrometer, in CDCl₃ at 25°C. TMS was used as internal standards. IR spectra were obtained on a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrophotometer, equipped with a diamond ATR cell. The melting point was determined with the IA 9000 series electrothermal equipment. Decomposition temperature, T_{d10} , was determined using TGA technique, which was performed at a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere with a TA Instruments, New Castle, DE. T_g value was obtained for TMA technique, TA Instruments Q50, New Castle, DE, was used. The thermogravimetric study was carried out in an air atmosphere and a heating rate of 10°C/min. The stress test was carried out in accordance with ASTM D 1708, using an Instron model 1125 equipment, at 25°C, and a strain rate of 10 mm/min. Molecular weight was determined with reference to polystyrene standards on a Waters 2695 Alliance gel permeation chromatography (GPC) at 35°C in tetrahydrofuran using a universal column and a flow rate of 0.5 mL/min. X-ray diffraction (XRD) spectra was obtained in a D-5000 diffractometer. The sample was taken using $K\alpha_{Cu}=1.54 \text{ \AA}$, in an interval of $7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.



Membranes were cast from polymer solution in acetone at room temperature. The density of the polymers was determined in a Techne density gradient column assembled from calcium nitrate solutions at 23°C, while the fraction of free volume (*FFV*) was determined with the Bondi group contribution method (Krevelen, 2009). The permeability coefficients for different pure gases H₂, He, O₂, N₂, CH₄ and CO₂ were determined at 35°C, in a permeation cell with two cavities which are separated by the membrane. Initially, a vacuum pressure was applied in both chambers, then the high-pressure cavity was filled with a pressure of 2 atm and the pressure increases in the low-pressure cavity were recorded over time. The thickness of the membranes used varied in the range of 56 – 70 μm.

Solvents

1,2-dichloromethane, *n*-hexane, toluene, and methanol were received from Tecsiquim. 1,2,4-trichlorobenzene was received from Baker Analyzed. Anhydrous 1,2-dichloroethane was received from Sigma-Aldrich. All solvents were used as received from suppliers.

Reagents

Maleic anhydride, dicyclopentadiene, 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline, hydroquinone, First-Generation Grubbs Catalyst (GI) and Second-Generation Grubbs Catalyst (GII) were purchased from Sigma Aldrich. Acetic anhydride and anhydrous sodium acetate were received from J.T. Baker. Hydrochloric acid was purchased from Tecsiquim. All reagents were used as received from suppliers.

Synthesis of the monomer

The synthesis of the monomer *m-A* was carried out according to **Scheme 1**.

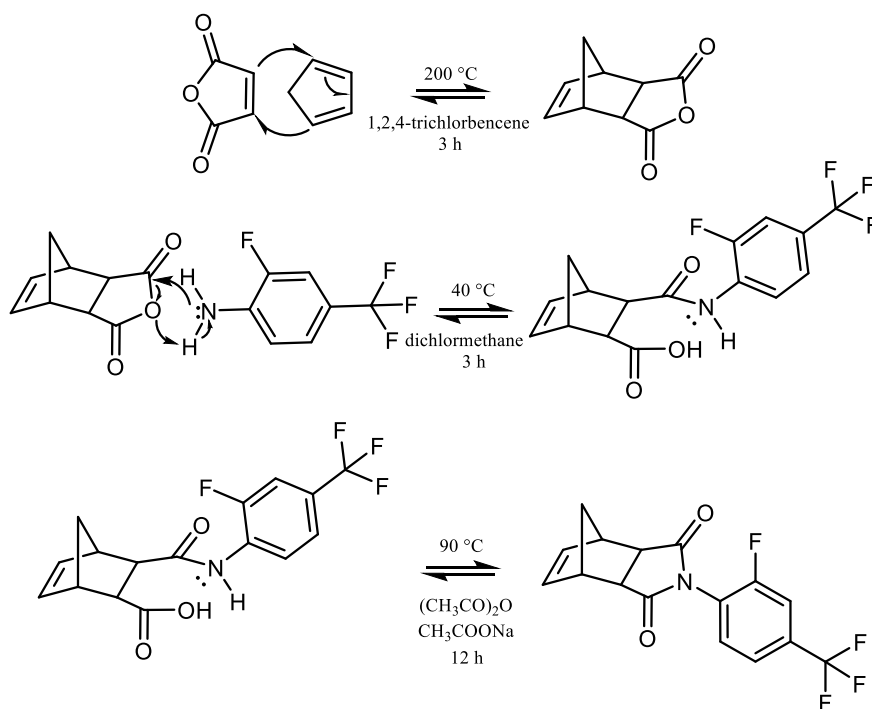
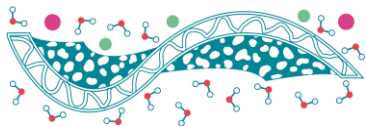
Synthesis and Characterization of NDA

A mixture of *exo*- (67%) and *endo*- (33%) norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was obtained via Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and maleic anhydride, 6.74 g (0.102 mol) of freshly distilled cyclopentadiene was slowly dripped to a solution of 10.00 g (0.102 mol) of maleic anhydride in 30 mL of 1,2,4-trichlorobenzene at 200 °C. The reaction mixture was kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and poured into 100 mL of *n*-hexane, maintaining stirring for 1 h. After this time, it was filtered under vacuum, the filtered solid was purified by recrystallizing it several times from toluene, obtaining the product as white crystals (yield= 95%) and with a melting point in a range of 130-133 °C.

FT-IR: (cm⁻¹) = 3000 (C=C-H str.), 2940 (C-H str.), 2840 (C-H str.), 1854 (C=O), 1767 (C=O), 1228 (C-O str.).

¹H-NMR: δ(ppm) = 6.30 (*endo*) and 3.34 (*exo*) (2H, d), 3.52 (*endo*) and 3.45 (*exo*) (2H, t), 3.61 (*endo*) and 3.01 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.60 (*endo, exo*) (1H, d), 1.60-1.30 (*endo, exo*) (1H, d).

¹³C-NMR: δ(ppm) = 171.63 (*exo*) and 171.40 (*endo*) (C=O), 137.89 (*exo*) and 135.49 (*endo*) (C=C), 52.70 (*endo*), 48.73 (*exo*), 47.04 (*endo*), 46.80 (*exo*), 46.04 (*endo*), 44.04 (*exo*).

Scheme 1. Synthesis of the monomer *m-A*.

Synthesis and Characterization of *m-A*

0.92 g (5.58 mmol) of NDA was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 1.00 g (5.58 mmol) of 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. The reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature, and the solvent is removed under vacuum, obtaining the corresponding amic acid as a fine white powder (yield = 55%). Subsequently, 1.15 g (3.35 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to 90 °C for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from ethanol and dried under vacuum. The monomer product was obtained in the form of white crystals (yield = 86%) and a melting point in a range of 179-180 °C.

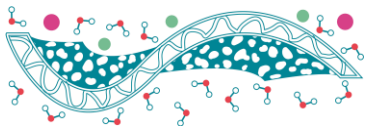
FT-IR: (cm^{-1}) = 3080 (C=C-H ar. str.), 3000 (C=C-H asym. str.), 2880 (C=C-H sym. str.), 1785 (C=O), 1716 (C=O), 1528 (C=C str.), 1393 (C-N).

$^1\text{H-RMN}$: $\delta(\text{ppm})$ = 7.60-7.5 (3H, m), 6.40(exo) y 6.22 (endo) (2H, s), 3.25 (2H, t), 2.78 (2H, s), 1.65-1.50 (2H, m).

$^{13}\text{C-RMN}$: $\delta(\text{ppm})$ = 175.64, 175.32, 158.40, 155.86, 137.89, 134.64, 133.29, 133.22, 132.95, 132.88, 126.85, 124.14, 123.17, 123.03, 121.69, 121.42, 121.40, 118.68, 114.52, 114.29, 77.32, 77.00, 76.69, 48.28, 45.80, 45.46, 42.94.

Polymer synthesis

The synthesis of polymer *poly-A* was carried out via ROMP, using GI and GII as catalysts (Scheme 2). The polymerization is carried out in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere at 55 °C. Polymerizations were inhibited by adding a few drops of HCl and it was precipitated in a methanol, then, it was dried in a vacuum oven at 40 °C. Monomer (0.5 g, 1.54 mmol) and catalyst (0.0013 g, 0.00154 mmol) were stirred in 2.2 mL of 1,2-dichloroethane for 2h (GII) and 4h (GI). The obtained polymers (yield = 97 %) were soluble in acetone, tetrahydrofuran, chloroform, and dichloroethane.



polymer obtained. **Figure 1** shows the $^1\text{H-NMR}$ spectra obtained for the monomer *m-A* and the polymer *poly-A*.

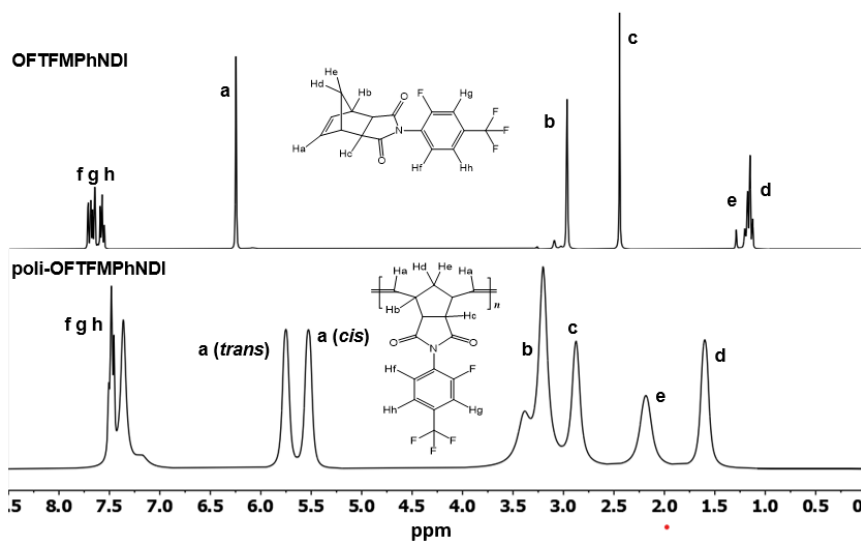


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of monomer *m-A* and polymer *poly-A*.

On the other hand, for the same polymer, the signals corresponding to the vinyl protons determine the *cis/trans* ratio depending on the catalyst used in the polymerization. The *cis/trans* content is governed by steric factors, bulkier binders in the catalyst will generate greater steric impediment, so the tendency will be for the new alkylidene metal formed to have a *trans* spatial arrangement between the catalyst binder and the bulky hanging group of the monomeric species that is coordinated, as monomer units are incorporated, this trend will continue to result in polymers with the highest *cis* percentage among the bulky hanging groups that make up the main polymer chain. Considering this, polymers synthesized with the GII catalyst, which has a bulky NHC binder, have a higher *cis* content than those synthesized with the first-generation Grubbs catalyst. **Figure 2** shows the $^1\text{H-NMR}$ spectra obtained for the *poly-A* synthesized with the GI and GII catalysts, similar results have been reported by other authors. (Cruz-Morales et al., 2016)

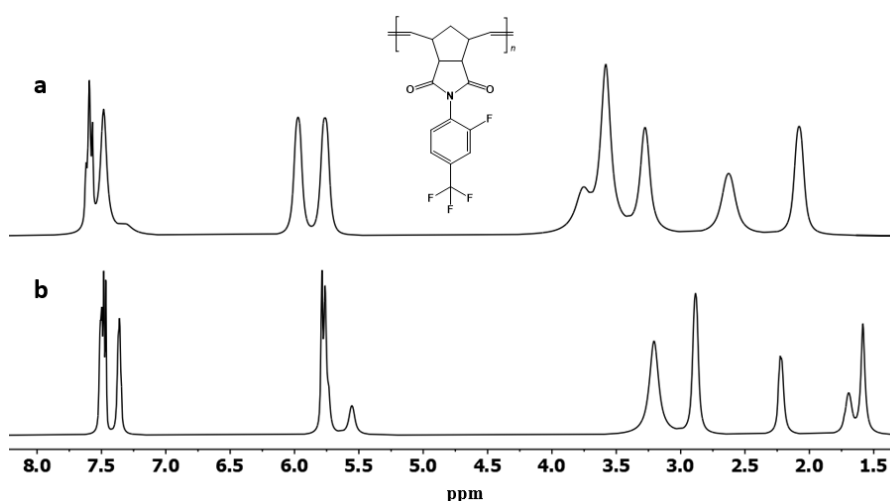
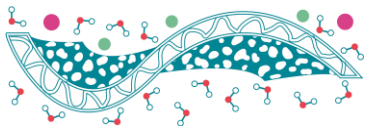


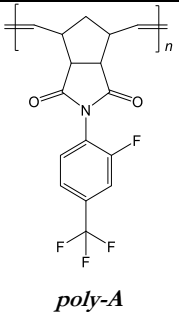
Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the polymer *poly-A* synthesized with GI (a) and GII (b).

Table 2 shows the physical properties obtained for the synthesized polymers. The values of the T_g determined by the TMA technique (**Figure 3**) were 214 °C (GI) and 219 °C (GII), which is very favourable, the more this value is distanced from the temperature at which this membrane must operate, the longer the processes of relaxation and accommodation of the polymeric chains will be delayed, which cause a decrease in the free



volume, therefore, a decrease in permeability. The evaluation of the thermal stability of the synthesized polymers shows great thermal stability [$T_{d10} = 408\text{ }^{\circ}\text{C}$ (GI) and $416\text{ }^{\circ}\text{C}$ (GII)], an essential result for possible industrial applications. Mechanical properties were determined by stress-strain test. Obtaining a maximum stress value of 72 MPa (GI), 61 MPa (GII) and elastic modulus of 2144 MPa (GI), 2177 MPa (GII). These results show that this polymer has a high resistance to deformation, being suitable for the application that is intended to give it, because, in these processes, the membranes are generally subjected to high pressures.

Table 2. Physical properties of polymer *poly-A*.

Polymer	Cat.	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{d10} ($^{\circ}\text{C}$)	σ (MPa)	E (MPa)	ρ (g/mL)	FFV	d_{spacing} (\AA)
 <i>poly-A</i>	GI	214	408	72	2144	1.3770	0.2154	5.29
	GII	219	416	61	2177	1.3757	0.2163	4.95

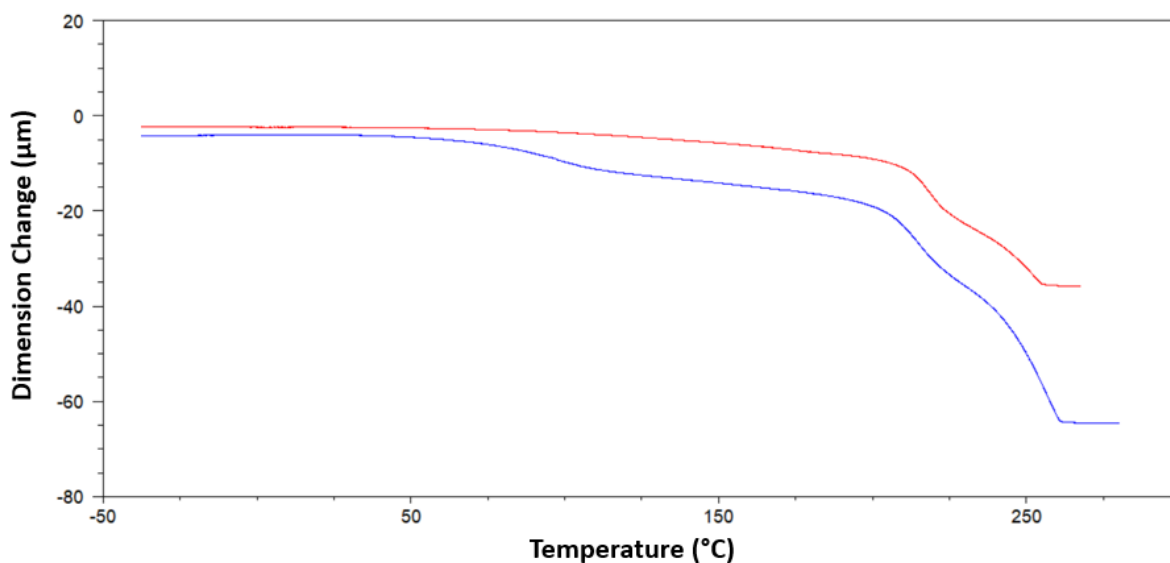


Figure 3. TMA curves for the polymer *poly-A* synthesized with GI (blue) and GII (red).

X-ray diffraction analysis shows representative diffraction patterns of amorphous materials, with a maximum intensity at 18 degrees of the 2θ axis (Figure 4), from which the most probable intersegmental distance between polymer chains ($d_{\text{spacing}} \approx 5\text{ \AA}$) were estimated using Bragg's law. This morphological characteristic is essential for optimal gas permeation because crystalline regions act as a barrier and prevent gases from diffusing through them.

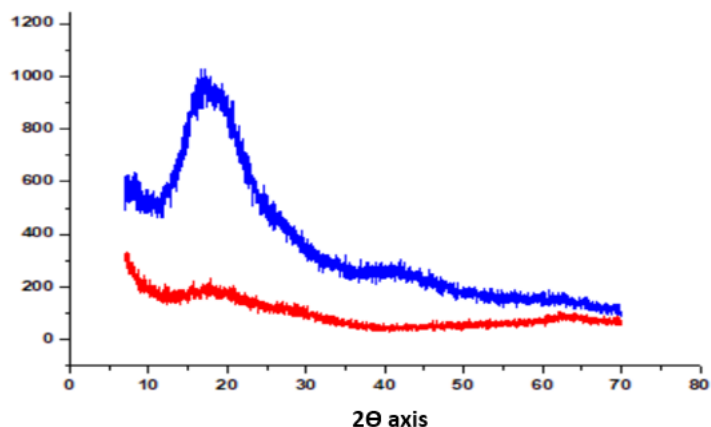
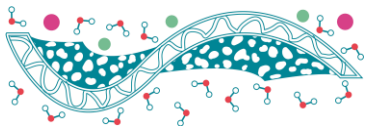
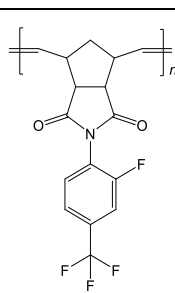


Figure 4. X-ray diffraction of the polymer *poly-A* synthesized with GI (blue) and GII (red).

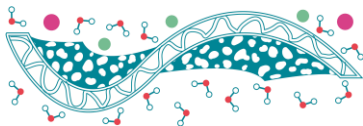
Gas Transport Properties

The gas transport properties were determined using the time lag method. Table 3 shows membranes permeability coefficients obtained in this study for the gases He, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂. Measurements were made at a temperature of 35 °C and a pressure of 2 atm.

Table 3. Gas transport properties for the polymer *poly-A*.

Polymer	Cat.	<i>P</i> (Barrers)					
		He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
 <i>poly-A</i>	GI	44.07	40.48	6.33	1.57	1.61	32.72
	GII	52.84	45.00	7.20	1.78	1.75	35.07

The permeability coefficients show the following trend $P(\text{He}) > P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$. The kinetic diameters for the gases studied are: He (2.60 Å), H₂ (2.89 Å), CO₂ (3.30 Å), O₂ (3.46 Å), N₂ (3.64 Å) and CH₄ (3.80 Å) (Sazali et al., 2020; Yáñez et al., 2021). As we can see, permeability decreases when the kinetic diameter of the molecule increases, this behavior is very common for dense polymer membranes, where the diffusive coefficient governs permeability. Lighter gases such as He and H₂ permeate faster than larger gases such as CH₄. For CO₂, an anomalous behavior can be observed in the permeability coefficient, which is quite high taking into account the kinetic diameter of this gas, this is due to the fact that the pair of electrons present and their quadrupole moment favor electronic interactions with the polymer chain, so the apparent solubility coefficients, for this gas, they are much higher than the values shown by other gases with

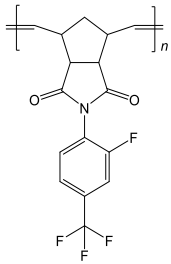


a larger kinetic diameter and favouring the permeability of this gas through the membrane (Contreras et al., 2002).

The permeability coefficients of the *poly-A* polymer synthesized with GII as a catalyst are higher than the permeability coefficients for the same polymer using GI as a catalyst, which can be attributed to the geometric arrangement of each polymer. The GI-synthesized polymer has a higher *trans* percentage in the main structure, so the bulky hanging groups are more distributed on both sides of the polymer chain, causing them to be better accommodated and packaged more efficiently.

Another important parameter for evaluating the functionality of a membrane is the selectivity for a pair of gases, which is ideally defined as the ratio of the permeabilities of the gases separately. **Table 4** shows the ideal membrane permselectivity values obtained in this study for different gas mixtures of commercial interest. The highest selectivity value was obtained for the He/CH₄ mixture, while the lowest value was obtained for the H₂/CO₂ mixture.

Table 4. Ideal permselectivity values for various gas mixtures.

Polymer	Cat.	$\alpha(O_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/CH_4)$	$\alpha(H_2/CH_4)$	$\alpha(H_2/CO_2)$	$\alpha(H_2/N_2)$	$\alpha(He/CH_4)$	$\alpha(He/N_2)$
 <i>poly-A</i>	GI	4.02	20.31	25.14	1.24	25.78	27.37	28.07
	GII	4.01	20.00	25.71	1.29	25.28	30.19	29.68

In general, the permselectivity coefficient of a pair of gases increases as the permeability decreases, so it is necessary to reach a compromise between both properties to obtain a suitable membrane for the selective separation of gases. One of the quickest and easiest ways to evaluate a material for gas separation is by taking into account the considerations made by Lloyd M. Robeson in 1991, (Robeson, 1991) who based on the permeability data reported in previous work for a wide variety of membranes, made an adjustment of the equation $P_i = k\alpha_{ij}^n$ (where k and n are adjustment parameters, P_i the permeability of gas i and α_{ij} the selectivity of gas i versus gas j). In this way, and on a logarithmic scale, lines were obtained for different pairs of gases that are defined as Robeson's upper limits, these limits were updated in 2008, (Robeson, 2008) to include new materials that had been prepared since 1991. Figures 5-11 show the closeness of the values obtained for the polymers to the Robeson limit for the separation of the different gas mixtures analyzed. For comparison, the values of different commercially available membranes, are included. (Iulianelli and Drioli, 2020; Yáñez et al., 2021)

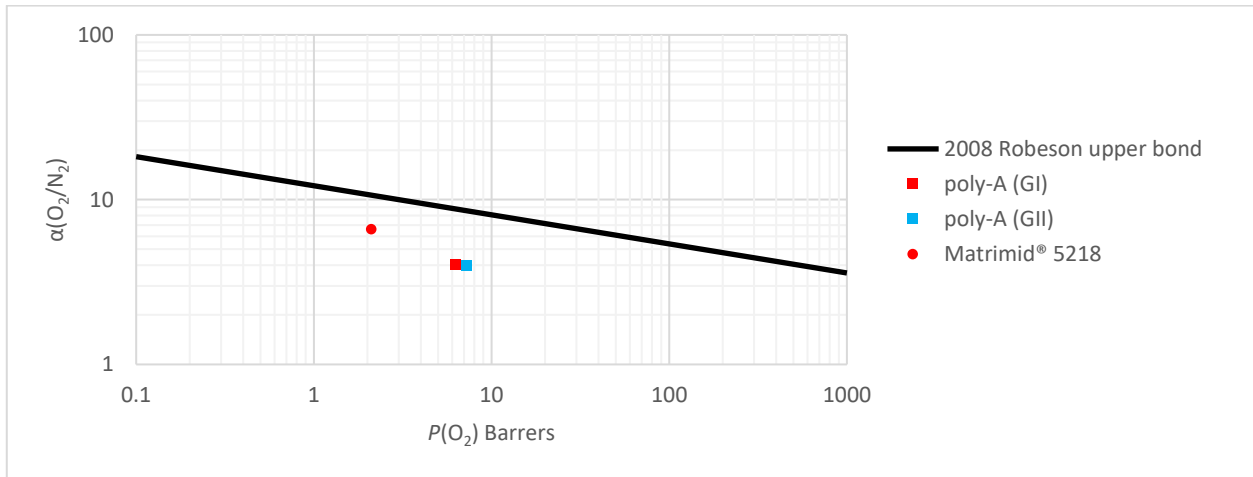
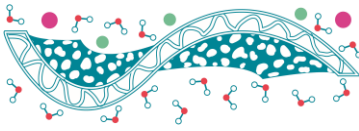


Figure 5.

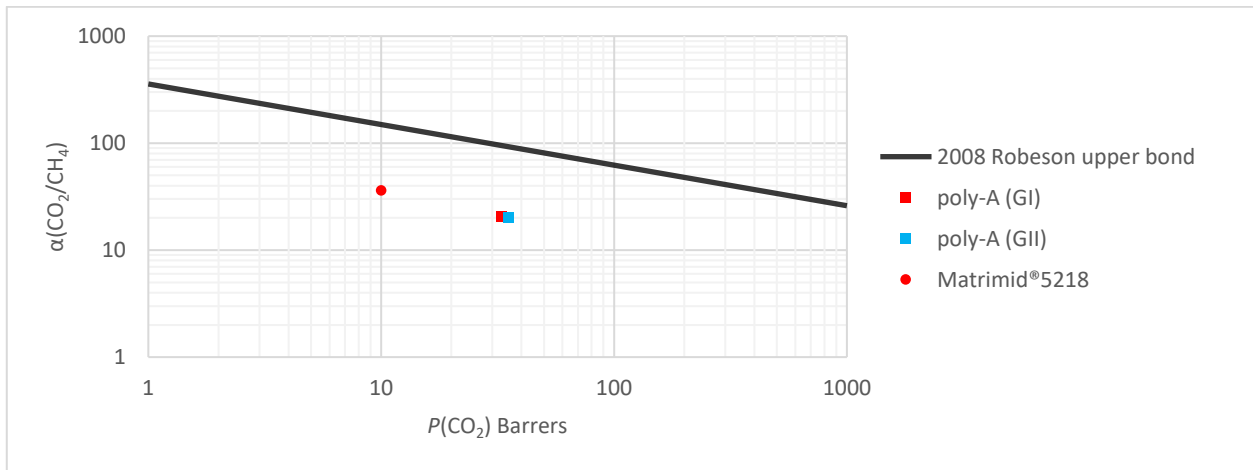


Figure 6.

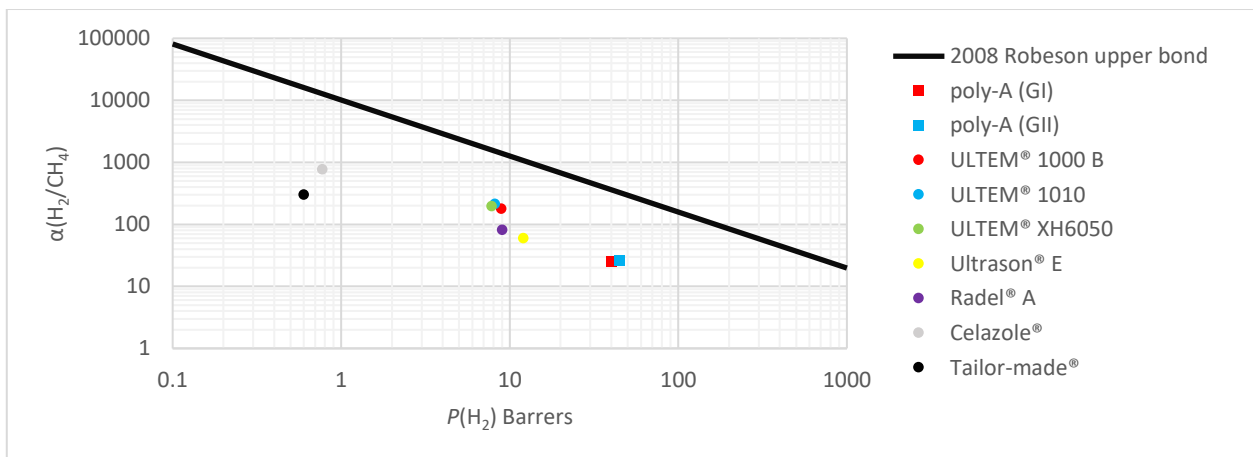


Figure 7.

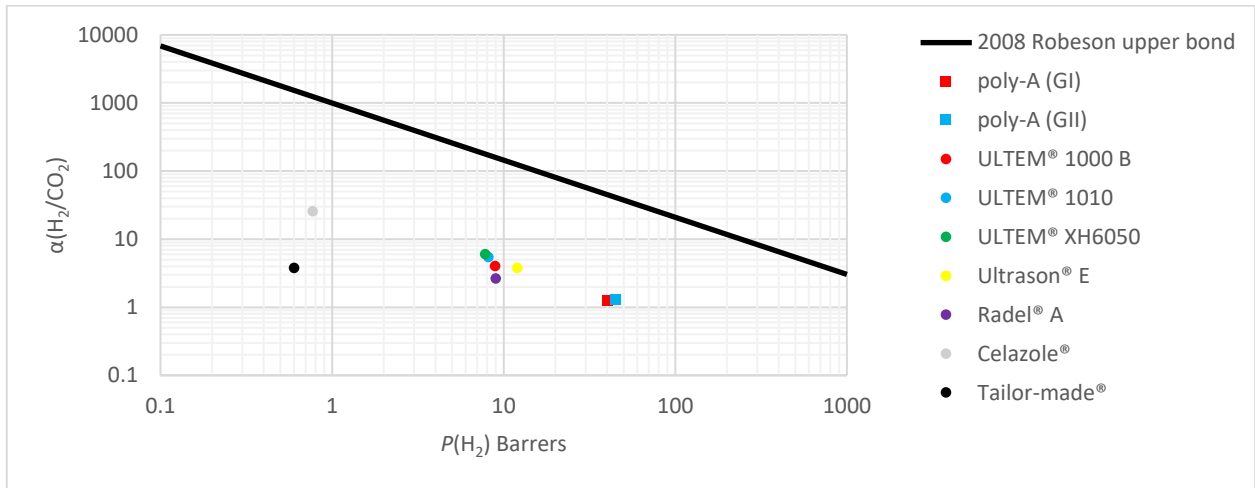
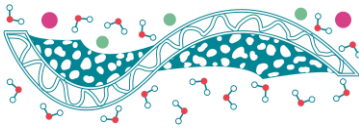


Figure 8.

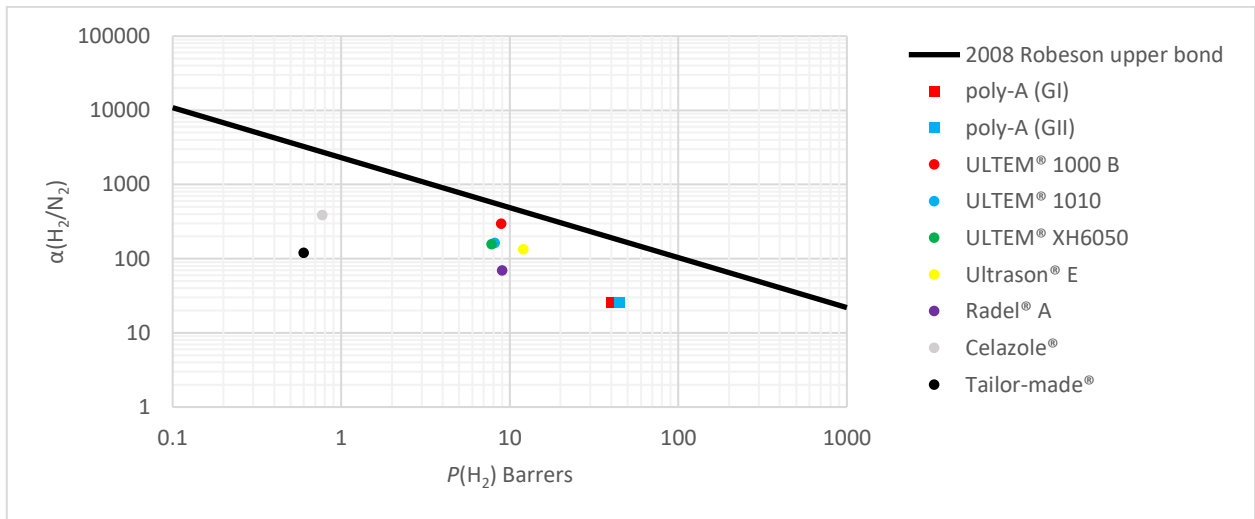


Figure 9.

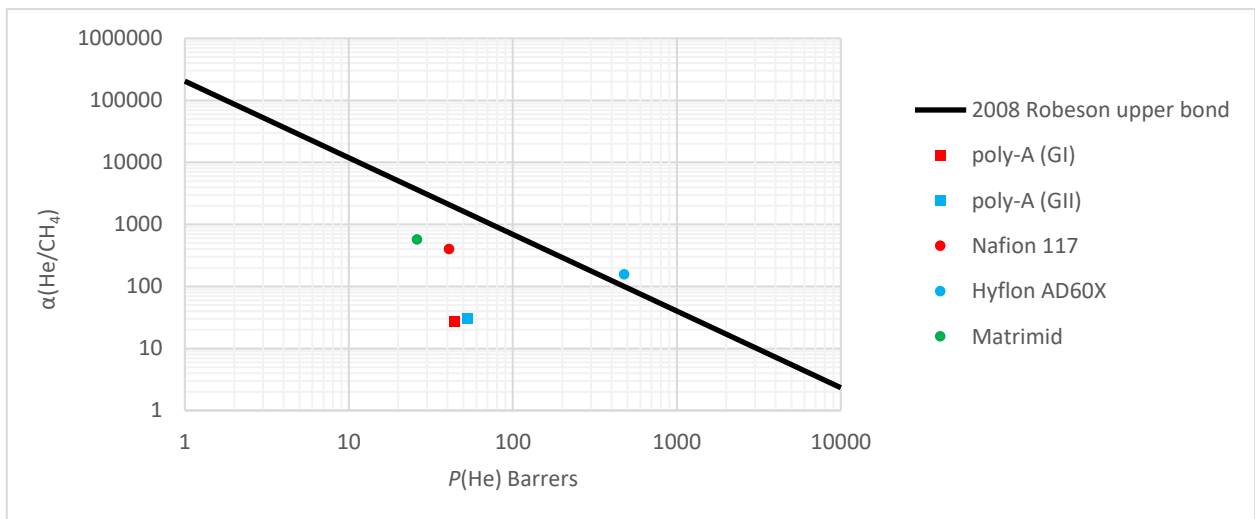


Figure 10.

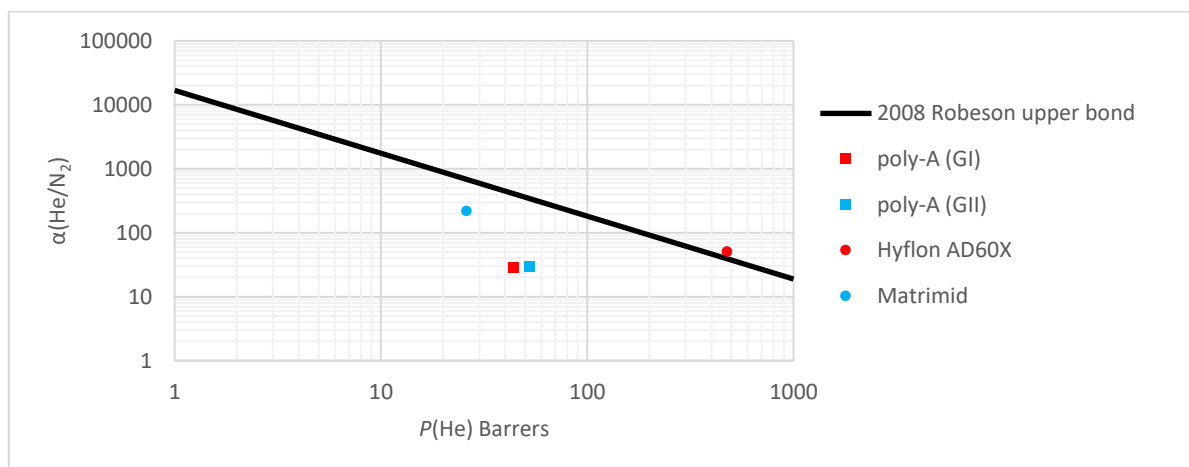
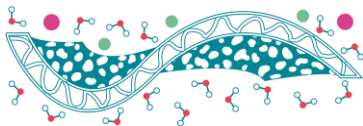


Figure 11.

Evaluating the behavior of the synthesized materials, for the separation of the different gas mixtures, it can be observed that the membranes obtained show the most significant results for the separation of the CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/CO_2 , and H_2/N_2 mixtures where it is at a similar distance, and in some cases closer to the upper Robeson limit than several of the commercially available membranes. Among the tentative areas in which these materials could be used are the removal of CO_2 from natural gas, also for the production of hydrogen from industrial waste gases generated by the ammonia industry, the steelmaking process, and the production of methanol.

Conclusions

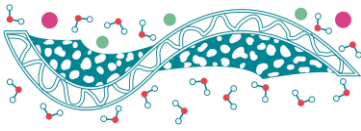
The membranes obtained show good thermo-mechanical stability, with T_g values above $200\text{ }^\circ\text{C}$ and T_{d10} above $400\text{ }^\circ\text{C}$. Maximum stress values above 60 MPa and elastic modulus greater than 2000 MPa were obtained. The study of the gas transport properties showed that the permeability coefficients have the tendency $P(\text{He}) > P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$, where He was the gas with the highest permeability values while CH_4 was the gas that permeated the least.

Acknowledgments

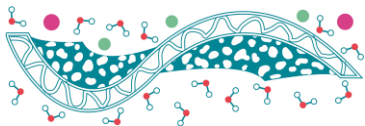
My thanks to: Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, Dr. Daniel Zárate Saldaña, Dr. Joel Vargas Ortega, Dr. Emilio Bucio Carrillo, M.C. María Isabel Loría Bastarrachea, M.C. Eliezer Hernández Mecinas, and Q. Miguel Ángel Canseco Martínez for their collaboration in this research. CONAHCYT for the generous support granted through the master's scholarship with registration number 1184226. Financial support is greatly appreciated from the project PAPIIT-UNAM IN217023.

References

- Contreras, A.P., Tlenkopatchev, M.A., del Mar López-González, M., Riande, E., 2002. Synthesis and Gas Transport Properties of New High Glass Transition Temperature Ring-Opened Polynorbornenes. *Macromolecules* 35, 4677–4684. <https://doi.org/10.1021/ma011959p>
- Cruz-Morales, J.A., Vargas, J., Santiago, A.A., Vásquez-García, S.R., Tlenkopatchev, M.A., Lys, T. de, López-González, M., 2016. Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties. *High Perform. Polym.* 28, 1246–1262. <https://doi.org/10.1177/0954008315624954>



- Hazarika, G., Jadhav, S.V., Ingole, P.G., 2024. Exploring the potential of polymeric membranes in cutting-edge chemical and biomedical applications: A review. *Mater. Today Commun.* 39, 109022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109022>
- Iulianelli, A., Drioli, E., 2020. Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications. *Fuel Process. Technol.* 206, 106464. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106464>
- Karki, S., Hazarika, G., Yadav, D., Ingole, P.G., 2024. Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives. *Desalination* 573, 117200. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117200>
- Krevelen, L. van, 2009. Introduction of the Present Author, in: Krevelen, D.W.V., Nijenhuis, K.T. (Eds.), *Properties of Polymers (Fourth Edition)*. Elsevier, Amsterdam, pp. xiii–xiv. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00033-9>
- Robeson, L.M., 2008. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* 320, 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>
- Robeson, L.M., 1991. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* 62, 165–185. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J)
- Sazali, N., Mohamed, M.A., Salleh, W.N.W., 2020. Membranes for hydrogen separation: a significant review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 107, 1859–1881. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05141-z>
- Valappil, R.S.K., Ghasem, N., Al-Marzouqi, M., 2021. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* 98, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030>
- Vargas, J., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., López-González, M., Riande, E., 2010. Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *J. Membr. Sci.* 361, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.007>
- Yáñez, M., Ortiz, A., Gorri, D., Ortiz, I., 2021. Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. *Int. J. Hydrog. Energy* 46, 17507–17521. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.026>



Síntesis y caracterización de la 3,3'-diamino-9,9'-spirobi[fluoreno]-2,2'-diol y su uso como monómero para la obtención de polibenzoxazoles por reordenamiento térmico.

C. Carreón González¹, M. Rojas-Rodríguez¹, C. Aguilar Lugo¹, L. Alexandrova¹

¹ Instituto de investigaciones en materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria 04510, CDMX México.

* E-mail: criscarregq07@gmail.com

Palabras clave: Polibenzoxazoles; reordenamiento térmico; separación de gases; membrana

Introducción

La tecnología de separación de gases mediante membranas poliméricas es una operación unitaria importante que surge como una alternativa para reemplazar o combinar con técnicas en la separación de gases convencionales, (Rico-Martínez, S. 2016) ya que tienen como ventaja que son procesos rentables, eficientes y con un menor costo energético (Stern, S. A. 1994).

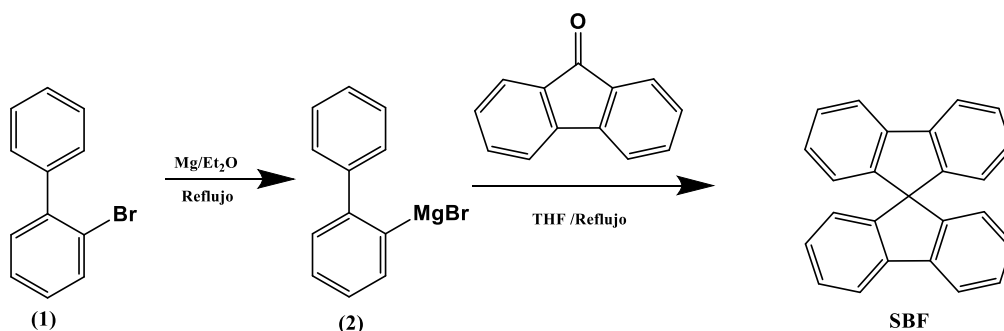
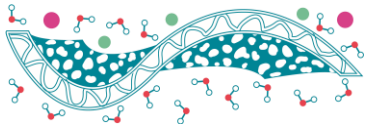
Se ha demostrado que las poliimidas que contienen grupos hidroxilo en posición *orto* a la amina, son susceptibles a sufrir un reordenamiento térmico a polibenzoxazoles (TR-PBO). Los TR-PBO resultantes presentan una excelente estabilidad térmica y química similar a los PBO obtenidos por síntesis directa (Shuangjiang Luo 2016). Sin embargo, los (TR-PBO) reordenados térmicamente exhiben un aumento significativo en la permeabilidad de gases, debido a que durante el proceso de reordenamiento térmico se forman estructuras tipo reloj de arena que permiten ese aumento de permeabilidad sin un detrimento significativo de selectividad- Por ejemplo, la PBO de 6FDA-bisAPAF muestra una permeabilidad al CO₂ de 1600 Barrer. (Xiaohua Ma, 2014)

El método TR también ha tenido éxito al aplicarse a una gran variedad de otros precursores de polímeros, como polieterimidias y polibencimidazoles, sin embargo, el desarrollo de una mayor variedad de PBO generados por TR se ha restringido debido a la poca disponibilidad comercial de monómeros, en especial dihidroxidiaminas. (Xiaohua Ma, 2014)

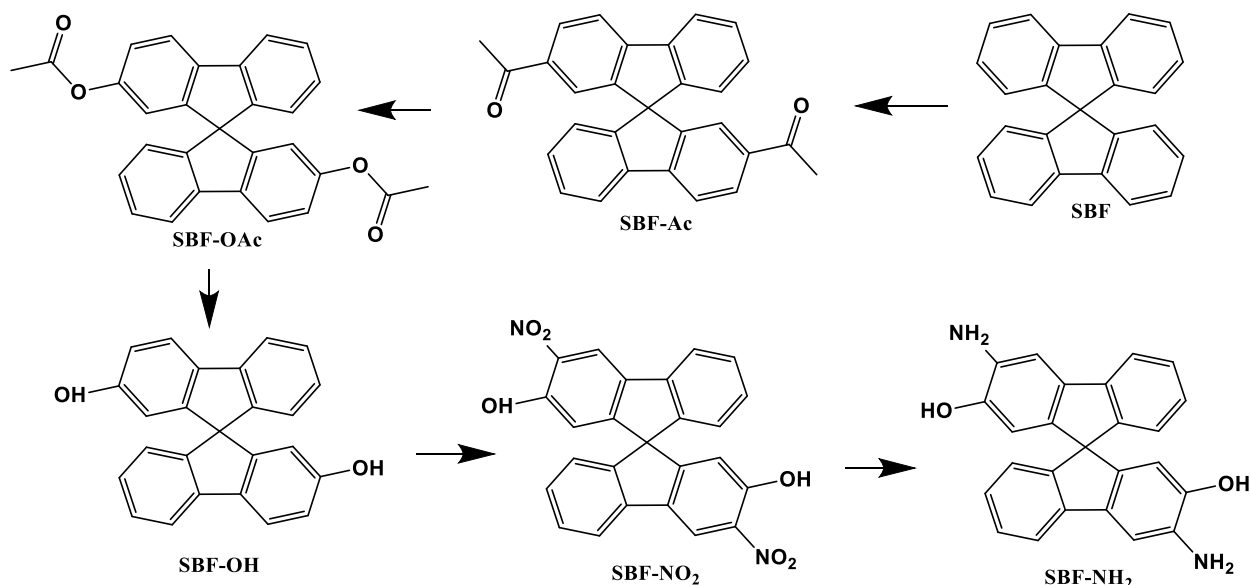
En este trabajo se busca la obtención de una *orto*-dihidroxidiamina (3,3'-diamino-9,9'- espirobi[fluoreno]-2,2'-diol), la cual será caracterizada por ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, TGA, DSC y Masas, con este monómero se sintetizarán *o*-hidroxipoliimidas, mediante policondensación de un solo paso usando sulfolano como disolvente. Se espera que las *o*-hidroxipoliimidas resultantes sea susceptibles a reordenarse a TR-PBOs.

Métodos

Los Esquemas 1 y 2 muestran la ruta sintética del monómero. En un sistema inerte se realiza una reacción de Grignard con bromo-bifenilo y con fluorenona, mostrado en el *esquema de reacción 1* para obtener el producto 9,9'espirobifluoreno **SBF**. En el *esquema de reacción 2* se presenta el proceso general para la síntesis del 3,3'-diamino-9,9'-spirobi[fluoreno]-2,2'-diol, donde se realizan diversas reacciones como la de Friedel Crafts para pasar de **SBF** al **SBF-Ac**. Secuenciando por diferentes reacciones hasta la reducción la cual produce la diamina **SBF-NH₂** la cual será el monómero para la obtención de *o*-hidroxipoliimidas por policondensación en una sola etapa.



Esquema de reacción 1 - Síntesis de espirobifluoreno (SBF)

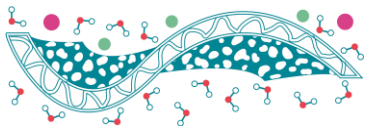


Esquema de reacción. 2- Síntesis del 3,3'-diamino-9,9'-spirobifluoreno-2,2'-diol

Resultados

Se obtuvo el SBF puro con 30% de rendimiento, el compuesto es un polvo blanco brillante de partícula muy pequeña. El espectro de RMN ¹H se muestra en la Figura 1.

El rendimiento es relativamente bajo debido probablemente a humedad presente en algunos de los reactivos, sin embargo, el producto que se obtuvo tiene alta pureza.



El compuesto SBF-OH se logró obtener con un rendimiento 87%, se obtuvo un precipitado color blanco/beige, la RMN ^1H de este producto se muestra en la Figura 3.

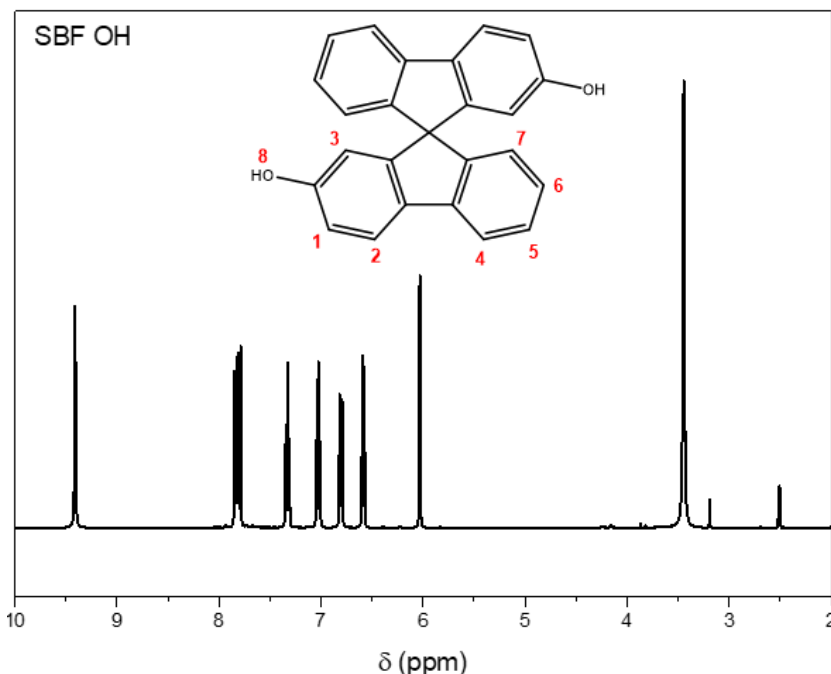


Figura 3. Espectro de RMN-H del SBF-OH

Conclusiones

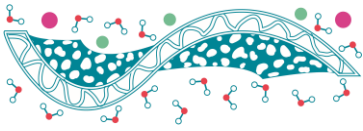
Se obtuvieron los compuestos SBF, SBF-Ac, y SBF-OH puros, sin embargo, se espera optimizar la síntesis del SBF para obtener mayor rendimiento y se espera lograr la síntesis del SBF-NH₂ en el futuro, con las habilidades obtenidas en el laboratorio. Este trabajo es importante para desarrollar nuevos materiales que ofrezcan membranas que separen gases de manera eficiente.

Agradecimientos

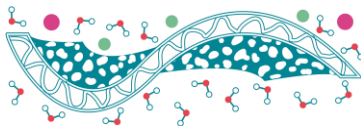
Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT IG100323 y CONACyT CF-2023-G-220. Se le agradece al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde y a la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales, por los análisis realizados.

Referencias

- Luo, S., Liu, J., Lin, H., Kazanowska, B. A., Hunckler, M. D., Roeder, R. K., & Guo, R. (2016). Preparation and gas transport properties of triptycene-containing polybenzoxazole (PBO)-based polymers derived from thermal rearrangement (TR) and thermal cyclodehydration (TC) processes. *Journal of materials chemistry A*, 4(43), 17050-17062.
- Rico-Martínez, S., Rojas-Rodríguez, M., Esteban, N., Matesanz-Niño, L., Juan y Seva, M., Alexandrova, L., ... & Aguilar-Lugo, C. (2024). Fluorinated Biphenyl Aromatic Polyimides for Gas Separation Applications: Real Gas Mixture Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Stern, S. A. (1994). Polymers for gas separations: the next decade. *Journal of Membrane Science*, 94(1), 1-65.



Ma, X., Salinas, O., Litwiller, E., & Pinnau, I. (2014). Pristine and thermally-rearranged gas separation membranes from novel o-hydroxyl-functionalized spirobifluorene-based polyimides. *Polymer Chemistry*, 5(24), 6914-6922.



Síntesis y caracterización de Polibencimidazoles (PBI) con microporosidad intrínseca a partir de la tetraamina, 3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indano]-5,5',6,6'-tetraamina, SBI-TA.

G. Celis-Cruz¹, C. Aguilar-Lugo¹, L. Alexandrova¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria 04510, CDMX, México.

* E-mail: griscelisq@gmail.com

Palabras clave: Polibenzimidazoles; tetraamina; microporosidad intrínseca; reactivo de Eaton.

Introducción

Los polibencimidazoles (PBIs) son materiales prometedores para ser usados en procesos de separación de gases en condiciones de alta presión y temperatura. Son polímeros heterocíclicos lineales que se obtienen por la policondensación de una tetraamina con un diácido aromático (Galizia, 2017).

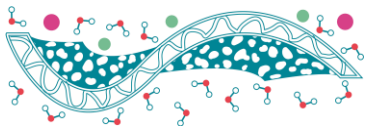
Los PBIs pertenecen a la clase de polímeros de alto rendimiento con excelente estabilidad térmica y mecánica, baja inflamabilidad, resistencia a la radiación de alta energía y estabilidad química ante ácidos y bases. Estas características los hace ideales para su aplicación en separación de gases, sin embargo, los PBIs presentan bajas permeabilidades debido al alto empaquetamiento de sus cadenas. Por otro lado, los polímeros con microporosidad intrínseca (PIM) son materiales con alta rigidez y estabilidad dimensional para muchas aplicaciones de separación, incluida la separación de gases, procesos de nanofiltración que requieren alta permeabilidad y selectividad (McKeown, 2020).

El presente trabajo propone la obtención de PBIs con microporosidad intrínseca para de esta manera combinar las excelentes propiedades termomecánicas de los PBIs con los altos volúmenes de permeación de los PIMs, a través del diseño y síntesis de una tetraamina (monómero) con centro espiro (3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1' espirobi[indano]-5,5',6,6'-tetraamina).

Métodos

Síntesis de monómero de tetraamina 3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1' espirobi[indano]-5,5',6,6'-tetraamina, mediante 4 reacciones consecutivas como se muestra en la Figura 1. Posteriormente se lleva a cabo la policondensación con reactivo de Eaton y un diácido comercial, obteniendo el polibencimidazol Figura 2.

El intermediario A (3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indano]-6,6'-diol) se obtuvo a partir de la condensación y ciclación del Bisfenol en medio ácido. El compuesto se nitro usando HNO₃ al 65% para obtener el (3,3,3',3'-tetramethyl-6,6'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indene]-5,5'-diol) (B). El compuesto B es sometido a un reordenamiento de Smiles para intercambiar los grupos OH por aminas y así obtener el (3,3,3',3'-tetramethyl-5,5'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indene]-6,6'-diamine) (C). Finalmente, la tetraamina D se obtiene por una reducción catalítica de C usando Pd/C.



Resultados

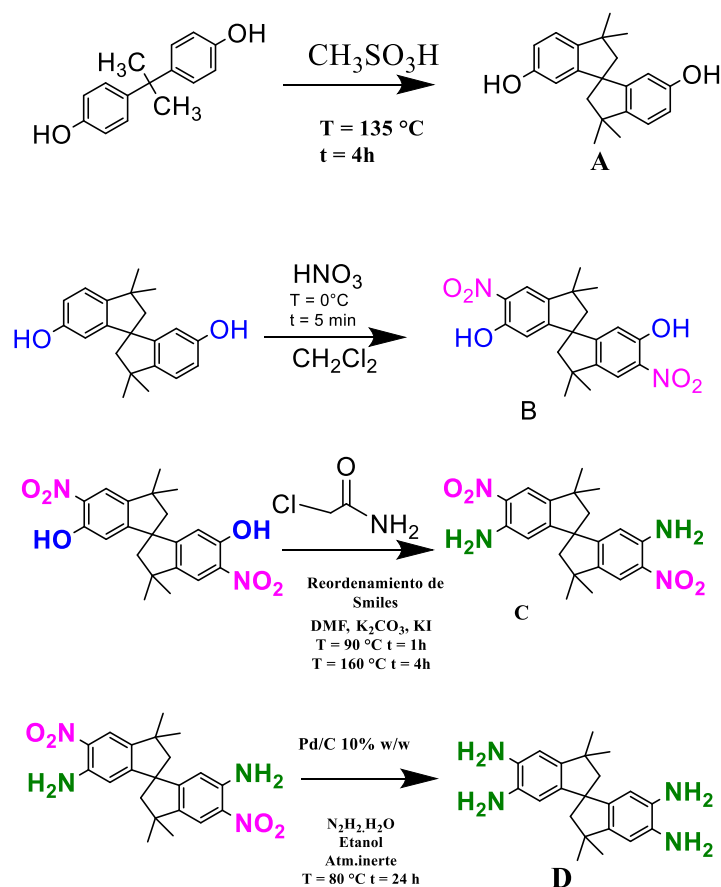


Figura 2. Obtención de 3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1' espiro[indeno]-5,5',6,6'-tetraamina, a partir de 4 reacciones consecutivas.

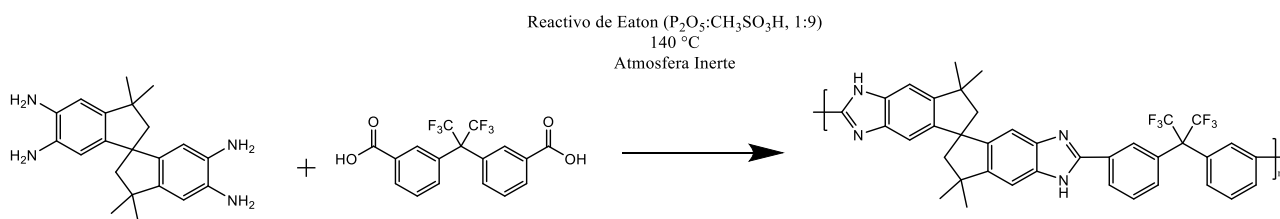


Figura 2. Obtención de polibenzimidazol a partir de 3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1' espiro[indeno]-5,5',6,6'-tetraamina.

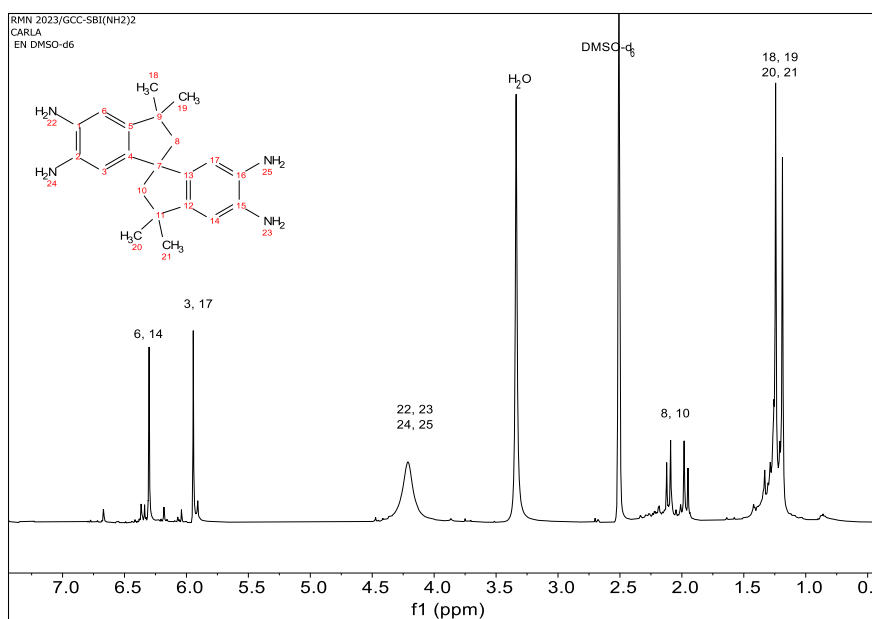
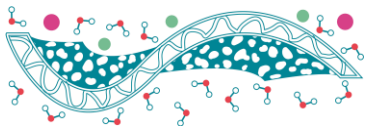


Figura 3. Espectro de RMN-1H correspondiente a intermediario D.

Se logró sintetizar la tetraamina (3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indene]-5,5',6,6'-tetraamina), con un buen rendimiento y pureza. De acuerdo con el espectro de RMN-1H mostrado en la Figura 3, se observan las señales características correspondientes a los grupos amino alrededor de 4.25 ppm. Los rendimientos se muestran en la tabla 1, se continúa trabajando para aumentar rendimientos de los intermediarios y realizar la posterior condensación con reactivo de Eaton, para obtener el polibencimidazol.

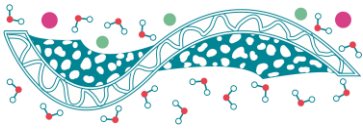
Tabla 1. Rendimientos de intermediarios para obtener 3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indene]-5,5',6,6'-tetraamina

Compuesto	Rendimiento
3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indano]-6,6'-diol	49%
3,3,3',3'-tetrametil-6,6'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indene]-5,5'-diol	22%
3,3,3',3'-tetrametil-5,5'-dinitro-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indene]-6,6'-diamina	45%
3,3,3',3'-tetrametil-2,2',3,3'-tetrahidro-1,1'-spirobi[indene]-5,5',6,6'-tetraamina	80%

Conclusiones

Los intermediarios obtenidos hasta el momento se han caracterizado por ^1H -RMN, se continúa trabajando en purificación y mejora de procedimiento para aumentar el rendimiento de los intermediarios. Siguiendo esta ruta de trabajo se pretende completar la síntesis que llevara a la obtención del polibencimidazol con microporosidad intrínseca.

Agradecimientos



Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT IG100323 y CONACyT CF-2023-G-220. Se le agradece al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde y a la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales, por los análisis realizados

Referencias

- Galizia, Michele, Won Seok Chi, Zachary P. Smith, Timothy C. Merkel, Richard W. Baker, and Benny D. Freeman. 2017. "50th Anniversary Perspective : Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities." *Macromolecules* 50 (20): 7809–43. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01718>.
- McKeown, Neil B. 2020. "Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs)." *Polymer* 202 (August):122736. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122736>.

